

ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД УРО РАН – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ПЕРМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Кузнецова Юлия Леонидовна

**РЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ТЕЧЕНИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ С УЧЕТОМ
СДВИГОВОГО РАССЛОЕНИЯ ПОТОКА**

01.02.05 - Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.т.н. О.И. Скульский

Пермь – 2019

Оглавление

Введение	4
1 Реологические свойства полимерных жидкостей и модели, используемые для их описания	14
1.1 Свойства растворов и расплавов полимеров	14
1.2 Обзор реологических моделей	22
1.3 Выводы по главе	31
2 Модифицированная модель Виноградова–Покровского (MVP-модель)	33
2.1 Вывод реологических уравнений MVP-модели	33
2.1.1 Эволюционное уравнение для структурного тензора	33
2.1.2 Уравнение для тензора напряжения	38
2.2 Связь MVP-модели с другими реологическими уравнениями состояния полимерных жидкостей	41
2.3 Степень разработанности MVP-модели	43
2.4 Выводы по главе	44
3 Система эволюционных уравнений MVP-модели	46
3.1 Вид системы эволюционных уравнений для сдвигового течения	46
3.2 Исследование системы эволюционных уравнений в стационарном случае	48
3.2.1 Аналитическое решение	48
3.2.2 Определение диапазона изменения значений компоненты структурного тензора a_{yy}	50
3.2.3 Влияние значений параметров модели на форму предсказываемых ею реологических характеристик	53
3.3 Выводы по главе	57
4 Реометрические течения сдвигового типа	58
4.1 Установившееся прямолинейное течение Куэтта	60
4.1.1 Множественность стационарных решений	60
4.1.2 Анализ устойчивости линейного профиля скорости	63
4.1.3 Решение квазистационарной задачи	68

4.2	Течение между коаксиальными цилиндрами	76
4.2.1	Стационарные решения	77
4.2.2	Гистерезис и плато на зависимостях вращательного момента от угловой скорости	81
4.3	Установившееся сдвиговое течение в плоскопараллельном канале под действием заданного перепада давления	87
4.3.1	Аналитические решения	87
4.3.2	Гистерезис и немонотонность расходно-напорной зависимости	92
4.4	Испытания в режиме неустановившегося сдвигового течения	94
4.4.1	Предстационарное сдвиговое течение	94
4.4.2	Испытания в режиме вынужденных колебаний	96
4.5	Выводы по главе	100
5	Определение параметров MVP-модели	102
5.1	Обоснование необходимости разработки специального алгоритма	102
5.2	Алгоритм определения параметров MVP-модели по экспериментальным данным капиллярного вискозиметра	104
5.3	Выводы по главе	109
	Заключение	111
	Список литературы	114

Введение

Актуальность темы исследования

Полимерные материалы, благодаря удачному сочетанию химических, физических и электрических свойств, прочно вошли в самые различные сферы жизни и деятельности человечества. Они находят широчайшее применение в промышленности и сельском хозяйстве, в науке и технике. На этапе переработки полимерное сырье в основном приводят в текучее состояние путем растворения или расплавления, после чего применяя различные технологические методы получают изделия с заданными потребительскими свойствами. Хорошо известно, что от реологических свойств перерабатываемого раствора или расплава полимера зависят как эффективность производственного процесса, так и качество конечного изделия.

Реологические свойства полимерных жидкостей сложны и разнообразны. Несмотря на достаточно длительный срок их исследования, некоторые вопросы реологии полимерных жидкостей изучены не до конца. Так, в частности, до сегодняшних дней остаются открытыми вопросы, связанные с условиями существования и механизмами возникновения таких явлений, как формирование плато на зависимостях вращательного момента от угловой скорости, гистерезиса расходно-напорной характеристики, эффекта значительного увеличения расхода жидкости при небольшом возрастании давления, называемого в литературе «спурт эффектом». Долгое время эти эффекты, наблюдаемые в реометрических течениях, объяснялись преимущественно гидродинамической неустойчивостью и проскальзыванием жидкости вдоль стенки [1].

Ситуация существенно поменялась примерно лет десять назад с появлением экспериментальных работ, проведенных в основном группой ученых во главе с Wang [2, 3], которые продемонстрировали установившееся расслоение прямолинейного сдвигового потока изначально структурно однородной полимерной жидкости на два слоя – «полосы сдвига» – с разной степенью упорядоченности полимерных молекул. Эти работы породили волну новых экспериментальных и теоретических исследований, направленных не только на подтверждение и выявление условий реализации данного явления в сдвиговых течениях растворов и расплавов полимеров, но и на рассмотрение расслоения потока как основного механизма, приводящего к формированию плато и гистерезиса, а также спурт эффекта.

Изучение формирования полос сдвига в полимерных жидкостях представляет самостоятельный научный интерес, а также имеет практическое значение, так как установившееся сдвиговое течение, для которого характерен этот эффект, осуществляется в ряде технологических процессов и является одним из основных видов реометрических течений, т.е. течений реализуемых в измерительных приборах (реометрах и вискозиметрах) для определения реологических характеристик полимерных жидкостей.

Поскольку в ходе реометрических экспериментов проводят измерения таких величин, как расход, скорость на границе, вращательный момент и др., а реологические свойства жидкости определяют в терминах скорости сдвига и касательного напряжения, то для перехода к этим величинам требуется обработка полученных экспериментальных данных. В настоящее время для этих целей широко используется стандартный подход, основанный на предположении определенной формы профиля скорости, реализующейся в ячейке измерительного устройства при протекании в ней ньютоновской жидкости. Ситуация осложняется тем, что данный подход зачастую заложен в операционные системы некоторых коммерческих измерительных приборов, выдающих напрямую реологические характеристики в терминах «напряжение – скорость сдвига». Однако, с учетом факта существования жидкостей, проявляющих эффект расслоения в процессе сдвигового течения, применение данной методики к подобным жидкостям становится некорректным, и следовательно, необходима разработка нового подхода, принимающего во внимание формирование поля скорости, соответствующего расслоенному течению.

В связи с вышесказанным можно сделать вывод, что исследование эффекта расслоения, его описание, а также развитие теории и методов реометрии являются в настоящее время актуальными и обсуждаемыми темами в реологическом сообществе, что подтверждается огромным количеством работ, опубликованных за последние годы в различных литературных источниках.

Степень разработанности темы исследования

Для изучения эффекта расслоения сдвигового потока полимерных жидкостей применяют экспериментальные и теоретические методы.

На сегодняшний день результаты экспериментальных исследований явления расслоения нельзя назвать однозначными. Выходят как работы, подтверждающие факт существования расслоения в полимерных жидкостях, так и те, в которых данный эффект обнаружить не удалось. Несмотря на противоречивость

экспериментальных данных, большинство исследователей сходятся во мнении, что причины появления расслоения при сдвиговых течениях полимерных жидкостях связаны с характеристиками их строения: молекулярной массой, плотностью переплетения макромолекул, степенью полидисперсности. Отмечают также зависимость эффекта расслоения потока жидкости от режимов нагружения.

Важным методом изучения расслоения потока жидкости является математическое и численное моделирование. Поскольку с теоретической точки зрения расслоение сдвигового течения означает возможность существования при одном напряжении сдвига двух или более устойчивых структурных состояний жидкости, отвечающих различным значениям скоростей сдвига, то одним из способов описания этого эффекта является использование мезоструктурных моделей с немонотонными кривыми течения, т.е. моделей, позволяющих предсказывать существование локального максимума и минимума на зависимости сдвигового напряжения от скорости сдвига. В настоящее время для полимерных жидкостей предложено большое количество таких моделей. Значительная часть моделей создана до экспериментального подтверждения эффекта расслоения и, фактически, предвосхитила его обнаружение. Однако, вследствие того, что в те времена эффект сдвигового расслоения полимерных жидкостей не удавалось выявить, способность модели предсказывать немонотонность кривых течения считалась недостатком и всячески исключалась из рассмотрения, например, за счет введения ограничений на значения параметров модели или учета дополнительных релаксационных механизмов. Такая ситуация привела к тому, что большинство мезоструктурных реологических моделей оказалось не исследованным в области параметров, обеспечивающих немонотонность кривой течения, при которых модели в большей мере проявляют нелинейность, многозначность и неустойчивость поведения.

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию реометрических течения полимерных жидкостей на основе мезоструктурной модифицированной реологической модели Виноградова–Покровского (MVP-модель) [4]. На этапе ее построения заложены механизмы анизотропии вязкости, связанные со степенью переплетенности полимерных молекул. Ранее все исследования течений полимерных жидкостей с помощью MVP-модели проводились для значений параметров, соответствующих монотонной кривой течения и было показано, что в этом случае предсказания модели хорошо согласуются с экспериментальными данными для ряда растворов и расплавов полимеров [5]; предложена связь пара-

метров модели с молекулярной массой и степенью полидисперсности полимерной жидкости [6–8]; проведено численное моделирование ряда технологических процессов переработки полимеров [9, 10]. Однако, как и большинство моделей, применяемых для описания течений полимерных жидкостей, MVP-модель осталась неизученной в области параметров, при которых кривая течения немонотонна.

Целью данной работы являлись анализ и верификация нелинейного реологического мезоструктурного определяющего соотношения модифицированной модели Виноградова–Покровского в области параметров, обеспечивающих немонотонность кривой течения, в приложении к описанию реометрических течений полимерных жидкостей с учетом сдвигового расслоения потока.

Для достижения сформулированной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. На основе базовых принципов мезоструктурного подхода к построению определяющих реологических соотношений изучить физические основы и предположения, заложенные при выводе MVP-модели. Оценить допустимую область ее применимости и установить связь входящих в нее параметров с мезоскопическими свойствами полимерных жидкостей.
2. Разработать метод решения и представления аналитических, в частности, многозначных решений системы нелинейных реологических уравнений MVP-модели, соответствующей установившемуся плоскопараллельному одномерному сдвиговому течению. Определить признаки и способ выделения из множества решений, удовлетворяющих системе нелинейных эволюционных уравнений, подмножества физически реализуемых решений.
3. Получить соотношения для зависимостей от скорости сдвига основных реологических характеристик полимерных жидкостей, а также переменных, моделирующих состояние ее мезоструктуры.
4. Исследовать влияние параметров MVP-модели на форму предсказываемых ею основных реологических характеристик полимерных жидкостей.
5. Для жидкости, описываемой MVP-моделью, проанализировать устойчивость куэттовского течения с линейным профилем скорости и однородным распределением реологических характеристик поперек потока.
6. Провести математическое моделирование реометрических сдвиговых течений в плоской щели и в зазоре между коаксиальными цилиндрами, реализуемых за счет движения одной из ограничивающих поверхностей, а также в плоском канале под действием перепада давления. Получить ана-

литические соотношения для измеряемых характеристик и сравнить их на качественном уровне с экспериментальными данными. Оценить влияние режимов нагружения и времени разгона стенки реометра до задаваемой скорости движения на вид вычисляемых зависимостей.

7. Разработать алгоритм определения параметров MVP-модели на основе экспериментальных данных, получаемых с помощью капиллярного вискозиметра.

Научная новизна:

1. Впервые для MVP-модели получены аналитические соотношения, устанавливающие связь со скоростью сдвига основных реологических характеристик полимерных жидкостей, определяемых в сдвиговых реометрических течениях, и переменных, моделирующих состояние мезоструктуры жидкости.
2. Определена область значений параметров MVP-модели, обеспечивающих немонотонность кривой течения.
3. Показано, что MVP-модель способна предсказывать ограниченное относительное среднеквадратичное удлинение мезоструктуры. Выделен диапазон значений параметров модели, удовлетворяющих данному условию.
4. Установлено существование критического значения скорости сдвига, превышение которого приводит к неустойчивости линейного профиля скорости, формируемого в куэттовском течении жидкости, описываемой MVP-моделью с параметрами, отвечающими немонотонной кривой течения.
5. Впервые получены аналитические решения задач, моделирующих реометрические сдвиговые течения жидкости, которая описывается MVP-моделью.
6. Показана возможность MVP-модели с параметрами, соответствующими немонотонной кривой течения, предсказывать формирование гистерезисной петли и плато на зависимостях, измеряемых в реометрических экспериментах. Установлено, что, согласно MVP-модели, природа такого поведения измеряемых характеристик связана с расслоением сдвигового потока жидкости.
7. Предложена методика вычисления значений параметров MVP-модели на основе экспериментальных данных с гистерезисной петлей или немонотонностью, измеренных на капиллярных вискозиметрах.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость результатов диссертационной работы состоит в построении аналитических выражений для основных реологических характеристик полимерных материалов, имеющих вид неоднозначных функций.

Впервые осуществленное приложение MVP-модели к ранее неизученному диапазону параметров обогатило знания о ее прогностических возможностях, в частности, о способности предсказывать немонотонность кривой течения и ограниченность предельного растяжения мезоструктуры жидкости.

Результаты исследования, проведенного в диссертационной работе:

- могут быть полезны на этапе выбора реологической модели, подходящей для описания исследуемого материала;

- позволяют расширить область применимости MVP-модели для описания поведения полимерных жидкостей, проявляющих эффекты гистерезиса и формирования плато на зависимостях крутящего момента от угловой скорости;

- дают базу для обработки экспериментальных данных с учетом эффекта расслоения и позволяют оптимизировать процесс выбора подходящих для рассматриваемого материала параметров модели;

- могут являться доказательством некорректности применения стандартного подхода для обработки реометрических экспериментальных данных с плато, гистерезисной петлей или немонотонностью, который зачастую встроен в программное обеспечение измерительного оборудования.

Показанное в работе влияние времени разгона до заданной скорости движения одной из ограничивающих измерительную ячейку реометра поверхностей на форму получаемых в реометрических экспериментах зависимостей может служить основанием для пересмотра методики реометрических испытаний. Найденные аналитические решения задач сдвигового течения могут быть основой для верификации результатов численного моделирования реометрических течений жидкостей, описываемых MVP-моделью.

Методология и методы исследования основаны на использовании основных положений теории механики жидкости и газа. Для получения аналитических решений использовались методы математического анализа. В предложенном алгоритме определения параметров MVP-модели применялся метод зондирования пространства параметров. При численном моделировании реометрических экспериментов задействованы метод Рунге–Кутты (для решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений), а также метод конечных элемен-

тов (для решения дифференциальных уравнений в частных производных).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Аналитические соотношения для зависимостей от скорости сдвига основных реологических характеристик полимерных жидкостей и переменных, моделирующих состояние их мезоструктуры, полученных в ходе решения задачи установившегося плоскопараллельного сдвигового течения жидкости, описываемой MVP-моделью.
2. Способность MVP-модели предсказывать немонотонность кривой течения и область параметров модели, обеспечивающая данное условие
3. Аналитические решения задач, моделирующих сдвиговые реометрические течения жидкости, описываемой MVP-моделью: течения в зазоре между коаксиальными цилиндрами при заданном значении вращательного момента и течения в плоском канале под действием заданного перепада давления.
4. Возможность MVP-модели предсказывать формирование гистерезисной петли и плато на зависимостях, измеряемых в реометрических течениях сдвигового типа.
5. Методика определения параметров MVP-модели на основе экспериментальных данных с гистерезисной петлей или немонотонностью, измеренных на капиллярном вискозиметре.

Достоверность изложенных в работе результатов обеспечивается строгостью математических постановок задач, использованием фундаментальных положений математического анализа и механики сплошных сред. Достоверность результатов вычислений подтверждается сходимостью численных решений при измельчении шага пространственной и временной сеток, а также качественным согласованием с экспериментальными данными.

Апробация работы

Основные результаты, приведенные в диссертации, представлены на следующих научных семинарах и конференциях: XIX Зимняя школа по механике сплошных сред (Россия, Пермь, 24 — 27 февраля 2015); XX Зимняя школа по механике сплошных сред (Россия, Пермь, 13 — 16 февраля 2017); XXI Зимняя школа по механике сплошных сред (Россия, Пермь, 18 — 22 февраля 2019). Отдельные главы диссертация обсуждалась на научных семинарах Института механики сплошных сред УрО РАН (рук. д.ф.-м.н., А.А. Роговой), лаборатории Физических основ прочности (рук. д.ф.-м.н., О.Б. Наймарк).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, включая 6 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук [11–16]; 1 статья в журнале, индексируемом системой РИНЦ [17]; 4 публикации в тезисах докладов конференций [18–21].

Личный вклад автора

Автор диссертационной работы принимала активное участие в обсуждении постановок задач, самостоятельно провела аналитические и численные расчеты. Анализ и интерпретация полученных результатов, а также подготовка научных публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами. Выносимые на защиту основные положения диссертационной работы получены автором лично.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения общим объемом 123 страницы. Список литературы включает 96 наименований. Текст диссертации содержит 60 рисунков и 3 таблицы.

Первая глава носит обзорный характер. В ней описаны основные реологические свойства растворов и расплавов полимеров. Особое внимание уделено обзору экспериментальных работ, посвященных эффекту расслоения сдвигового течения, гистерезису расходно-напорных характеристик и формированию плато на реологических зависимостях, измеряемых на ротационных реометрах. Также представлен обзор современных реологических моделей, используемых для описания особенностей течения полимерных жидкостей. Рассмотрены принципы мезотруктурного подхода к построению реологических уравнений состояния.

Во *второй главе* приведен вывод мезоструктурного реологического уравнения состояния модифицированной модели Виноградова–Покровского и установлены соответствия между входящими в данную модель параметрами с мезоструктурными свойствами растворов и расплавов полимеров.

Третья глава посвящена рассмотрению системы эволюционных уравнений в предположении установившегося одномерного сдвигового течения, которая в данном случае сводится к системе нелинейных алгебраических уравнений. Получены аналитические выражения для основных реологических характеристик полимерных жидкостей, которые записываются в параметрическом виде, где в

качестве параметра используется одна из компонент структурного тензора. Благодаря анализу физически допустимых значений данного параметра выделены подмножества физически реализуемых и нереализуемых решений. Проведено исследование влияния параметров MVP-модели на вид основных реологических характеристик полимерных жидкостей и эволюцию их мезоструктуры. В результате показана способность MVP-модели предсказывать ограничение среднеквадратического растяжения мезоструктуры, а также построена фазовая плоскость в координатах параметров MVP-модели с выделенной областью немонотонности кривой течения.

Далее, в *четвертой главе* рассмотрены четыре конкретных вида реометрических течений, в которых формируется одномерное сдвиговое течение.

Во-первых, проведено моделирование течения в плоской щели, реализуемое за счет движения одной из ограничивающих поверхностей. Показана множественность решений данной задачи в случае использования реологических моделей с немонотонными кривыми течения. Выполнено исследование устойчивости однородного стационарного решения, результаты которого показали, что для параметров MVP-модели, обеспечивающих немонотонность кривой течения, вносимые в эволюционную систему уравнений возмущения при превышении скоростью сдвига критического значения приводят к расхождению решения. Предложен метод и на его основе реализован численный алгоритм, описывающий развитие профиля скорости и полей напряжения от состояния покоя до определенного стационарного значения. Построена зависимость сдвигового напряжения от приложенной «аппаратной скорости сдвига», определяемой как отношение скорости движения границы к высоте щели. Показано качественное изменение данной зависимости при введении времени разгона движущейся ограничивающей поверхности до заданного значения скорости.

Во-вторых, рассмотрено криволинейное установившееся одномерное сдвиговое течение, наблюдаемое в зазоре между соосными цилиндрами, один из которых вращается. Найдены аналитические решения в случае заданного значения вращательного момента. Построены численные решения данной задачи в квазистационарной постановке при условии контролируемой скорости вращения внутреннего цилиндра. В результате получена зависимость вращательного момента от угловой скорости, которая непосредственно измеряется в реометрических экспериментах. Показано влияние режимов нагружения и времени разгона цилиндра до заданной скорости вращения на вид данной зависимости.

В-третьих, получено решение задачи течения в плоском канале под действием заданного перепада давления. Построены профили скорости и распределения полей напряжения, показана эволюция мезоструктуры, а также изменения расходно-напорной характеристики в зависимости от параметров модели.

В четвертых, представлено моделирование двух видов реометрических сдвиговых течений с изменяющейся во времени скоростью сдвига. Проведено исследование влияния параметров MVP-модели на форму силового отклика в предстационарном течении. Получены соотношения для определения зависимостей от частоты комплексных модулей, измеряемых при испытаниях в режиме вынужденных колебаний.

В *пятой главе* предложен алгоритм определения параметров MVP-модели по экспериментальным данным, измеренным на капиллярном вискозиметре. Поиск параметров осуществлялся на основе аналитических решений задачи, моделирующей реометрическое течение в щели под действием перепада давления (см. главу 4) в области допустимых значений параметров, выделенной в третьей главе диссертационной работы.

В *заключении* подведены общие итоги работы.

Благодарность

Автор выражает благодарность научному руководителю, ведущему научному сотруднику ИМСС УрО РАН, д.т.н. Скульскому Олегу Ивановичу за поддержку и помощь при выполнении исследования. Автор благодарит заведующего лабораторией Механики термопластов ИМСС УрО РАН, профессора, д.т.н. Славнова Евгения Владимировича за обсуждение результатов и ценные замечания. Автор благодарен ответственному секретарю редакции журнала «Вычислительная механика сплошных сред», к. ф.-м. н. Галине Сергеевне Цапфиной за неоценимую помощь в процессе оформления диссертации.

1. Реологические свойства полимерных жидкостей и модели, используемые для их описания

1.1. Свойства растворов и расплавов полимеров

Полимеры отличаются от других веществ размерами своих молекул, которые справедливо называют макромолекулами, поскольку они состоят из тысяч и десятков тысяч атомов и в распрямленном состоянии имеют длину порядка 10^{-4} см. Число полимеризации большинства полимеров лежит в диапазоне $10^3 - 10^6$. Атомы в пределах макромолекулы прочно соединены друг с другом валентными связями, а внутри концентрированных растворов и расплавов полимеров между атомами отдельных макромолекул действуют более слабые силы Ван-дер-Ваальса. При температурах, выше характерных для вещества температур стеклования и кристаллизации, полимерную жидкость можно рассматривать как систему слабо связанных молекул. В случае механического или теплового возбуждения системы макромолекулы меняют своих соседей, но целостность каждой макромолекулы при этом не нарушается.

Разнообразие полимерных соединений безгранично. Они отличаются своей природой, химическим составом, степенью полимеризации и типами строения молекулярной цепи. Растворы полимеров могут иметь разную степень концентрации. Выделяют разбавленные растворы, в которых молекулы полимера удалены друг от друга на большое расстояние, при этом их взаимное влияние пренебрежимо мало, и концентрированные растворы и расплавы полимеров, в которых молекулы взаимодействуют между собой. Однако, несмотря на такое разнообразие, для большинства полимерных жидкостей основные реологические характеристики качественно совпадают.

Как любые жидкости, растворы и расплавы полимеров проявляют свойство вязкости в процессе течения. Благодаря способности макромолекул растягиваться и ориентироваться в направлении приложенной силы, вязкость, как свойство сопротивления макромолекул окружающему течению, уменьшается с увеличением скорости сдвига (см. рис. 1), что проявляется в отклонении профиля скорости, формирующегося при течении в трубе, от параболического (см. рис. 2).

Кроме того, в состоянии покоя конформация (т.е. форма) макромолекулы характеризуется энергетическим минимумом. При растяжении же изменяются углы между связями, что повышает энергетический потенциал макромолекулы.

Это проявляется в наличии ненулевых значений коэффициентов первой и второй разностей нормальных напряжений, возникающих в сдвиговых течениях:

$$\Psi_1 = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\dot{\gamma}^2}, \quad \Psi_2 = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\dot{\gamma}^2}. \quad (1)$$

Их характерный вид изображен на рисунках 3 и 4. Здесь σ_{ii} ($i = 1, 2, 3$) – компоненты тензора напряжений, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.

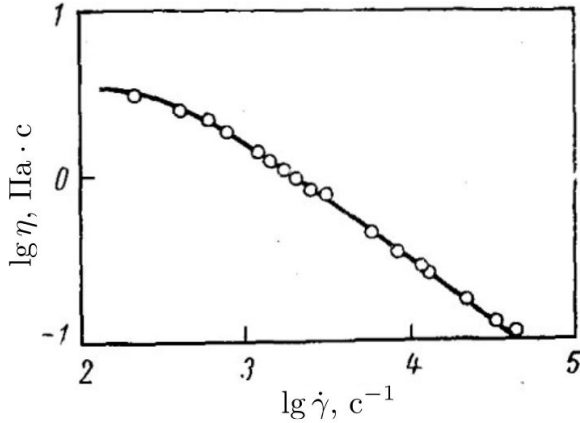


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора полиакрилонитрила от скорости сдвига [22]

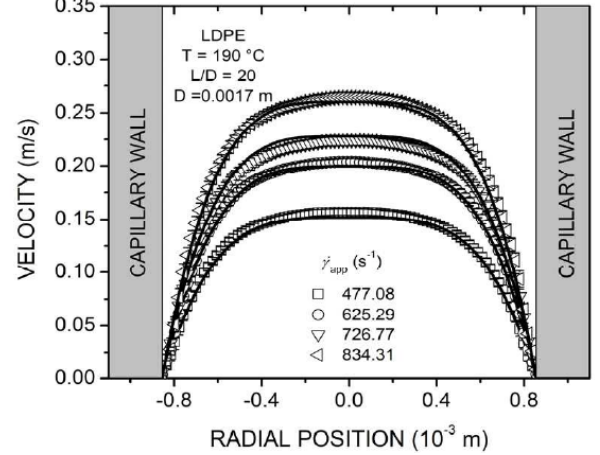


Рис. 2. Формирование стержневого профиля скорости при течении в канале [23]

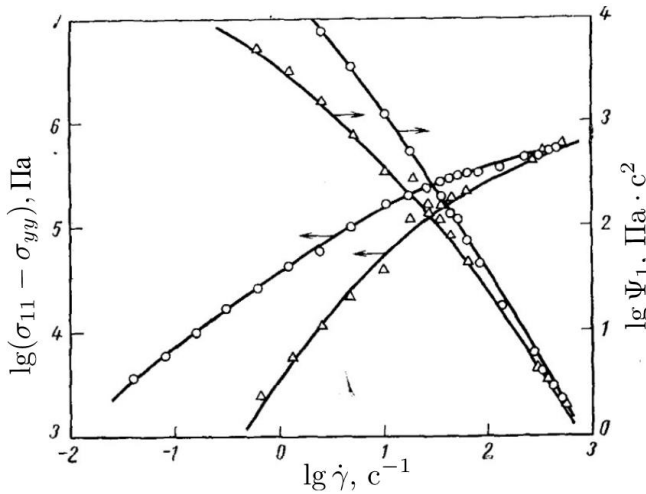


Рис. 3. Зависимость первой разности нормальных напряжений $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ и коэффициента Ψ_1 от скорости сдвига для ПЭВП (○) и ПП (△), из работы [22]

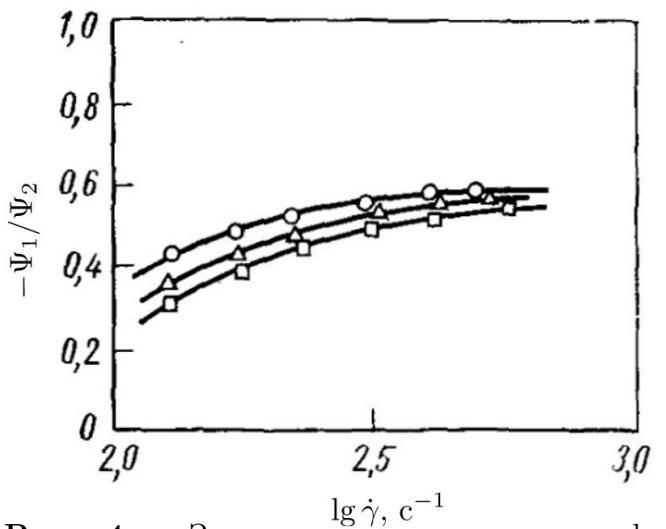


Рис. 4. Зависимость отношения коэффициентов первой и второй разности нормальных Ψ_1/Ψ_2 напряжений от скорости сдвига для расплава ПЭВП при различной температуре, °C: 200 (○); 220 (△); 240 (□), из работы [22]

Сочетание свойств вязкости и упругости характерно не только для отдельной макромолекулы. В концентрированных растворах и расплавах полимеров макромолекулы могут переплетаться и образовывать химические связи (но значительно более слабые, чем внутримолекулярные), тем самым создавая надмо-

лекулярную структуру, которая сама обладает свойством вязкости и упругости. Так, при резком приложении значительных сдвиговых сил жидкость вначале будет проявлять упругое сопротивление, деформируясь в пределах надмолекулярной структуры. На следующем этапе происходят распутывания макромолекул в точках переплетения («entanglement-disentanglement transition» или EDT) и разрывы химических связей, в результате чего надмолекулярная структура разрушается и макромолекулы начинают необратимо течь одна относительно другой в направлении действия силы сдвига (см. рис. 5). Однако при малых значениях сдвиговых сил макромолекулы имеют достаточно времени для того, чтобы высвободиться из переплетений, при этом практически не выходя из состояния энергетического минимума, и медленно течь одна за другой.

Процесс эволюции надмолекулярной структуры отражается также на зависимости сдвигового напряжения от времени при фиксированной скорости сдвига. Из рисунка 6 видно, что при больших скоростях деформации происходит резкое возрастание напряжения, которое в последствии, в результате разрушения надмолекулярной структуры, значительно снижается, наблюдается так называемый «выброс напряжения» («stress overshoot»).

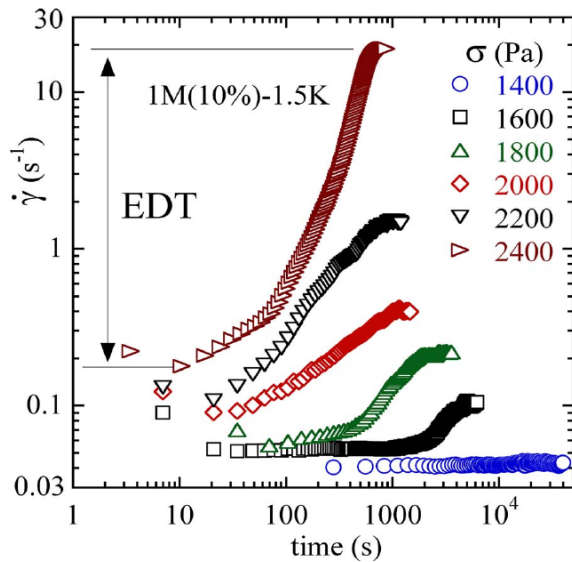


Рис. 5. Изменение во времени скорости сдвига на стенке реометра при различных фиксированных значениях сдвигового напряжения [24].

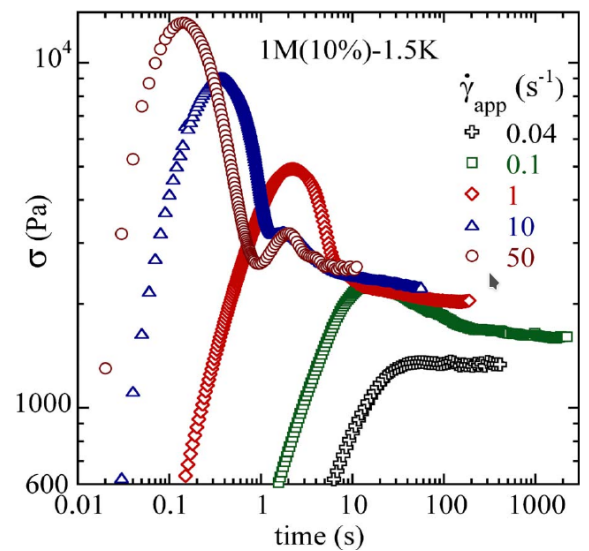


Рис. 6. Зависимости сдвигового напряжения от времени, полученные в режиме мгновенного выхода на заданные значения аппаратной скорости сдвига [24]

Ряд полимерных жидкостей проявляют более специфические свойства. Например, спурт-эффект или «сверханомалию вязкости». Впервые на это явление обратил внимание Г.В. Виноградов с соавторами [25, 26]. При экструзии расплавов полибутадиена и полиизопрена они наблюдали снижение сопротивления

сдвигу в условиях перехода от режима течения со слабым изменением структуры к режиму с интенсивной эволюцией структуры (см. рис. 7). В настоящее время уделяется большое внимание свойству сверханомалии вязкости некоторых видов нефтей [27], биологических жидкостей [28], а также слабых растворов синтетических полимеров [29].

В работе [30] отмечается формирование «плато» – горизонтального участка на зависимостях, измеряемых в реометрических экспериментах на ротационном реометре в случае контролируемой скорости вращения ротора, и гистерезисной петли при постепенном увеличении и последующем снижении прикладываемого напряжения (см. рис. 8). Подобное поведение выявлено и для ряда других полимерных жидкостей [24, 31, 32].

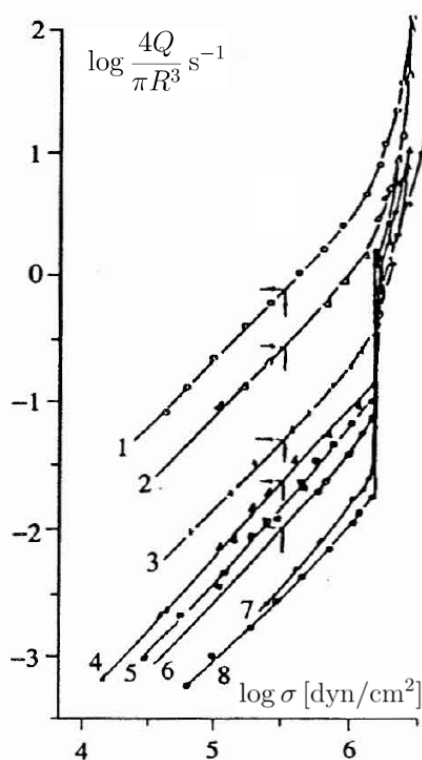


Рис. 7. Зависимость расхода от прикладываемого перепада давления при экструзии расплава полиизопрена через капилляр $R/L = 0.48/24.8$. Номерами обозначены различные молярные веса образцов (1 – минимальный, 8 – максимальный) [26]

Спурт-эффект, явление гистерезиса и формирование плато на экспериментально измеряемых зависимостях всегда порождали много споров о механизмах, ответственных за их появление. Долгое время эти эффекты объяснялись преиму-

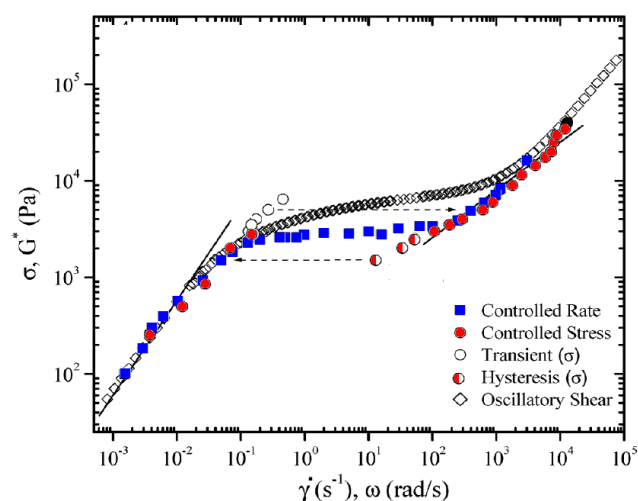


Рис. 8. Кривые течения для 10wt.%-ного раствора полибутадиена, полученные в экспериментах с контролируемой скоростью сдвига (квадраты) и контролируемым напряжением (кружки). Незакрашенными кружками отмечена начальная скорость сдвига перед ее выходом на установившееся значение. Полузакрашенными кружками показан гистерезис, возникающий при уменьшении приложенного напряжения сдвига. Дополнительно (см. ромбы) построена кривая, соответствующая зависимости комплексного модуля от частоты. Рисунок взят из работы [30]

щественно гидродинамической неустойчивостью и проскальзыванием жидкости вдоль стенки [1]. Ситуация существенно поменялась примерно лет десять назад, когда, благодаря появлению высокоточного оборудования и современных методов вискозиметрии, позволяющих визуализировать и измерять поля скоростей в процессе течения, было продемонстрировано установившееся расслоение прямолинейного сдвигового потока изначально структурно однородной полимерной жидкости на два четких слоя – «полосы сдвига» – с разной степенью упорядоченности полимерных молекул. Характерный вид профиля скорости, соответствующего эффекту расслоения, приведен на рисунке 9, позаимствованном из статьи [33].

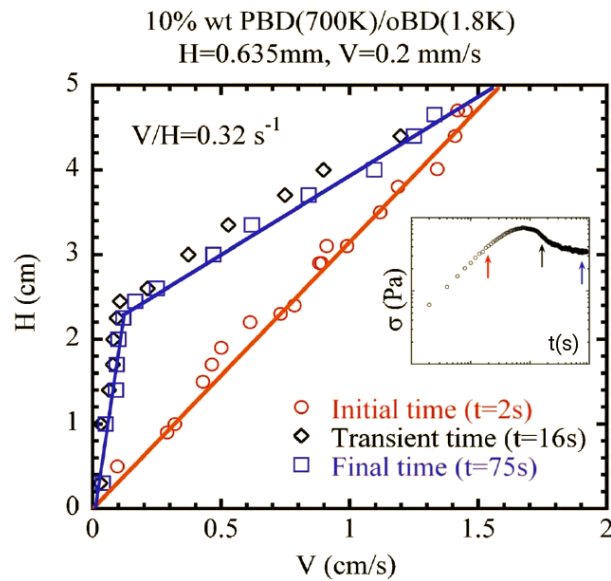


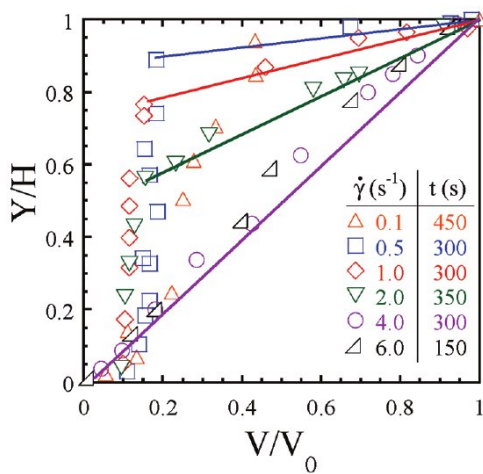
Рис. 9. Профили скорости для раствора полибутадиена в начальный, переходный и конечный моменты времени при заданной аппаратной скорости сдвига $\dot{\gamma}_{ap} = V/H = 0.32 \text{ c}^{-1}$. Вставка: развитие сдвигового напряжения во времени. Графики взяты из работы [33]

Это открытие оказалось неожиданным, поскольку в течение продолжительного времени явление расслоения сдвигового потока жидкости связывалось только с процессами седиментации, рекомбинации и разрушения структуры, которые не характерны для полимерных жидкостей. В результате эффект расслоения потока вызвал резонанс в устоявшемся представлении о реологии полимерных жидкостей и привел к его бурному изучению с теоретической и экспериментальной точек зрения.

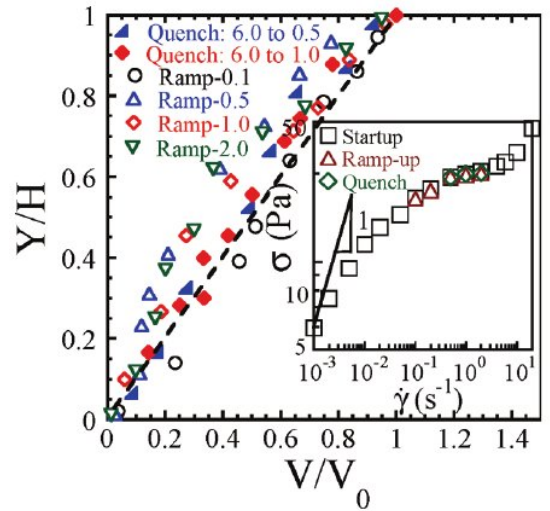
В настоящее время многими авторами показано формирование четко различимых полос сдвига в растворе полибутадиена с высоким числом переплетений макромолекул [24, 33], в полиакриламиде [34] и дезоксирибонуклеиновой кислоте [3, 35–37], а также в расплавах полимеров таких, как сополимер бутадиен и стирол [38] и полиэтилен оксид [39]. Эксперименты проводились на различных

измерительных приборах, в основном на ротационных реометрах с измерительными ячейками типа конус–плоскость [2, 40], плоскость–плоскость [33, 41, 42] и коаксиальные цилиндры [43], а также на вискозиметрах, в которых осуществляется прямолинейное сдвиговое течение в капилляре под действием перепада давления [44] и в щели — за счет движения ограничивающей поверхности [33].

Показано, что появление данного эффекта существенно зависит от режима нагружения [3, 45]. Большинство исследователей наблюдает расслоение течения при мгновенном выходе из состояния покоя на заданную скорость движения ротора — режим «start-up», и исчезновение расслоения при постепенном (пошаговом) нарастании скорости ротора до заданного значения — режим «ramp-up», а также при нагружении из состояния со сформировавшимся однородным сдвигом, полученным, например, при более высокой скорости сдвига — режим «quench-down» (см. рис. 10). При этом авторы работы [3] отмечают, что измеряемые напряжения сдвига не зависят от режима нагружения (см. вставку на рис. 10б).



(a)



(б)

Рис. 10. Профили скорости, полученные в экспериментах на ротационном реометре для 10%-ного раствора полибутадиена (700K) при различных значениях скорости сдвига на стенке в режимах: start-up (a), ramp-up и quench-down (б). Рисунки взяты из работы [3]

Изучение эффекта расслоения сдвигового потока полимерной жидкости осложнено присутствием при похожих условиях нагружения явления проскальзывания материала вдоль стенки, что отмечено в работе [41]. Используя конфокальный микроскоп совместно с методами визуализации течения на ротационном реометре с очень малым зазором — $50\mu\text{m}$ (для того чтобы уменьшить граничные эффекты), авторы определили, когда и каким образом, т.е. за счет проскальзывания или за счет расслоения, развивается неоднородность

течения. На рисунках 11 и 12, заимствованных из работы [41], представлены фазовая диаграмма, на которой выделены области проскальзывания и расслоения потока жидкости, а также характерные профили скорости для растворов полибутодиенов с различным молярным весом растворителя. В работе отмечено, что повышение молекулярного веса растворителя позволяет снизить проскальзывание и получить почти чистое расслоение, которое при повышении скорости сдвига постепенно исчезает, и в зазоре снова формируются линейный однородный профиль скорости.

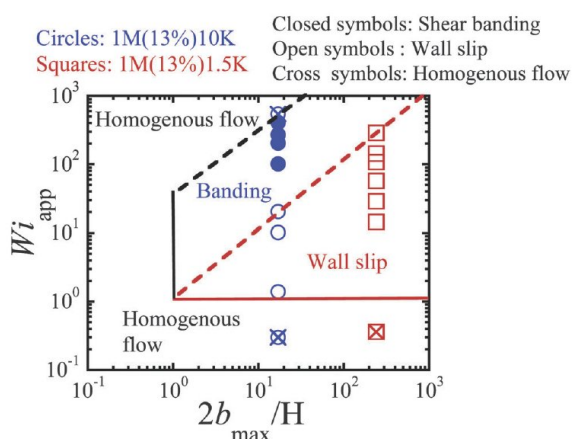


Рис. 11. Фазовая диаграмма относительно безразмерной скорости сдвига на стенке и структурного параметра $2b_{max}/H$

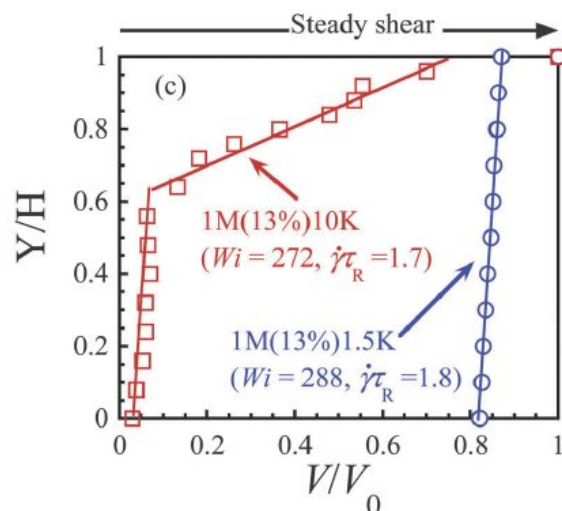


Рис. 12. Установившиеся профили скорости для 1M(13%)1.5K (проскальзывание) и 1M(13%)10K (расслоение)

Наряду с исследованиями, подтверждающими факт существования установившегося расслоенного сдвигового течения полимерной жидкости, имеются работы, отрицающие наличие данного явления [43, 46—48]. Так, в работе [43] рассматривалось течение раствора полибутадиена с большим числом переплетений макромолекул в условиях эксперимента, максимально приближенных к значениям, которые использовались в работе [2]. При этом авторы наблюдали либо проскальзывание и линейный профиль скорости, либо разрушение граничного слоя, вызванное неустойчивостью линейного профиля скорости.

Несмотря на противоречивость экспериментальных данных и недостаточное понимание условий формирования полос сдвига, многие исследователи сходятся во мнении, что причина появления данного эффекта в полимерных жидкостях связана с особенностями их надмолекулярного строения. В частности, необходимыми условиями расслоения потока раствора или расплава полимера являются малая степень полидисперсности и достаточно большая плотность переплетенности макромолекул $Z > 40$ [40]. Последняя определяется из феноменологического

соотношения:

$$Z(\phi) = \frac{M_\omega}{M_e} \phi^{1.2}, \quad (2)$$

где M_ω – средневесовая молярная масса полимерной цепи, M_e – молярная масса цепи между зацеплениями, ϕ – объемная концентрация полимера в растворителе.

Для лучшего проявления свойств мезоструктуры полимерных жидкостей используют также данные экспериментов, проводимых в режиме вынужденных колебаний с малой амплитудой. При таких динамических испытаниях измеряют зависимость осциллирующего напряжения или деформации от заданной угловой скорости или частоты, а для оценки вязкой и упругой реакций образца вводят модули упругости G' и потерь G'' , характерный вид которых приведен на рисунке 13.

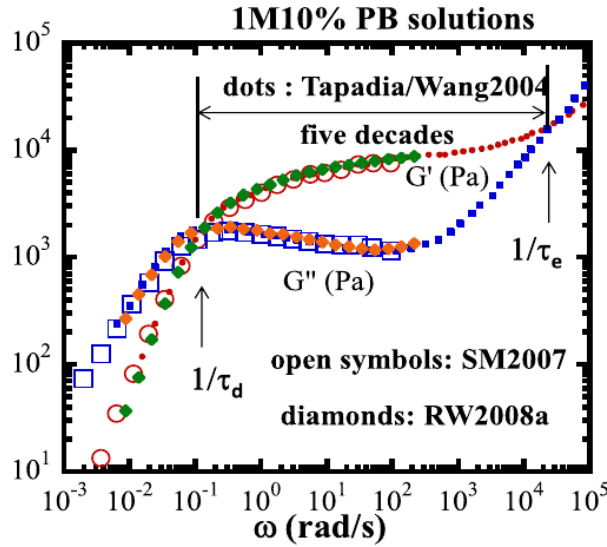


Рис. 13. Зависимости модулей упругости G' и потерь G'' от частоты колебаний, построенные в работах [24, 31, 49]. Рисунок взят из статьи [50]

Частоты, соответствующие точкам пересечения $G'(\omega)$ с $G''(\omega)$ и обозначенные на рисунке 13 как $1/\tau_d$ и $1/\tau_e$, используют при выделении диапазона скоростей сдвига для наблюдения эффекта расслоения. При этом τ_d определяют как время релаксации, характерное для распутывания всей макромолекулы, а τ_e – как время релаксации, относящееся к сегменту между точками переплетения макромолекулы. В литературе также часто используют характерное время релаксации Роуза (Rouse), которое находят из соотношения:

$$\tau_R = \tau_d \frac{M_e}{M_\omega}. \quad (3)$$

Особенностью реологии растворов и расплавов полимеров является, в том числе, формирование горизонтального участка – «плато», на зависимости модуля упругости от частоты $G'(\omega)$. Величина модуля на плато – $G_N^0(\omega)$, которая

равна значению G' при частоте, соответствующей локальному минимуму зависимости $G''(\omega)$, служит для оценки переплетенности макромолекул [40], которую характеризуют молярной массой полимерной цепи между зацеплениями:

$$M_e = \frac{\rho R_g T}{G_N^0}, \quad (4)$$

где ρ – массовая плотность полимера, R_g – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Сведения о реологических свойствах полимерных жидкостей чрезвычайно полезны, поскольку они могут помочь при теоретическом анализе течений реологически сложных жидкостей, как в узлах перерабатывающего оборудования, так и в реометрических ячейках. Это требует построения реологических моделей, достаточно точно описывающих свойства рассматриваемой жидкости. Обзору реологических соотношений, используемых в настоящее время для описания течений растворов и расплавов полимеров, посвящен следующий раздел.

1.2. Обзор реологических моделей

Для описания изотермического течения несжимаемой жидкости используются уравнения баланса массы и импульса, которые имеют вид:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (5)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}, \quad (6)$$

где ρ – плотность, \mathbf{v} – вектор скорости, $\boldsymbol{\Sigma}$ – тензор напряжения, который определяется из реологического уравнения состояния среды, отражающего особенности поведения конкретного материала за счет установления взаимосвязи с кинематическими характеристиками течения и, в конечном счете, с полем скорости. При этом растворы, а зачастую и расплавы полимеров представляют как двухкомпонентную жидкость и выделяют вклады, вносимые в общее напряжение растворителем $\boldsymbol{\sigma}_s$ (для его описания в большинстве случаев используют модель ньютоновской жидкости: $\boldsymbol{\sigma}_s = 2\eta_s \mathbf{D}$, где \mathbf{D} – скорость деформации, η_s – вязкость растворителя) и самими макромолекулами $\boldsymbol{\sigma}_p$:

$$\boldsymbol{\Sigma} = \boldsymbol{\sigma}_s + \boldsymbol{\sigma}_p.$$

Как показано в предыдущем разделе, полимерные жидкости, наряду с вязкостью, проявляют свойство упругости, однако, в отличие от твердых тел, не имеют предпочтительной формы и сохраняют только некоторую (затухающую)

память о прошлых деформациях. Для таких материалов Ноллом и Колеманом [51, 52] развита теория простой жидкости, которая опирается на четыре основных принципа: детерминизм напряжения, локальность действия, несуществование естественного состояния и затухающую память. В литературе предложено огромное количество реологических соотношений дифференциального и интегрального типов, основанных на теории простой жидкости (подробный обзор можно найти в работах [53–55]). Однако для решения прикладных задач наибольшее распространение получили модели простой жидкости релаксационного типа:

$$\frac{d\boldsymbol{\sigma}_p}{dt} = f(\boldsymbol{\sigma}_p, \nabla \mathbf{v}), \quad (7)$$

для которых принцип затухающей памяти, в общем случае требующий знания полной истории деформации, заменяется некой ограниченной памятью. Для таких уравнений напряжение в произвольный момент t можно вычислить исходя из значений напряжения в некоторый предыдущий момент времени t' (начальное условие) и предыстории деформации в промежутке между t' и t . Другими словами, значение напряжения в некоторый заданный момент t' заменяет информацию о предыстории деформации за предшествующее моменту t' время при вычислении напряжения в последующие моменты времени.

При конкретизации общего вида уравнения состояния (7) используют различные подходы: феноменологический, основанный на обобщении экспериментальных данных; структурный, фактически использующий различные модификации комбинаций закона Гука для упругих систем и закона Ньютона для вязких жидкостей; мезоструктурный подход, в котором при выводе реологического соотношения учитываются, в некотором приближении, молекулярное строение вещества, а также процессы внутреннего и межмолекулярного взаимодействия. Несмотря на различие и многообразие используемых на этапе вывода подходов и теорий, вид большинства широко используемых в настоящее время релаксационных реологических моделей полимерных жидкостей можно соотнести с одним из частных случаев 8-константной модели Олдройда:

$$\boldsymbol{\sigma}_p + \tau_0 \mathcal{F}_{a_1 b_1 c_1} \boldsymbol{\sigma}_p = 2\eta (\mathbf{D} + \tau_R \mathcal{F}_{a_2 b_2 c_2} \mathbf{D}). \quad (8)$$

Здесь оператор \mathcal{F}_{abc} , введенный в работе [54], определяется соотношением

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{abc} \boldsymbol{\sigma}_p = & \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}_p}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \boldsymbol{\sigma}_p - \mathbf{W} \cdot \boldsymbol{\sigma}_p + \boldsymbol{\sigma}_p \cdot \mathbf{W} + a (\boldsymbol{\sigma}_p \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma}_p) + \\ & + b (\boldsymbol{\sigma}_p \cdot \mathbf{D}) \mathbf{E} + c \mathbf{D} \operatorname{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p), \end{aligned} \quad (9)$$

где \mathbf{E} – единичный тензор, $\mathbf{D} = 1/2 (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)$ и $\mathbf{W} = 1/2 (\nabla \mathbf{v} - \nabla \mathbf{v}^T)$ – тензоры скорости деформации и завихренности. Реологическая модель Олдройда (8) содержит восемь регулирующих параметров: τ_0 , τ_R – времена релаксации и ретардации, η – вязкость, a_1, b_1, c_1 и a_2, b_2 ($\text{tr}(\mathbf{D}) = 0$) – константы. Эта модель позволяет описывать аномалию вязкости и появление нормальных напряжений в простом сдвиговом течении. В то же время ее серьезным недостатком является невозможность определения восьми констант из простых экспериментов. В связи с этим обстоятельством на практике широкое распространение получили частные варианты уравнения (8) с $b = c = 0$. При этом, чтобы вязкость была величиной положительной и убывающей с ростом скорости сдвига, а $\Psi_1(\dot{\gamma}) > 0$ и $\Psi_2 \leq 0$, $|\Psi_1| > |\Psi_2|$, параметр a должен принадлежать интервалу $(-1, 0)$.

Наиболее часто в литературе отмечается использование Johnson–Segalman модели, предложенной в работе [56], для которой $a = (1 - \xi)$:

$$\boldsymbol{\sigma}_p + \tau_0 \left[\left(1 - \frac{\xi}{2}\right) \overset{\Delta}{\boldsymbol{\sigma}}_p + \frac{\xi}{2} \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_p \right] = 2\eta \mathbf{D}, \quad \xi \in [0, 2]. \quad (10)$$

и ее частного случая при $\xi = 2$, когда ($a = -1$) – модели Максвелла с верхней конвективной производной (UCM или Максвелла-В модели)

$$\boldsymbol{\sigma}_p + \tau_0 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_p = 2\eta \mathbf{D}, \quad (11)$$

которая, в отличие от Johnson–Segalman модели, предсказывает ньютоновское поведение вязкости. Здесь $\overset{\Delta}{\boldsymbol{\sigma}}_p$ и $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_p$ – нижняя и верхняя конвективные производные тензора $\boldsymbol{\sigma}_p$.

Для повышения количественной точности описания экспериментальных данных широко применяются реологические соотношения типа (10) и (11), но в которых вместо постоянных значений времени релаксации τ_0 и вязкости η используются функции инвариантов тензоров скорости деформации или напряжения (см. табл. 1). Более обоснованный физически вид таких расширений получается в моделях, выведенных на основе мезоструктурного подхода, благодаря которому дополнительно удастся проследить эволюцию мезоструктуры исследуемого материала и установить связь входящих в реологическое уравнение параметров с мезохарактеристиками полимерной жидкости.

Выбор конкретной механической модели макромолекулы (системы макромолекул) и вида законов, определяющих ее динамику, являются основными факторами при построении мезоструктурного реологического уравнения состояния и определяют предсказываемые им реологические свойства.

Уравнение $\tau_0 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_p + f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p))\boldsymbol{\sigma}_p = 2\eta g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p))\mathbf{D}$	
Название модели	Значение функций
UCM	$f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = 1$ $g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = 1$
FENE-P	$f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = 1 + \frac{1}{L^2} \left(\frac{3}{(1 - 3/L^2)} + \frac{\tau_0}{\eta} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p) \right)$ $g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = \frac{1}{(1 - 3/L^2)}$
FENE-CR	$f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = \frac{1}{(L^2 - 3)} \left(L^2 + \frac{\tau_0}{\eta} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p) \right)$ $g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p))$
Уравнение $\tau_0 \left[\left(1 - \frac{\xi}{2} \right) \overset{\Delta}{\boldsymbol{\sigma}}_p + \frac{\xi}{2} \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_p \right] + f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p))\boldsymbol{\sigma}_p = 2\eta g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p))\mathbf{D}$	
Название модели	Значение функций
Johnson–Segalman	$f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = 1$ $g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = 1$
линейная РТТ	$f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = 1 + \frac{\epsilon\tau_0}{\eta} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)$ $g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = 1$
экспоненциальная РТТ	$f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = \exp \left(\frac{\epsilon\tau_0}{\eta} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p) \right)$ $g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = 1$
Уравнение $\tau_0 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_p + f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p))\boldsymbol{\sigma}_p + g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p))(\boldsymbol{\sigma}_p \cdot \boldsymbol{\sigma}_p) = 2\eta\mathbf{D}$	
Название модели	Значение функций
Giesekus	$f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = 1$ $g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = \alpha\tau_0/\eta$
MVP	$f(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = 1 + \frac{\tau_0(\kappa-\beta) \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)}{3\eta_{po}}$ $g(\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)) = \tau_0\beta/\eta_{po}$, где $(\eta_{po} \equiv \eta)$

Так, в работе [57] на основании теории перестраивающейся сетки переплетений макромолекулярных цепочек построена модель типа (10), в которой учитывается зависимость времени релаксации от тензора напряжения и проскальзывание сетки относительно среды – РТТ-модель. Наиболее часто используют линейный и экспоненциальный варианты РТТ-модели [58] (см. табл. 1).

Широкое распространение получили мезоструктурные реологические модели, основанные на представлении полимерной молекулы в виде упругой «гантели» – это две бусинки, соединенные пружинкой. Разновидности таких моделей связаны с различными представлениями сил, отражающих особенности внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия, и определяющих динамику упругой гантели.

Так, если учесть, что упругая гантель с радиус-векторами бусинок \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 , окруженная растворителем, совершает микроброуновские движения, вызванные случайным столкновением элементов макромолекулярной цепи с частицами растворителя, что можно описать воздействием на нее силы:

$$\mathbf{F}_b = -k_b T \partial \ln \Psi / \partial \mathbf{R}_i \quad (i = 1, 2), \quad (12)$$

а также предположить, что при смещении бусинок происходит потеря накопленной энергии за счет трения частиц о растворитель, с силой, пропорциональной относительной скорости их движения:

$$\mathbf{F}_g = \zeta \left(\frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial t} - \nabla \mathbf{v} \right) \quad (i = 1, 2), \quad (13)$$

и растяжение упругой гантели, моделирующее удлинение макромолекулярной цепочки, подчиняется закону Гука:

$$\mathbf{F}_e = h_e (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2), \quad (14)$$

тогда получающееся в результате реологическое определяющее соотношение так называемой модели гуковской гантели будет совпадать с соотношением феноменологической модели Максвелла с верхней конвективной производной (11). Только в этом случае параметры модели, время релаксации и вязкость, будут связаны с мезохарактеристиками полимерной системы:

$$\tau_0 = \frac{\zeta}{4h_e}, \quad \eta_{po} = \frac{\zeta n k_b T}{4h_e}. \quad (15)$$

В приведенных выше уравнениях (12)–(14) и соотношении (15) использовались следующие обозначения: k_b – константа Больцмана; T – температура; ζ – коэффициент трения; h_e – коэффициент энтропийной упругости; n – число молекул в

единице объема. Следует отметить, что методика определения значений вводимых мезохарактеристик (например, ζ и h_e) для большинства мезоструктурных моделей не создана.

Описанная выше модель не отражает эффекты уменьшения сдвиговой вязкости при высоких скоростях сдвига и насыщение вязкости растяжения при увеличении скорости растяжения, которые характерны для растворов и расплавов полимеров. С мезоскопической точки зрения причина несоответствия реологических характеристик, предсказываемых моделью гуксовой гантели (моделью Максвелла с верхней конвективной производной), экспериментальным данным связана с неточностью описания динамики гантели. Основными путями совершенствования этой модели является учет дополнительных физических механизмов, отражающих особенности поведения исследуемого материала, например, таких как:

- ограниченность и нелинейность растяжения пружины (FENE – Finitely Extensible Nonlinear Elastic), связанные с конечной длиной макромолекулы и наличием в ней переплетений и зацеплений, препятствующих ее равномерному и бесконечному удлинению. Для учета этого факта вместо закона Гука используют нелинейный закон упругости пружины, от вида которого зависят различные модификации FENE моделей (FENE-P [59], FENE-CR [60]) (см. табл. 1);

- потенциальные барьеры, тормозящие переход из одной равновесной конформации в другую (определяемую новыми условиями, например, действием растягивающих сил). При этом для описания динамики упругой гантели вводят дополнительную силу внутреннего сопротивления, пропорциональную относительной скорости движения концов гантели, а коэффициент пропорциональности определяют как внутреннюю вязкость. К реологическим соотношениям, учитывающим этот механизм, относятся, например, RHL-модель [61] и модель Покровского [62]. При построении моделей такого типа возникает дополнительная проблема с замыканием реологического соотношения.

Учет вышеназванных механизмов позволяет описать основные реологические свойства полимерных жидкостей: уменьшение вязкости и первой разности нормальных напряжений с увеличением скорости сдвига; возрастание растягивающей вязкости до предельного значения при больших скоростях деформации. Однако перечисленные механизмы не позволяют определить отличную от нуля зависимость второй разности нормальных напряжений от скорости сдвига, устанавливаемую в реометрических испытаниях растворов и расплавов полимеров.

Получить ненулевые значения второй разности нормальных напряжений можно путем введения в рассмотрение эффекта анизотропии окружающей выделенную макромолекулу среды, который вызван растяжением и ориентированием в процессе течения входящих в нее макромолекулярных цепочек. Для учета такой локальной анизотропии в работе [63] предложено при записи силы гидродинамического сопротивления вместо скалярного изотропного коэффициента трения ζ использовать тензорный параметр \mathbf{Z} , пропорциональный текущему напряжению:

$$\mathbf{F}_g = \mathbf{Z}(\boldsymbol{\sigma}) \left(\frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial t} - \nabla \mathbf{v} \right) \quad (i = 1, 2).$$

В результате получилось полуфеноменологическое определяющее соотношение – модель Гизекуса (Giesekus модель), отличающееся по форме от 8-константной модели Олдройда (8):

$$\tau_0 \nabla \boldsymbol{\sigma}_p + \boldsymbol{\sigma}_p + \alpha \frac{\tau_0}{\eta} (\boldsymbol{\sigma}_p \cdot \boldsymbol{\sigma}_p) = 2\eta \mathbf{D}, \quad (16)$$

которая способна предсказывать уменьшение вязкости и первой разности нормальных напряжений, насыщение растягивающей вязкости, а также ненулевое значение второй разности нормальных напряжений.

К этому классу моделей относится и исследуемая в настоящей работе модифицированная модель Виноградова–Покровского (MVP-модель), подробный вывод которой будет проведен в следующей главе. В ней, в отличие от модели Гизекуса, выделяются вклады, вносимые в анизотропию окружающей среды ориентацией макромолекул – β и их растяжением – κ . Реологические свойства, предсказываемые MVP-моделью с параметрами $\kappa = 1.2\beta$, обеспечивающими монотонность кривой течения, качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными для растворов и расплавов полимеров [4, 7, 64]. Исследование данной модели в широком диапазоне параметров ранее не проводилось.

Дальнейшие пути развития реологических соотношений полимерных жидкостей, основанных на мезотструктурном подходе, подразумевают:

- усложнение механических моделей, описывающих макромолекулярную цепочку (или систему макромолекул), в основном за счет использования модели субцепей (модели Каргина–Сломинского–Рауза) [65], представляющей цепь свободно-сочлененных упругих сегментов (пружинок), каждый из которых моделирует достаточно длинный участок макромолекулярной цепочки;

- включение в рассмотрение гидродинамического взаимодействия внутри макромолекулярной цепи, вызванного движением одного из ее участков [66];

- учет межмолекулярного взаимодействия за счет введения вокруг выделенной макромолекулярной цепи гипотетической «трубки», образованной окружающими макромолекулами. Предполагается, что при малых временах наблюдения заключенная в трубку макромолекулярная цепь может совершать лишь «рептационные» движения вдоль данной трубки, а при больших временах вводятся различные механизмы обновления трубок. Этот подход разработан де Женом [67], Дои, Эдвардсом [68], развит в работах Марручи, Гриззути [69] и др.;

- одновременный учет нескольких дополнительных механизмов, определяющих особенности поведения рассматриваемого материала, например, внутренней вязкости, межмолекулярного взаимодействия внутри макромолекулярной цепи и анизотропии окружающей среды [70];

- введение нескольких мод вязкости и времени релаксации для учета процессов, действующих на различных масштабах молекулярных структур.

Каждое из перечисленных выше обобщений, учитывающих особенности динамики гибкой макромолекулы, позволяет, с одной стороны, точнее, чем модели, приведенные в таблице 1, описывать некоторые из реологических характеристик полимерных жидкостей. С другой стороны, для определения их параметров требуется большой объем исходных экспериментальных данных, получаемых при различных геометрических и временных режимах деформирования, а применение таких моделей к описанию сложных течений связано с математическими и численными трудностями. В связи с этими обстоятельствами для решения прикладных задач и исследования различных реологических явлений, наблюдаемых в растворах и расплавах полимеров, в частности, для описания эффекта расслоения сдвигового потока, наиболее часто используются реологические соотношения, приведенные в таблице 1.

Поскольку с теоретической точки зрения расслоение течения означает существование при одном напряжении сдвига двух или более устойчивых структурных состояний жидкости, отвечающих различным значениям скорости сдвига, то одним из распространенных способов учета такого эффекта является использование мезоструктурных моделей с «немонотонными кривыми течения», т.е. моделей, для которых на зависимости сдвигового напряжения и скорости сдвига существуют локальные максимум и минимум. Большинство из перечисленных выше моделей (за исключением модели Максвелла с верхней конвективной производной) в определенных диапазонах параметров могут описывать немонотонную кривую течения и применяться для моделирования эффекта расслоения.

Наиболее исследованными в настоящее время являются реологические соотношения Johnson–Segalman [56, 71–74] и Гизекуса [63, 75]. В частности, показана способность данных моделей отражать многие особенности поведения растворов и расплавов полимеров. Для улучшения их прогностических способностей в режиме формирования полос сдвига в работах [76–80] предложены модификации данных моделей за счет введения дополнительного диффузионного слагаемого.

Проведенные ранее исследования [73] показали, что задача прямолинейного сдвигового течения жидкости, описываемой определяющими соотношениями с немонотонной зависимостью напряжения от скорости сдвига, имеет бесконечное количество стационарных решений, отличающихся количеством получающихся слоев и различными линейными комбинациями допустимых скоростей сдвига в них. Выбор одного или нескольких решений из множества возможных связан с исследованием их устойчивости. Так, линейный анализ устойчивости стационарных решений и численное исследование задач на установление стационарного решения в сдвиговых течениях жидкостей, описываемых моделями с немонотонными кривыми течения, показали, что решения расходятся при скоростях сдвига, принадлежащих участку на кривой течения с отрицательным наклоном [71]. Кроме этого, нет единодушия в вопросе о количестве образующихся в результате сдвигового течения слоев. Например, в работах [73, 81] отмечается формирование течения с двумя, тремя и более слоями.

Некоторые исследователи, берущие за основу обработанные некорректным способом экспериментальные данные, т.е. кривые течения, полученные по стандартной методике (см. Введение), полагают неправомерным использование немонотонных кривых течения в качестве закона для описания реологических свойств растворов и расплавов полимеров. Так, для учета эффекта расслоения в работах [82, 83] вводится неоднородность концентрации полимера в растворителе при сдвиговом течении. В развитие теории Хелфанда и Фредриксона [84] была предложена модель, включающая связь напряжения с концентрацией полимера, и показана возможность предсказывать формирование расслоенного сдвигового потока на основе реологических соотношений с монотонными кривыми течения. В работе [85] для описания серии экспериментов [41], демонстрирующих расслоение сдвигового течения раствора полибутодиена с большой молекулярной массой в полибутодиене с малой массой, использовалась модель двух невзаимодействующих вязкоупругих жидкостей с различными реологическими соотношениями, кривые течения которых также были монотонными.

1.3. Выводы по главе

Обзор результатов экспериментальных и теоретических исследований в области реологии полимерных жидкостей показал, что в настоящее время, сформировалось четкое представление о механизмах, ответственных за основные реологические свойства растворов и расплавов полимеров – это уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига, ненулевые значения нормальных напряжений в сдвиговом течении. Толкование более специфических эффектов, таких как спурт эффект, гистерезис и плато на кривой течения, по-прежнему остается неоднозначным. Экспериментальное выявление эффекта установившегося расслоения сдвигового потока полимерной жидкости вызвало значительный интерес не только к изучению условий реализации данного явления и исследованию физических причин его появления, но и к рассмотрению расслоения потока как основного механизма, приводящего к формированию плато и гистерезиса.

Для математического описания реологических свойств растворов и расплавов полимеров предложено огромное количество определяющих соотношений. Благодаря развитию мезоструктурного подхода, существует глубокое понимание физических основ, заложенных в реологические модели на этапе вывода. Это облегчает выбор возможного класса реологических уравнений состояния для описания конкретного материала. Иногда определяющие соотношения носят чрезмерно общий характер, что требует большого объема исходных экспериментальных данных для определения их параметров, а также значительно осложняет определение реологических характеристик и расчет реальных течений. В связи с этим довольно часто при моделировании технологических процессов применяются более простые реологические модели, в которых возможно получить аналитические выражения для основных реологических характеристик, а параметры модели определить из базовых реометрических испытаний.

Для описания эффекта расслоения сдвигового потока полимерных жидкостей наиболее применимы реологические модели с параметрами, обеспечивающими немонотонность кривой течения, благодаря чему удастся предсказать формирование потока с двумя или более полосами сдвига, обладающими различными скоростями деформаций и степенью эволюции мезоструктуры. В настоящее время существует большое количество моделей полимерных жидкостей, проявляющих такое свойство, при этом значительная их часть создана до экспериментального подтверждения эффекта расслоения. Поскольку в те времена эффект

расслоения для полимерных жидкостей не удавалось выявить, способность модели предсказывать немонотонность кривых течения считалась недостатком и всячески исключалась. Такая ситуация привела к тому, что большинство реологических моделей оказалось не исследованным в области параметров, обеспечивающих немонотонность кривой течения, а именно при таких параметрах применение модели связано с дополнительными математическими трудностями, которые обусловлены нелинейностью, неустойчивостью и неоднозначностью решений. К таким моделям относится модифицированная модель Виноградова–Покровского, которая с одной стороны, благодаря введению отдельных механизмов анизотропии среды, связанных с удлинением и ориентированием мезоструктуры, является расширением широко применяемой и хорошо себя зарекомендовавшей модели Гизекуса, а с другой стороны, относительно простая, что облегчает процесс ее исследования и дает возможность аналитического анализа достаточно сложных реологических эффектов. Описанию модифицированной модели Виноградова–Покровского посвящена следующая глава.

2. Модифицированная модель Виноградова–Покровского (MVP-модель)

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию реометрических течений полимерных жидкостей в предположении, что они ведут себя согласно модифицированной модели Виноградова–Покровского (MVP-модели). Как было показано в предыдущей главе, эта модель относится к классу моделей простых жидкостей релаксационного типа. Она является расширением часто применяемого реологического соотношения Гизекуса (16), которое благодаря введению дополнительного нелинейного слагаемого, отражающего локальную анизотропии среды, хорошо описывает основные реологические особенности полимерных жидкостей, в частности, ненулевое значение второй разности нормальных напряжений.

Построение данной модели основано на мезоструктурном подходе, что позволяет сделать ее вывод более физически и математически обоснованным, придать параметрам модели физический смысл, а также конструировать переменные, с помощью которых определять среднестатистическое состояние мезоструктуры в процессе течения.

2.1. Вывод реологических уравнений MVP-модели

2.1.1. Эволюционное уравнение для структурного тензора

Модифицированная модель Виноградова–Покровского является мезоструктурной. Мезоструктуру исследуемого материала (в данном случае полимерной цепи) отражает упругая «гантель» (см. рис. 17), состоящая из пружины и двух бусинок. При этом пружина моделирует взаимосвязь молекул внутри цепи, а бусинки — это центры гидродинамического и теплового взаимодействия с окружающей средой, состоящей из растворителя и других полимерных цепочек. Обозначим координаты бусинок через \mathbf{r}' , \mathbf{r}'' , а соответствующие им скорости как \mathbf{u}' , \mathbf{u}'' . Предполагаем, что гантель находится в потоке вязкой жидкости с постоянным, асимптотически заданным градиентом скорости $\nabla \mathbf{v}$.

Под действием сил, приложенных к бусинкам, упругая гантель вращается и деформируется. Динамика одной гантели в среде, образованной другими гантелями и растворителем, описывается системой уравнений движения двух бро-

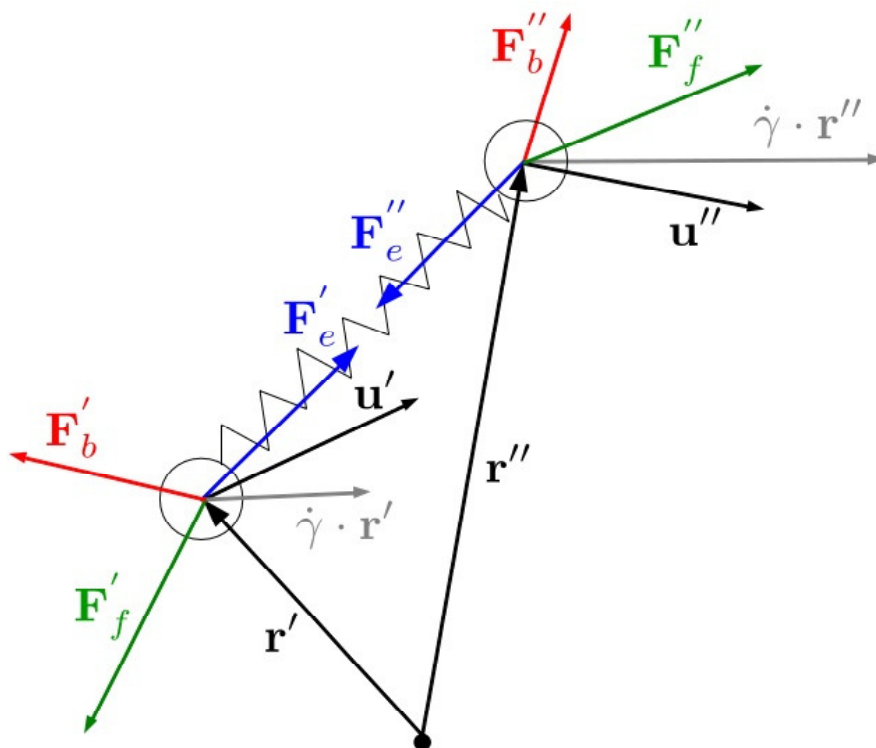


Рис. 14. Схема упругой гантели и приложенные к ней силы

уновских частиц (бусинок), связанных упругими силами:

$$m \frac{d\mathbf{u}^\alpha}{dt} = \mathbf{F}_f^\alpha + \mathbf{F}_e^\alpha + \mathbf{F}_b^\alpha, \quad \alpha = ' \text{ и } '', \quad (17)$$

где m – масса броуновской частицы, \mathbf{F}_f^α – силы гидродинамического трения, \mathbf{F}_e^α – силы энтропийной упругости, \mathbf{F}_b^α – силы, вызванные броуновским движением.

Растяжение полимерной цепи обусловлено увеличением свободной энергии F макромолекулы. Согласно известному термодинамическому соотношению свободную энергию можно разделить на две части: внутреннюю энергию U , определяемую кинетической и потенциальной энергией молекул, составляющих полимерную цепь, и энергию, пропорциональную энтропии S молекул полимерной цепи. В следствие того, что изменение внутренней энергии U макромолекулы при ее растяжении относительно мало, увеличение свободной энергии макромолекулы связано, в первую очередь, с переходом конформации макромолекулы из более вероятного состояния в менее вероятное, т.е. с изменением энтропии.

Используя соотношение Больцмана для энтропии $S(\mathbf{R}) = k_b \ln(W(\mathbf{R}))$, где функция $W(\mathbf{R})$ определяет количество возможных конформаций цепи при заданном расстоянии между концами макромолекулы $\mathbf{R} = \mathbf{r}'' - \mathbf{r}'$ и подчиняется распределению Гаусса

$$W(\mathbf{R}) = \left(\frac{2\pi}{3} \langle \mathbf{R}^2 \rangle_0 \right)^{-3/2} \exp \left[-\frac{3\mathbf{R}^2}{2 \langle \mathbf{R}^2 \rangle_0} \right],$$

получаем выражение для силы энтропийной упругости:

$$\mathbf{F}_e = \frac{\partial F}{\partial \mathbf{R}} = -k_b T \mu (\mathbf{r}' - \mathbf{r}''), \quad (18)$$

которая имеет вид закона Гука. Стоит отметить, что, в отличие от FENE моделей, в MVP-модели коэффициент упругости не меняется при растяжении макромолекулы, тем самым предполагается возможность ее неограниченного удлинения. Здесь $k_b \approx 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, T – температура, $\mu = 3 / \langle \mathbf{R}^2 \rangle_0$, $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0$ – равновесное среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы, которое является основной характеристикой длины, жесткости и переплетенности макромолекулярной цепи. Данная величина может быть либо непосредственно измерена методами рентгеноструктурного анализа и динамического двойного лучепреломления, либо оценена исходя из знаний конформации и длины химических связей и степени полимеризации рассматриваемой макромолекулы.

Для более полного учета чрезвычайно сложного характера взаимодействия броуновской частицы (бусинки) с молекулами окружающей жидкости постулируется наличие нерегулярной, стохастической составляющей \mathbf{F}_b . Эта компонента в современной литературе часто называется стохастической силой Ланжевена. В результате действия данной силы частицы совершают беспорядочные (броуновские) движения вблизи положения равновесия, причем их характерные амплитуды таковы, что потенциальная энергия возрастает на величину $k_b T$. В силу пространственной и временной корреляции данной силы можно записать:

$$\mathbf{F}_b = -k_b T \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \quad (\alpha = ' \text{ и } ''), \quad (19)$$

где $\Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', t)$ – функция распределения плотности вероятности нахождения упругой гантели в данной конформации.

Отличительной чертой MVP-модели является способ задания гидродинамического взаимодействия молекулярной цепочки с окружающей средой, образованной всеми остальными макромолекулами и растворителем. Так как в процессе течения окружающие макромолекулы растягиваются и ориентируются, то, следовательно, среда становится анизотропной. Поэтому в данной модели для учета локальной анизотропии при записи гидродинамической силы, действующей на бусинку, вводится тензорный коэффициент трения \mathbf{Z} :

$$\mathbf{F}_g = \mathbf{Z} \cdot (\nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}^\alpha - \mathbf{u}^\alpha) \quad (\alpha = ' \text{ и } ''). \quad (20)$$

В результате уравнения движения бусинок гантели в безынерционном прибли-

жениии имеют вид:

$$\mu k_b T(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') + \mathbf{Z} \cdot (\mathbf{u}' - \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}') + k_b T \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \mathbf{r}'} = 0, \quad (21)$$

$$\mu k_b T(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') + \mathbf{Z} \cdot (\mathbf{u}'' - \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}'') + k_b T \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \mathbf{r}''} = 0. \quad (22)$$

Введем новые координаты:

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}'' - \mathbf{r}', \quad \mathbf{R}_0 = \mathbf{r}'' + \mathbf{r}', \quad (23)$$

и соответствующие скорости:

$$\mathbf{U} = \mathbf{u}'' - \mathbf{u}', \quad \mathbf{U}_0 = \mathbf{u}'' + \mathbf{u}'. \quad (24)$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_0} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}''} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_0} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right), \quad (25)$$

найдем разность уравнений (22) и (21):

$$\mathbf{Z} \cdot (\mathbf{U} - \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{R}) + 2k_b T \mu \mathbf{R} + 2k_b T \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \mathbf{R}} = 0. \quad (26)$$

В результате выражение для скорости диффузии частиц относительно друг друга будет определяться соотношением:

$$\mathbf{U} = \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{R} - 2k_b T \mu \mathbf{Z}^{-1} \cdot \mathbf{R} - 2k_b T \mathbf{Z}^{-1} \cdot \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \mathbf{R}}. \quad (27)$$

Далее воспользуемся уравнением Смолуховского, которое, с учетом введенных координат, запишется в форме уравнения неразрывности:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_0} \cdot \Psi \mathbf{U}_0 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \Psi \mathbf{U} = 0. \quad (28)$$

Его второе слагаемое описывает диффузию гантели как целого, что здесь не представляет интереса, а третье – диффузию бусинок относительно друг друга. С учетом сказанного уравнение Смолуховского для диффузии бусинок относительно друг друга приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot (\Psi \mathbf{U}) = -\nabla \mathbf{v} \cdot \cdot \mathbf{R} \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}} + \\ & + 2k_b T \mu \left(\mathbf{Z}^{-1} \cdot \cdot \mathbf{R} \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}} + \Psi \operatorname{tr}(\mathbf{Z}^{-1}) \right) + 2k_b T \mathbf{Z}^{-1} \cdot \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{R}^2}, \end{aligned} \quad (29)$$

где $\operatorname{tr}(\ast)$ – след тензора.

Выведем уравнение для второго момента случайной величины \mathbf{R} . Для этого умножим уравнение (29) на $\mathbf{R}\mathbf{R}$ и проинтегрируем по всем возможным значени-

ям случайной величины \mathbf{R} :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle\mathbf{R}\mathbf{R}\rangle}{dt} &= \nabla\mathbf{v} \cdot \langle\mathbf{R}\mathbf{R}\rangle + \langle\mathbf{R}\mathbf{R}\rangle \cdot \nabla\mathbf{v}^T - \\ &- 2k_b T \mu (\mathbf{Z}^{-1} \cdot \langle\mathbf{R}\mathbf{R}\rangle + \langle\mathbf{R}\mathbf{R}\rangle \cdot \mathbf{Z}^{-1}) + 4k_b T \mathbf{Z}^{-1}. \end{aligned} \quad (30)$$

В равновесии, $\nabla\mathbf{v} = 0$, жидкость находится в изотропном состоянии, т.е. тензор анизотропии пропорционален единичному тензору \mathbf{E} :

$$\mathbf{Z}^{-1} = \frac{1}{B\zeta} \mathbf{E}, \quad (31)$$

где ζ – коэффициент трения бусинок в изотропной среде (для сферических частиц $\zeta = 6\pi r\eta_0$), η_0 – вязкость окружающей жидкости, r – радиус бусинки (поскольку в модели упругой гантели вся макромолекула представляется двумя бусинками, то в качестве характерного размера правомерно взять $r = \sqrt{\langle\mathbf{R}^2\rangle_0}$), B – мера усиления коэффициента трения. В результате из (30) равновесное значение тензора $\langle\mathbf{R}\mathbf{R}\rangle$, описывающего форму и размеры макромолекулярной цепочки, равно:

$$\langle\mathbf{R}\mathbf{R}\rangle_0 = \frac{1}{\mu} \mathbf{E}, \quad \langle\mathbf{R}^2\rangle_0 = \frac{3}{\mu}. \quad (32)$$

Введем новый нормированный тензор \mathbf{a} , который определяет отклонение статистически неравновесного состояния системы от равновесного (в дальнейшем будет называться «структурным тензором»):

$$\mathbf{a} = \frac{\langle\mathbf{R}\mathbf{R}\rangle - \langle\mathbf{R}\mathbf{R}\rangle_0}{\langle\mathbf{R}^2\rangle_0} = \frac{\langle\mathbf{R}\mathbf{R}\rangle}{\langle\mathbf{R}^2\rangle_0} - \frac{1}{3} \mathbf{E}. \quad (33)$$

Используя (32) и (33), а также учитывая что $\overset{\nabla}{\mathbf{E}} = -2\mathbf{D}$, уравнение (30) перепишем в виде

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \nabla\mathbf{v} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{a} \cdot \nabla\mathbf{v}^T - 2k_b T \mu (\mathbf{Z}^{-1} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{a} \cdot \mathbf{Z}^{-1}) + \frac{2}{3} \mathbf{D}, \quad (34)$$

где $\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T)$ – тензор скорости деформации.

Для получения окончательного вида уравнения для структурного тензора необходимо конкретизировать тензорный коэффициент трения \mathbf{Z} . В модели Виноградова–Покровского используется предположение о его линейной зависимости от структурного тензора \mathbf{a} :

$$\mathbf{Z}^{-1} = \frac{1}{B\zeta} \left(\mathbf{E} + 3\beta \left(\mathbf{a} - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{a})\mathbf{E} \right) + \kappa \text{tr}(\mathbf{a})\mathbf{E} \right), \quad (35)$$

где β и κ – скалярные коэффициенты, учитывающие, соответственно, вклад ориентации и удлинения макромолекулярной цепочки в анизотропию окружающей среды. Значения этих весовых параметров анизотропии напрямую связаны с пе-

реплетенностью макромолекулярных клубков, которые, как и в модели трубки, определяют более предпочтительное направление движения полимерной цепи за счет уменьшения коэффициента трения вдоль направления ориентации полимерной цепочки и увеличения сопротивления в поперечных направлениях.

Далее, подставляя в (34) конкретный вид тензорного коэффициента трения \mathbf{Z}^{-1} (35), получим эволюционное реологическое уравнение для структурного тензора \mathbf{a} :

$$\frac{\nabla}{\tau_0} \mathbf{a} + \frac{3\beta}{\tau_0} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} + \frac{(1 + \text{tr}(\mathbf{a})(\kappa - \beta))}{\tau_0} \mathbf{a} = \frac{2}{3} \mathbf{D}, \quad (36)$$

где ∇ – верхняя конвективная производная тензора \mathbf{a} . Данное уравнение содержит три параметра τ_0 , β , κ . Время релаксации $\tau_0 = (B\zeta/4k_bT\mu)$ определяется температурой T , формой бусинок (от которых зависит величина ζ) и начальным среднеквадратичным размером макромолекулярного клубка ($\mu \sim \langle \mathbf{R}^2 \rangle_0$). Константа B – калибровочный параметр, а β и κ – определяют вклад в ориентацию и удлинение макромолекулярной цепи.

На основе тензора \mathbf{a} построим переменные, которые будут иметь наглядный физический смысл. Так, например, поскольку среднестатистическое состояние мезоструктуры в процессе течения определяется тензором $\langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle = \langle R^2 \rangle_0 \left(\mathbf{a} + \frac{1}{3} \mathbf{E} \right)$, значение относительного среднеквадратичного удлинения будет иметь следующий вид:

$$r = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} = \text{tr}(\mathbf{a}) + 1. \quad (37)$$

Для описания среднестатистической ориентации макромолекулы введем переменную χ ,

$$\chi = \angle(\mathbf{v}, \mathbf{R}), \quad (38)$$

где \mathbf{v} – вектор скорости в центре гантели, \mathbf{R} – собственный вектор тензора \mathbf{a} , соответствующий его максимальному собственному значению.

2.1.2. Уравнение для тензора напряжения

Концентрированные растворы и расплавы полимера представляет собой систему перепутанных цепей, которую удобно, как упоминалось выше, моделировать на основе одномолекулярного приближения, т.е. считать, что система может быть представлена в виде совокупности невзаимодействующих макромолекул, поведение которых рассматривается с учетом их окружения. Каждая макро-

молекула моделируется упругой гантелью, так что систему можно рассматривать как суспензию броуновских частиц, взвешенных в вязкоупругой жидкости плотностью ρ^A и плотностью импульса $\rho^A \mathbf{v}^A$. Совокупность броуновских частиц, так же как для случая разбавленного раствора, можно характеризовать средней плотностью

$$\rho^B = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i,\alpha} m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \right\rangle \quad (39)$$

и плотностью импульса

$$\rho^B \mathbf{v}^B = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i,\alpha} m \mathbf{u}^{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \right\rangle, \quad (40)$$

где суммирование выполняется по всем броуновским частицам в единице объема V , i – номер макромолекулы, α – номер броуновской частицы в полимерной цепочке, $\mathbf{r}^{i\alpha}$ и $\mathbf{u}^{i\alpha}$ – положение и скорость броуновской частицы с номером $i\alpha$, а угловые скобки означают усреднение по ансамблю всевозможных реализаций данных случайных величин.

Рассматриваемая система подчиняется уравнению движения:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}, \quad (41)$$

где $\rho = \rho^A + \rho^B$ – плотность, $\mathbf{v} = (\rho^A \mathbf{v}^A + \rho^B \mathbf{v}^B) / \rho$ – скорость, $\boldsymbol{\Sigma} = \boldsymbol{\Sigma}^A + \boldsymbol{\Sigma}^B$ – общий тензор напряжения системы в целом.

Вклад в напряжение упругости несущей среды в случае концентрированного раствора или расплава полимера оказывается малым по сравнению с вкладом, вносимым в напряжение броуновскими частицами, поэтому, подобно случаю разбавленных суспензий, такая среда может быть рассмотрена как вязкая ньютоновская жидкость:

$$\boldsymbol{\Sigma}^A = -p^A \mathbf{E} + 2\eta_s \mathbf{D}, \quad (42)$$

где p^A и η_s – ее парциальное давление и вязкость.

Определим вид тензора $\boldsymbol{\Sigma}^B$. Для этого продифференцируем (40) по времени:

$$\frac{\partial \rho^B \mathbf{v}^B}{\partial t} = \frac{m}{V} \sum_{i,\alpha} \left[\left\langle \frac{d\mathbf{u}^{i\alpha}}{dt} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \right\rangle - \nabla \cdot \langle \mathbf{u}^{i\alpha} \mathbf{u}^{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \rangle \right]. \quad (43)$$

Подставляя теперь в полученную формулу выражение для $m(d\mathbf{u}^{i\alpha}/dt)$ из уравнения (17), находим:

$$\frac{\partial \rho^B \mathbf{v}^B}{\partial t} = \frac{1}{V} \sum_{i,\alpha} [\langle \mathbf{F}_e^{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \rangle - m \nabla \cdot \langle \mathbf{u}^{i\alpha} \mathbf{u}^{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \rangle] + \mathbf{F}_{out}, \quad (44)$$

где

$$\mathbf{F}_{out} = \frac{1}{V} \sum_{i,\alpha} \langle (\mathbf{F}_g^{i\alpha} + \mathbf{F}_b^{i\alpha}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \rangle \quad (45)$$

есть средняя сила, с которой частицы увлекаются окружающей средой. Так как внешних сил нет, то

$$\sum_{\alpha} \langle \mathbf{F}_g^{i\alpha} + \mathbf{F}_b^{i\alpha} \rangle = 0. \quad (46)$$

Отсюда, с учетом уравнения (17), находим, что для каждой молекулы, в пре-небрежении инерционными силами, выполняется соотношение:

$$\sum_{\alpha} \langle \mathbf{F}_e^{i\alpha} \rangle = 0. \quad (47)$$

Далее, разложим δ -функцию в ряд Тейлора около координат центра масс i -й макромолекулы и ограничимся двумя членам разложения:

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_c^i(t)) - ((\mathbf{r}^{i\alpha}(t) - \mathbf{R}_c^i(t)) \cdot \nabla) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_c^i(t)). \quad (48)$$

Умножая (48) на $\mathbf{F}_e^{i\alpha}$ и осредняя с учетом (47), находим

$$\sum_{i,\alpha} \langle \mathbf{F}_e^{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \rangle = -\nabla \cdot \sum_{i,\alpha} \langle \mathbf{F}_e^{i\alpha} \mathbf{r}^{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_c^i(t)) \rangle. \quad (49)$$

Подставляя (49) в (44) и принимая во внимание соотношение (46), приходим к уравнению, имеющему смысл уравнения импульса. Выделим из него слагаемые, соответствующие тензору напряжения $\Sigma_{\mathbf{B}}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^B \mathbf{v}^B}{\partial t} &= -\nabla \cdot \sum_{i,\alpha} \left[\frac{m}{V} \langle \mathbf{u}^{i\alpha} \mathbf{u}^{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \rangle + \frac{1}{V} \langle \mathbf{F}_e^{i\alpha} \mathbf{r}^{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_c^i(t)) \rangle \right] = \\ &= -\nabla \cdot \rho \mathbf{v}^B \mathbf{v}^B + \nabla \cdot \Sigma_{\mathbf{B}}. \end{aligned} \quad (50)$$

В результате получим выражение для напряжения, создаваемого макромолекулярными цепочками:

$$\Sigma^B = \frac{1}{V} \sum_{i,\alpha} [-m \langle (\mathbf{u}^{i\alpha} - \mathbf{v}^B)(\mathbf{u}^{i\alpha} - \mathbf{v}^B) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \rangle - \langle \mathbf{F}_e^{i\alpha} \mathbf{r}^{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_c^i(t)) \rangle]. \quad (51)$$

Если предположить, что для скоростей выполняется локально-равновесное распределение, то

$$\sum_{i,\alpha} m \langle (\mathbf{u}^{i\alpha} - \mathbf{v}^B)(\mathbf{u}^{i\alpha} - \mathbf{v}^B) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{i\alpha}(t)) \rangle = nk_b T \mathbf{E}, \quad (52)$$

где $n = \sum_{i,\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^i(t))$ – плотность числа броуновских частиц (макромолекул) в единице объема V . В результате, получаем:

$$\boldsymbol{\Sigma} = - \left(p^A + \frac{n}{V} k_b T \right) \mathbf{E} + 2\eta_s \mathbf{D} - \frac{n}{V} \langle \mathbf{R} \mathbf{F}_e \rangle. \quad (53)$$

Записывая закон Гука для энтропийной упругости макромолекулярной цепи (18), который использовался при выводе эволюционного уравнения для структурного тензора, и заменяя $\langle \mathbf{R} \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{R}^2 \rangle_0 (\mathbf{a} + 1/3 \mathbf{E})$, а также учитывая, что $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0 = 3/\mu$, имеем окончательное выражение для тензора напряжения модифицированной модели Виноградова–Покровского:

$$\boldsymbol{\Sigma} = - \left(p^A + \frac{n}{V} k_b T \right) \mathbf{E} + 2\eta_s \mathbf{D} + \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} \mathbf{a}, \quad (54)$$

где $\eta_{po} = (n/V) k_B T \tau_0$ – так называемая «полимерная вязкость», которая определяет вклад, вносимый полимерными макромолекулами в сопротивление среды.

Поскольку для жидкостей постоянной плотности уравнение состояния определяет полное напряжение $\boldsymbol{\Sigma}$ с точностью до произвольного аддитивного изотропного тензора, то для удобства полное напряжение обычно разбивают на изотропную и девиаторную части:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Sigma} &= - \left(p^A + \frac{n}{V} k_b T - \frac{\eta_{po}}{\tau_0} \text{tr}(\mathbf{a}) \right) \mathbf{E} + 2\eta_s \mathbf{D} + \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} \left(\mathbf{a} - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{a}) \mathbf{E} \right) = \\ &= -p \mathbf{E} + 2\eta_s \mathbf{D} + \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} \left(\mathbf{a} - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{a}) \mathbf{E} \right), \end{aligned} \quad (55)$$

где $p = -1/3 \text{tr}(\boldsymbol{\Sigma})$ – скаляр, называемый давлением (но не в термодинамическом смысле).

Уравнения (36) и (55) образуют модифицированную реологическую модель Виноградова–Покровского.

2.2. Связь MVP-модели с другими реологическими уравнениями состояния полимерных жидкостей

Реологические соотношения (36) и (55), без слагаемого $\eta_s \mathbf{D}$, являются нулевым приближением модели Виноградова–Покровского [4], в которой макромолекула представляется в виде свободно-сочлененных упругих сегментов (модель субцепей или модель Каргина–Сломинского–Рауза), а также дополнительно учитываются силы внутреннего сопротивления. Однако применение такой модели

для описания эффекта расслоения потока жидкости невозможно, так как при превышении скоростью сдвига некоторого критического значения сдвиговое напряжение уменьшается, т.е. на кривой течения отсутствует локальный минимум.

Предложенная в диссертации модификация нулевого приближения модели Виноградова–Покровского учитывает сопротивление жидкости с полностью ориентированными и удлинёнными макромолекулярными цепочками за счет введения в уравнение для тензора напряжения дополнительного слагаемого $\eta_s \mathbf{D}$ (54). Это приводит к линейному росту сдвигового напряжения при больших скоростях сдвига, в результате на кривой течения формируется локальный минимум, т.е. зависимость становится немонотонной.

Покажем связь MVP-модели с широко применяемой для расплавов полимеров моделью Гизекуса (16). Для этого преобразуем реологические соотношения модифицированной модели Виноградова–Покровского

$$\boldsymbol{\Sigma} = -p\mathbf{E} + 2\eta_s\mathbf{D} + 3\frac{\eta_{po}}{\tau_0} \left(\mathbf{a} - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{a})\mathbf{E} \right), \quad (56)$$

$$\overset{\nabla}{\mathbf{a}} + \frac{1 + (\kappa - \beta) \text{tr}(\mathbf{a})}{\tau_0} \mathbf{a} = \frac{2}{3} \mathbf{D} - 3\frac{\beta}{\tau_0} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}. \quad (57)$$

Введем новый тензор: $\boldsymbol{\sigma}_p = (3\eta_{po}/\tau_0)\mathbf{a}$. Тогда уравнение (57) примет вид:

$$\tau_0 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_p + \left(\frac{3\eta_{po} + \tau_0(\kappa - \beta) \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)}{3\eta_{po}} \mathbf{E} + \frac{\tau_0\beta}{\eta_{po}} \boldsymbol{\sigma}_p \right) \cdot \boldsymbol{\sigma}_p = 2\eta_{po}\mathbf{D}. \quad (58)$$

После группировки слагаемых соотношение (58) можно записать в форме модели Гизекуса:

$$\lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}_p + \boldsymbol{\sigma}_p + \alpha \frac{\lambda}{\mu} \boldsymbol{\sigma}_p \cdot \boldsymbol{\sigma}_p = 2\mu\mathbf{D}, \quad (59)$$

но с параметрами, зависящими от $\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)$:

$$\lambda = \frac{3\tau_0\eta_{po}}{3\eta_{po} + \tau_0(\kappa - \beta) \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)}, \quad (60)$$

$$\mu = \frac{3\eta_0^2}{3\eta_{po} + \tau_0(\kappa - \beta) \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)}, \quad (61)$$

$$\alpha = \frac{3\eta_{po}\beta}{3\eta_{po} + \tau_0(\kappa - \beta) \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}_p)}. \quad (62)$$

При $\kappa = \beta$ параметры λ , μ , α принимают значения: $\lambda = \tau_0$, $\mu = \eta_{po}$, а $\alpha = \beta$, т.е. модифицированная модель Виноградова–Покровского полностью преобразуется в модель Гизекуса.

Когда параметры $\kappa = \beta = 0$, обращается в нуль параметр α . В результате, MVP-модель и, соответственно, модель Гизекуса сводятся к широко известной Олдройд-В модели.

Если же параметр τ_0 , отвечающий в модифицированной модели Виноградова–Покровского начальному времени релаксации, приравнять нулю, это приведет к обнулению параметра λ в модели Гизекуса. Тогда соотношения (59), а следовательно, и (56), (57) будут соответствовать модели обобщенной ньютоновской жидкости.

Можно заметить, что при $\beta = 0$ MVP-модель (58) может быть записана в виде:

$$\tau_0 \overset{\nabla}{\sigma}_p + f(\text{tr}(\sigma_p)) \sigma_p = 2\eta_{po} \mathbf{D}, \quad \text{где} \quad f(\text{tr}(\sigma_p)) = 1 + \frac{\kappa \tau_0}{3\eta_{po}} \text{tr}(\sigma_p). \quad (63)$$

Аналогичную форму имеет реологическое соотношение линейной РТТ-модели [57] с параметрами $\xi = 2$ и $\epsilon = \kappa/3$ (см. табл. 1).

2.3. Степень разработанности MVP-модели

В настоящее время проведены исследования MVP-модели с параметрами обеспечивающими, монотонность кривой течения (преимущественно с условием $\kappa = 1.2\beta$). Получены реологические характеристики полимерных жидкостей с помощью метода последовательного приближения с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости, а также показано качественное и количественное совпадение предсказаний MVP-модели с экспериментальными данными для растворов полимеров [4, 8]. В работе [8] предложена методика учета полидисперсности полимерной жидкости. Исследовано влияние молекулярной массы на сдвиговую и продольную вязкость линейных полимеров, описываемых MVP-моделью [7]. Проведено численное моделирование ряда технологических процессов переработки полимерных жидкостей [10, 86, 87].

В работах [88, 89] эта модель проверялась на соответствие типовым вискозиметрическим течениям реальных полимерных жидкостей. Также модель применялась для расчета наложения малых осциллирующих колебаний на простое сдвиговое течение в параллельном и ортогональном сдвигу направлениях [90]. В результате этого численного эксперимента были получены составляющие комплексного модуля сдвига, динамической вязкости и угла динамических потерь в зависимости от частоты вынуждающих колебаний, скорости сдвига и числа Дебора (De). В ходе сравнения полученных теоретических зависимостей с дан-

ными экспериментов выявлено качественное соответствие. Все это позволило говорить об адекватности реологической модели, и использовать ее при расчете более сложных течений [11, 91]. В частности, модель Виноградова–Покровского целесообразно применять при моделировании реальных технологических процессов [10, 87, 92].

Для описания немонотонного характера стационарной вязкости при одноосном растяжении в работе [93] введена зависимость параметра β , определяющего влияние ориентации окружающих макромолекул на анизотропию подвижности, от первого инварианта структурного тензора в виде:

$$\beta(\text{tr}(\mathbf{a})) = \frac{\beta_0 + p_0 \text{tr}(\mathbf{a})}{1 + p_0 \text{tr}(\mathbf{a})}.$$

В [93] проведено также исследование влияния параметра β_0 на вид стационарных и нестационарных вискозиметрических функций, в результате отмечен незначительный вклад данного параметра в сдвиговую вязкость.

2.4. Выводы по главе

Проведенная в настоящей главе процедура вывода MVP-модели показала, что ее основной отличительной чертой, позволяющей описывать особенности реологии концентрированных растворов и расплавов полимеров, является введение анизотропного тензорного коэффициента трения. Наличие двух параметров анизотропии – κ и β , дает возможность по отдельности учитывать жесткость (или степень переплетенности) полимерной цепочки и ее зацепления с окружающими макромолекулами. При этом используется предположение о гуковском законе упругости макромолекулы с независимым от текущей степени растянутости полимерной цепи коэффициентом упругости.

Стоит отметить, что при выводе данной модели не требуется проводить замыкание четвертых моментов случайной величины \mathbf{R} , что характерно для большинства мезоструктурных моделей.

Мезоструктурный подход, применяемый при выводе MVP-модели, позволил придать физический смысл параметрам, входящим в модель, а также установить связь таких макрохарактеристик, как η_{po} – полимерная вязкость и τ_0 – время релаксации, со среднеквадратичным размером полимерной цепи $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0$, которая является основной характеристикой, отражающей свойство мезоструктуры.

Предложена модификация исходного нулевого приближения модели Виноградова–Покровского путем введения в уравнение для тензора напря-

жений дополнительного слагаемого $\eta_s \mathbf{D}$ (54), представляющего поведение жидкости с полностью ориентированными и удлинёнными макромолекулярными цепочками, что приводит к линейному росту сдвигового напряжения при больших скоростях сдвига. Благодаря этому слагаемому появилась возможность формирования локального минимума на кривой течения, т.е. сделать зависимость немонотонной.

Использование одномолекулярного приближения, т.е. рассмотрение поведения выделенной макромолекулы в среде, образованной остальными полимерными цепочками, а также учет межмолекулярного взаимодействия за счет анизотропного коэффициента трения позволяют расширить применимость данной модели и на растворы полимеров, при этом в качестве окружающей среды будет выступать растворитель, а анизотропию подвижности можно трактовать как проявление внутренних гидродинамических взаимодействий между молекулами полимерной цепи.

Несмотря на достаточно большое количество работ, посвященных исследованию и применению MVP-модели, остается неизученным вопрос о ее прогностических способностях в области параметров анизотропии, отличных от $\kappa = 1.2\beta$. Для данной модели: не рассмотрено влияние параметров модели на вид кривой течения; не выведены аналитические соотношения для определения основных реологических характеристик; не найдены аналитические решения задач, моделирующих сдвиговые реометрические течения; не показана способность предсказывать сдвиговое расслоение потока, формирование гистерезисной петли и плато на измеряемых в экспериментах зависимостях. Рассмотрению данных вопросов посвящены следующие главы диссертации.

3. Система эволюционных уравнений MVP-модели

3.1. Вид системы эволюционных уравнений для сдвигового течения

Различные реологические модели, исходя из особенностей их построения и используемых для этого гипотез, могут лучше или хуже описывать вязкоупругие эффекты, наблюдаемые в экспериментах, а в некоторых случаях предсказывать неверные (физически нереализуемые) результаты. В связи с этим, прежде чем использовать реологическую модель для решения сложных прикладных задач, ее прогностические способности необходимо проверить на реометрических течениях.

Для полимерных жидкостей наиболее простым, но в то же время очень важным, является сдвиговое течение. Данный вид течения имеет место в большинстве измерительных приборов, применяемых для определения реологических характеристик растворов и расплавов полимеров, а также реализуется в технологических процессах переработки полимерных жидкостей: нанесение лакокрасочных покрытий, получение пленок и волокон, волочение и др.

Общей чертой сдвиговых течений является формирование одномерного поля скорости. В этом случае, несмотря на то, что граничные условия и уравнение движения (6) для разных видов сдвигового течения различны и, как следствие, отличаются формируемые в результате поля скорости и напряжения, для всех видов одномерных сдвиговых течений уравнение неразрывности удовлетворяется тождественно, а вид эволюционных уравнений в различных системах координат, в силу своей инвариантности, совпадает.

Так, в декартовой системе координат для одномерного прямолинейного течения, при котором $v_x(y, t)$, $v_y = v_z = 0$ и скорость сдвига равна $\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y}$, система эволюционных уравнений (56), (57) примет вид:

$$\sigma_{xy} = \eta_s \dot{\gamma} + \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} a_{xy}, \quad (64)$$

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} \left(a_{ij} - \frac{1}{3}(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})\delta_{ij} \right) \quad (ij \in \{xx, yy, zz, xz, yz\}),$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_0 \frac{\partial a_{xx}}{\partial t} + a_{xx} (1 + (\kappa - \beta) (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})) = \\ \hspace{15em} = 2\tau_0 \dot{\gamma} a_{xy} - 3\beta (a_{xx}^2 + a_{xy}^2 + a_{xz}^2), \quad (65) \\ \tau_0 \frac{\partial a_{xy}}{\partial t} + a_{xy} (1 + (\kappa - \beta) (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})) = \\ \hspace{10em} = \tau_0 \dot{\gamma} (a_{yy} + 1/3) - 3\beta (a_{xy} (a_{xx} + a_{yy}) + a_{xz} a_{yz}), \quad (66) \\ \tau_0 \frac{\partial a_{xz}}{\partial t} + a_{xz} (1 + (\kappa - \beta) (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})) = \\ \hspace{10em} = -3\beta (a_{xz} (a_{xx} + a_{zz}) + a_{xy} a_{yz}) = \tau_0 \dot{\gamma} a_{yz}, \quad (67) \\ \tau_0 \frac{\partial a_{yy}}{\partial t} + a_{yy} (1 + (\kappa - \beta) (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})) + 3\beta (a_{xy}^2 + a_{yy}^2 + a_{yz}^2) = 0, \quad (68) \\ \tau_0 \frac{\partial a_{yz}}{\partial t} + a_{yz} (1 + (\kappa - \beta) (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})) = \\ \hspace{10em} = -3\beta (a_{yz} (a_{yy} + a_{zz}) + a_{xy} a_{xz}), \quad (69) \\ \tau_0 \frac{\partial a_{zz}}{\partial t} + a_{zz} (1 + (\kappa - \beta) (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})) + 3\beta (a_{xz}^2 + a_{yz}^2 + a_{zz}^2) = 0. \quad (70) \end{array} \right.$$

В случае криволинейного сдвигового течения, при котором $v_\varphi(r, t)$, $v_r = v_z = 0$, система эволюционных уравнений MVP-модели в цилиндрической системе координат аналогична (65)-(70), если сделать замену переменных $x \rightarrow \varphi$ и $y \rightarrow r$:

$$\sigma_{r\varphi} = \eta_s \dot{\gamma} + \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} a_{r\varphi}, \quad \sigma_{ij} = \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} a_{ij} \quad (ij \in \{rr, \varphi\varphi, zz, rz, \varphi z\}), \quad (71)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_0 \frac{\partial a_{rr}}{\partial t} + a_{rr} (1 + (\kappa - \beta) (a_{rr} + a_{\varphi\varphi} + a_{zz})) + 3\beta (a_{rr}^2 + a_{r\varphi}^2 + a_{rz}^2) = 0, \quad (72) \\ \tau_0 \frac{\partial a_{r\varphi}}{\partial t} + a_{r\varphi} (1 + (\kappa - \beta) (a_{rr} + a_{\varphi\varphi} + a_{zz})) = \\ \hspace{10em} = \tau_0 \dot{\gamma} (a_{rr} + 1/3) - 3\beta (a_{r\varphi} (a_{rr} + a_{\varphi\varphi}) + a_{rz} a_{\varphi z}), \quad (73) \\ \tau_0 \frac{\partial a_{rz}}{\partial t} + a_{rz} (1 + (\kappa - \beta) (a_{rr} + a_{\varphi\varphi} + a_{zz})) = \\ \hspace{10em} = -3\beta (a_{rz} (a_{rr} + a_{zz}) + a_{r\varphi} a_{\varphi z}), \quad (74) \\ \tau_0 \frac{\partial a_{\varphi\varphi}}{\partial t} + a_{\varphi\varphi} (1 + (\kappa - \beta) (a_{rr} + a_{\varphi\varphi} + a_{zz})) = \\ \hspace{10em} = 2\tau_0 \dot{\gamma} a_{r\varphi} - 3\beta (a_{r\varphi}^2 + a_{\varphi\varphi}^2 + a_{\varphi z}^2), \quad (75) \\ \tau_0 \frac{\partial a_{\varphi z}}{\partial t} + a_{\varphi z} (1 + (\kappa - \beta) (a_{rr} + a_{\varphi\varphi} + a_{zz})) = \\ \hspace{10em} = \tau_0 \dot{\gamma} a_{rz} - 3\beta (a_{\varphi z} (a_{\varphi\varphi} + a_{zz}) + a_{r\varphi} a_{rz}), \quad (76) \\ \tau_0 \frac{\partial a_{zz}}{\partial t} + a_{zz} (1 + (\kappa - \beta) (a_{rr} + a_{\varphi\varphi} + a_{zz})) + 3\beta (a_{rz}^2 + a_{\varphi z}^2 + a_{zz}^2) = 0, \quad (77) \end{array} \right.$$

где $\dot{\gamma} = \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} - \frac{v_\varphi}{r}$ - скорость сдвига.

В следующем разделе настоящей главы проведено исследование поведения системы эволюционных уравнений MVP-модели (65)-(70) с целью:

- выделения диапазона параметров, обеспечивающих существование допустимых решений системы эволюционных уравнений;
- получения соотношений для зависимостей от скорости сдвига основных реологических характеристик полимерных жидкостей и переменных, отражающих состояние ее мезоструктуры;
- установления влияния значений параметров модели на вид реологических характеристик.

3.2. Исследование системы эволюционных уравнений в стационарном случае

3.2.1. Аналитическое решение

В стационарном случае ($\partial(*)/\partial t = 0$) система эволюционных уравнений MVP-модели для сдвигового течения (65)-(70) преобразуется к системе нелинейных уравнений. В результате из соотношений (67) и (69) вытекает, что $a_{xz} = a_{yz} = 0$. С учетом этих упрощений уравнение (70) принимает вид уравнения 2-го порядка относительно компоненты структурного тензора a_{zz} , которое имеет два решения:

$$a_{zz} = 0, \quad a_{zz} = \frac{(\beta - \kappa)(a_{xx} + a_{yy}) - 1}{(\kappa + 2\beta)}. \quad (78)$$

Однако второе из решений физически реализоваться не может, поскольку не соответствует условию состояния равновесия ($\mathbf{a} = 0$) и, как следствие, приводит к отрицательным значениям среднеквадратичного удлинения (37).

С учетом равенства нулю компонент структурного тензора a_{xz} , a_{yz} и a_{zz} система уравнений (65)-(70) в стационарной постановке примет вид:

$$a_{xx} (1 + (\kappa - \beta)(a_{xx} + a_{yy})) + 3\beta (a_{xx}^2 + a_{xy}^2) = 2\tau_0 \dot{\gamma} a_{xy}, \quad (79)$$

$$a_{xy} (1 + (\kappa + 2\beta)(a_{xx} + a_{yy})) = \tau_0 \dot{\gamma} (a_{yy} + 1/3), \quad (80)$$

$$a_{yy} (1 + (\kappa - \beta)(a_{xx} + a_{yy})) + 3\beta (a_{xy}^2 + a_{yy}^2) = 0. \quad (81)$$

Для упрощения соотношения (80) найдем разность уравнений (79) и (81). В результате получим:

$$2a_{xy}^2 = (a_{xx} - a_{yy}) \left(a_{yy} + \frac{1}{3} \right). \quad (82)$$

Используем выражение (82) для исключения слагаемого a_{xy}^2 из уравнения (81) и выразим из получившегося соотношения компоненту структурного тензора a_{xx} :

$$a_{xx} = \frac{a_{yy}(\beta - 2 - a_{yy}(\beta + 2\kappa))}{(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}. \quad (83)$$

Тогда

$$a_{xx} + a_{yy} = \frac{2a_{yy}(\beta - 1)}{(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}, \quad (84)$$

$$a_{xx} - a_{yy} = -\frac{2a_{yy}(1 + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}{(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}. \quad (85)$$

Подставим уравнение (85) в (82), а (84) в (80) и возведем результаты в квадрат. Затем приравняем полученные выражения для a_{xy}^2 и найдем соотношение для $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{-\frac{3a_{yy}\beta^2(1 + a_{yy}(\beta + 2\kappa))(1 + a_{yy}(4\beta + 2\kappa - 3))^2}{\tau_0^2(3a_{yy} + 1)(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))^3}}. \quad (86)$$

Используя уравнения (64), (80) и (84), найдем соотношения для основных реологических характеристик полимерных жидкостей как функции переменной a_{yy} :

$$\sigma_{xy} = \dot{\gamma} \left(\eta_s + \eta_{po} \frac{(1 + 3a_{yy})(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_{yy}(4\beta + 2\kappa - 3))} \right), \quad (87)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}} = \eta_s + \eta_{po} \frac{(1 + 3a_{yy})(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_{yy}(4\beta + 2\kappa - 3))}, \quad (88)$$

$$\Psi_1 = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\dot{\gamma}^2} = -\frac{3\eta_{po} 2a_{yy}(1 + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}{\tau_0 \dot{\gamma}^2 (\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}, \quad (89)$$

$$\Psi_2 = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{\dot{\gamma}^2} = \frac{3\eta_{po} a_{yy}}{\tau_0 \dot{\gamma}^2}. \quad (90)$$

Поскольку для MVP-модели среднестатистическое состояние мезоструктуры в процессе течения определяется тензором $\langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle = \langle R^2 \rangle_0 \left(\mathbf{a} + \frac{1}{3} \mathbf{E} \right)$, то значение относительного среднеквадратичного удлинения будет равняться:

$$r = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} = a_{xx} + a_{yy} + 1 = 1 + \frac{2a_{yy}(\beta - 1)}{(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}. \quad (91)$$

Среднестатистическая ориентация макромолекулы, характеризуемая углом χ между вектором \mathbf{R} и вектором скорости в центре гантели (последний в данном течении совпадает с направлением оси x) определяется из уравнения:

$$\chi = \operatorname{arctg} \left(\sqrt{\frac{a_{yy} + 2/3}{a_{xx} + 1/3}} \right). \quad (92)$$

Соотношение (86) совместно с уравнениями (87)-(92) определяют, соответственно, параметрическую зависимость от скорости сдвига сдвигового напряжения, вязкости, первой и второй разностей нормальных напряжений, а также относительного среднеквадратичного удлинения и среднестатистической ориентации мезоструктуры.

3.2.2. Определение диапазона изменения значений компоненты структурного тензора a_{yy}

Для того чтобы построить полученные выше параметрические зависимости, необходимо определить, в каких пределах может меняться значение параметра a_{yy} . Для этой цели воспользуемся тем, что соотношение (86) является уравнением четвертой степени относительно компоненты a_{yy} :

$$a_{yy}^4 + A_1 a_{yy}^3 + B_1 a_{yy}^2 + C_1 a_{yy} + D_1 = 0, \quad (93)$$

с коэффициентами, зависящими от параметров модели и скорости сдвига $\dot{\gamma}$:

$$A_1 = \frac{\beta^2(27 - 90\beta - 72\kappa) + 36\beta^2(\beta + \kappa)(2\beta + \kappa) + 2\tau_0^2\dot{\gamma}^2(5\beta + \kappa)(\beta + 2\kappa)^2}{3(\tau_0^2\dot{\gamma}^2(\beta + 2\kappa)^3 + \beta^2(\beta + 2\kappa)(4\beta + 2\kappa - 3)^2)},$$

$$B_1 = \frac{(9 + 4\tau_0^2\dot{\gamma}^2)\beta^2 + 2(3 + 5\tau_0^2\dot{\gamma}^2)\beta\kappa + 4\tau_0^2\dot{\gamma}^2\kappa^2 - 6\beta}{\beta(\tau_0^2\dot{\gamma}^2(\beta + 2\kappa)^3 + \beta^2(\beta + 2\kappa)(4\beta + 2\kappa - 3)^2)},$$

$$C_1 = \frac{3 + 6\tau_0^2\dot{\gamma}^2(\beta + \kappa)}{3\beta^2(\tau_0^2\dot{\gamma}^2(\beta + 2\kappa)^3 + \beta^2(\beta + 2\kappa)(4\beta + 2\kappa - 3)^2)},$$

$$D_1 = \frac{\tau_0^2\dot{\gamma}^2\beta^3}{3(\tau_0^2\dot{\gamma}^2(\beta + 2\kappa)^3 + \beta^2(\beta + 2\kappa)(4\beta + 2\kappa - 3)^2)}.$$

Уравнение (93) может иметь два или четыре действительных корня и вообще не иметь действительных корней. Их количество определяется знаками коэффициента a_1 , выражения $a_1^2 - 4c_1$ и дискриминанта

$$\mathcal{D}(\kappa, \beta, \tau_0\dot{\gamma}) = 16 a_1^4 c_1 - 4 a_1^3 b_1^2 - 27 b_1^4 + 144 a_1 b_1^2 c_1 - 128 a_1^2 c_1^2 + 256 c_1^3, \quad (94)$$

где

$$a_1 = B_1 - \frac{3A_1^2}{8},$$

$$b_1 = \frac{A_1^3}{8} - \frac{A_1 B_1}{2} + C_1,$$

$$c_1 = D_1 - \frac{3A_1^4}{256} + \frac{A_1^2 B_1}{16} - \frac{A_1 C_1}{4}.$$

На рисунке 15 представлен вид кривой $\mathcal{D} = 0$ для $\kappa/\beta = 0.1$. В области **I**, где $\mathcal{D} < 0$, существует два действительных корня уравнения (93), в области **II**, где $\mathcal{D} > 0$, $a_1 < 0$ и $a_1^2 - 4c_1 > 0$, существует четыре действительных решения рассматриваемого уравнения, в области **III** у уравнения (93) действительные решения отсутствуют.

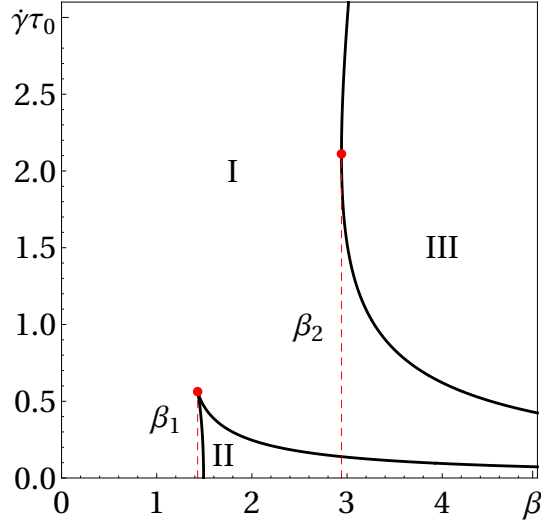


Рис. 15. Кривая $\mathcal{D} = 0$ на фазовой плоскости $\{\beta, \tau_0 \dot{\gamma}\}$

Поскольку соотношение $\mathcal{D} = 0$ является кубическим уравнением относительно $\dot{\gamma}^2$, то можно аналитически определить значения параметров β_1 и β_2 , при которых происходит переход из области с двумя действительными решениями (**I**) в область с четырьмя решениями (**II**), а также из области с двумя решениями (**I**) в область с чисто мнимыми решениями (**III**):

$$\beta_1 = \frac{\kappa (886\beta^4 + 918\beta^3\kappa + 421\beta^2\kappa^2 + 80\beta\kappa^3 + 3\kappa^4)}{4(2\beta + \kappa)^2(\beta + 2\kappa)(11\beta^2 + 10\beta\kappa + 3\kappa^2)} + \frac{284\beta^5 - 3\sqrt{(-2\beta^2 + \beta\kappa + \kappa^2)^2(3\beta^2 + 2\beta\kappa + \kappa^2)^3}}{4(2\beta + \kappa)^2(\beta + 2\kappa)(11\beta^2 + 10\beta\kappa + 3\kappa^2)}, \quad (95)$$

$$\beta_2 = \begin{cases} \frac{3\beta}{\beta+2\kappa}, & \kappa/\beta < 1 \\ 1, & \kappa/\beta > 1. \end{cases} \quad (96)$$

Тогда, например, для $\kappa/\beta = 0.5$ значения $\beta_1 \approx 1.17$, $\beta_2 = 1.5$, а для $\kappa/\beta = 1.5$ — $\beta_1 \approx 0.84$, $\beta_2 = 1$.

Характерный вид зависимости $a_{yy}(\dot{\gamma})$, выраженный формулой (86), для $\kappa/\beta < 1$ (случай 1) и $\kappa/\beta > 1$ (случай 2) при различных значениях β представлен на рисунке 16. Независимо от значения параметра β все решения, которые

не удовлетворяют условию $a_{yy} = 0$ при $\dot{\gamma} = 0 \text{ с}^{-1}$ (см. кривые 1^* и 2^* на рис. 16), можно отбросить, так как они дают физически не реализуемые решения. Тогда в обоих случаях для $\beta < \beta_1$ (кривые 1) на всем интервале значений скорости сдвига имеет место одно гладкое монотонно убывающее решение, удовлетворяющее начальному условию $a_{yy} = 0$. Поскольку для $\beta > \beta_2$ (кривые 3) существуют четыре действительных решения только при скоростях сдвига близких к нулю, то применение MVP-модели при $\beta > \beta_2$ физически не обосновано. В диапазоне $\beta_1 < \beta < \beta_2$ поведение функции $a_{yy}(\dot{\gamma})$ различно для $\kappa/\beta < 1$ и $\kappa/\beta > 1$. Так, в первом случае существует решение (см. кривая 2 на рис. 16а), удовлетворяющее условию $a_{yy} = 0$ при $\dot{\gamma} = 0 \text{ с}^{-1}$, которое имеет неоднозначность при малых скоростях сдвига, поэтому оно также физически не реализуемо. Следовательно, для $\kappa/\beta < 1$ MVP-модель следует применять только при $\beta < \beta_1$. Для случая $\kappa/\beta > 1$ в диапазоне $\beta_1 < \beta < \beta_2$ зависимость $a_{yy}(\dot{\gamma})$ остается гладкой монотонно убывающей функцией, и, как следствие, MVP-модель может быть применима вплоть до $\beta < \beta_2 = 1$. Приведенные выше рассуждения отражены на рисунке 17, где область **I** параметров $\{\kappa, \beta\}$, соответствует случаю $\kappa/\beta < 1$, а **II** — случаю $\kappa/\beta > 1$. Вне данных областей MVP-модель предсказывает физически недостоверные результаты — область **III**.

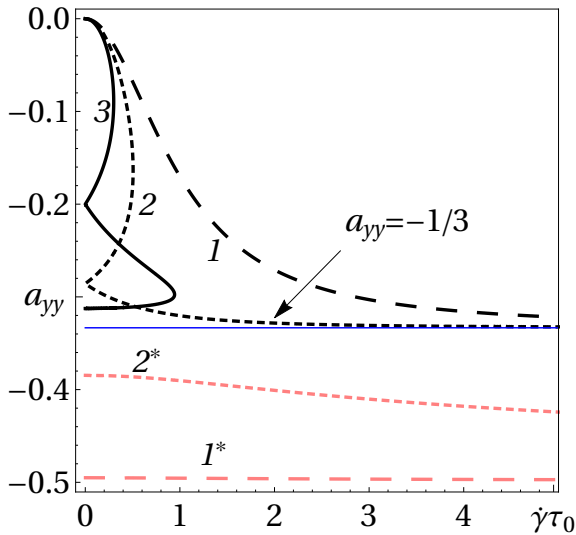
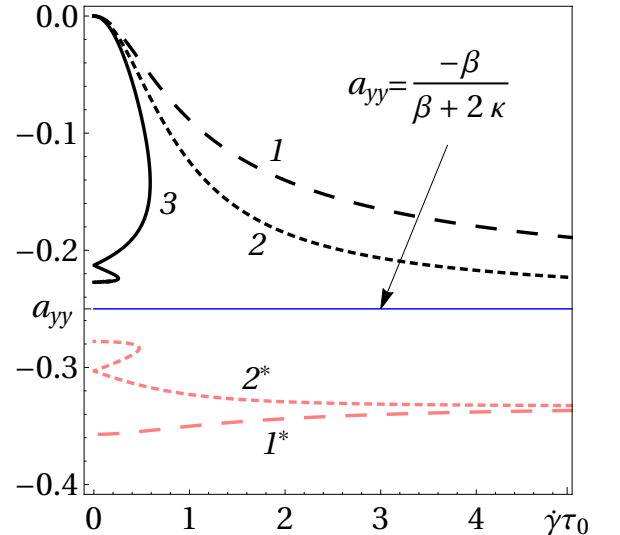
(а) $\kappa/\beta = 0.5$: $\beta = 1.01 (1, 1^*); 1.3 (2, 2^*); 1.6 (3)$ (б) $\kappa/\beta = 1.5$: $\beta = 0.3 (1, 1^*); 0.9 (2, 2^*); 1.1 (3)$

Рис. 16. Зависимость $a_{yy}(Wi)$ при $\beta < \beta_1$ – широкий штрих, $\beta_1 < \beta < \beta_2$ – мелкий штрих, $\beta > \beta_2$ – сплошная линия

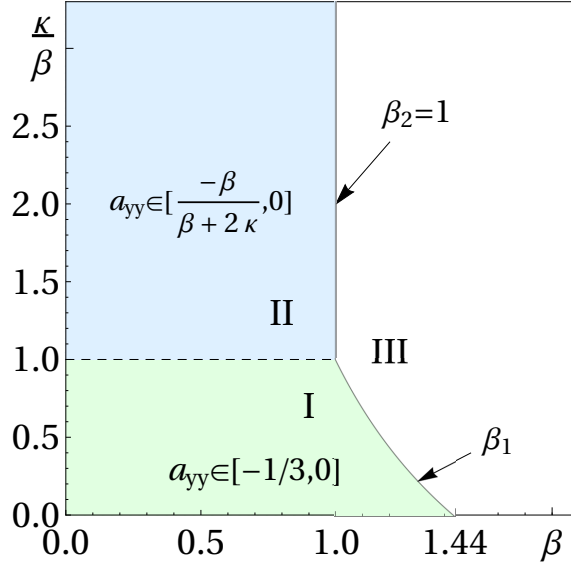


Рис. 17. Области значений параметров $\{\kappa, \beta\}$, удовлетворяющих в состоянии покоя условию $a_{yy} = 0$ — I, II, и область, где MVP-модель не применима — III

В выделенных диапазонах параметров $\{\beta, \kappa/\beta\}$ зависимость компоненты структурного тензора от скорости сдвига $a_{yy}(\dot{\gamma})$ является монотонно убывающей функцией с горизонтальной асимптотой:

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} a_{yy}(\dot{\gamma}) = \begin{cases} -1/3, & \kappa/\beta < 1, \\ -\beta/(\beta + 2\kappa), & \kappa/\beta > 1. \end{cases} \quad (97)$$

Таким образом диапазон изменения a_{yy} будет зависеть от параметров модели κ и β :

$$\begin{cases} a_{yy} \in [-1/3, 0], & \text{если } 0 < \kappa/\beta < 1, \quad 0 < \beta < \beta_1 \\ a_{yy} \in [-\beta/(\beta + 2\kappa), 0], & \text{если } \kappa/\beta > 1, \quad 0 < \beta < 1. \end{cases} \quad (98)$$

3.2.3. Влияние значений параметров модели на форму предсказываемых ею реологических характеристик

С учетом установленного диапазона изменения компоненты структурного тензора a_{yy} на рисунке 18 построены зависимости основных реологических характеристик полимерных жидкостей от скорости сдвига при различных значениях параметров модели, которые приведены в таблице 2.

Из рисунка 18 следует, что MVP-модель с параметрами, соответствующими немонотонной кривой течения, предсказывает убывание вязкости и первой разности нормальных напряжений с увеличением скорости сдвига, а также ненулевую функцию второй разности нормальных напряжений, что качественно согласуется с экспериментальными данными для полимерных жидкостей (см. рис. 1 и 3).

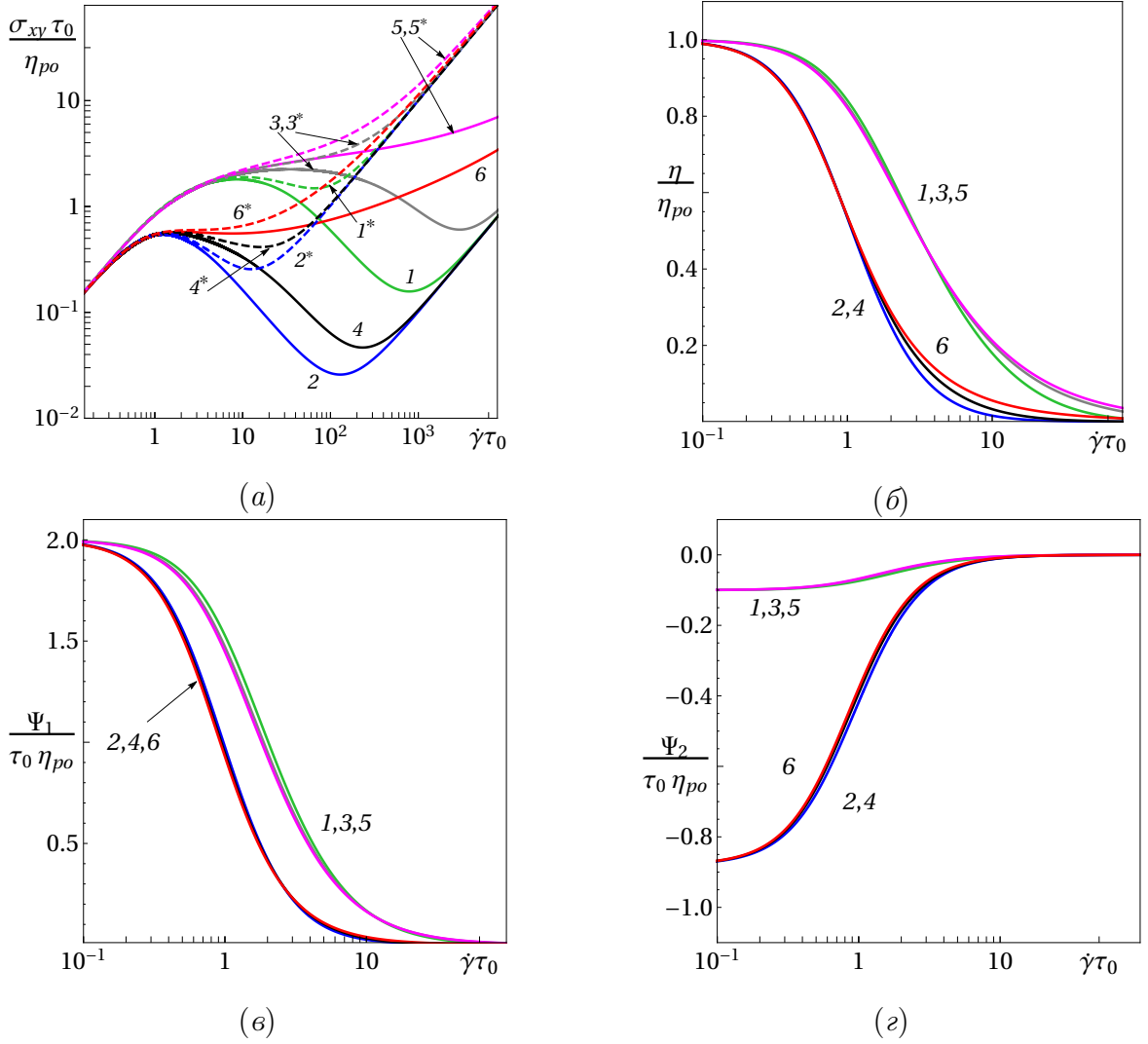


Рис. 18. Зависимости от скорости сдвига реологических характеристик (в безразмерной форме): сдвигового напряжения (кривая течения) (а); вязкости (б); первой и второй разностей нормальных напряжений (в) и (г), соответственно

κ/β	0.2	0.2	0.8	0.8	1.1	1.1
β	0.1	0.88	0.1	0.88	0.1	0.88
η_{po}/η_s	10^{-4}					
номер кривой	1	2	3	4	5	6
η_{po}/η_s	10^{-2}					
номер кривой	1*	2*	3*	4*	5*	6*

Табл. 2. Номера кривых на рис. 18 и соответствующие им параметры модели

По предельным значениям построенных выше реологических характеристик возможно определение четырех (η_s , η_{po} , τ_0 , β) из пяти параметров MVP-модели. При этом η_s и η_{po} связаны с предельными значениями вязкости следующим образом:

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta = \eta_s + \eta_{po} \quad \text{и} \quad \eta_\infty = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta = \eta_s. \quad (99)$$

Время релаксации τ_0 и параметр анизотропии β могут быть найдены теоретически по предельным значениям функций первой и второй разностей нормальных напряжений в состоянии покоя:

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \Psi_1 = 2\tau_0 \eta_{po} \quad \text{и} \quad \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \Psi_1 = 0, \quad (100)$$

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \Psi_2 = -\beta \tau_0 \eta_{po} \quad \text{и} \quad \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \Psi_2 = 0. \quad (101)$$

Однако на практике проведение экспериментальных измерений в большом диапазоне значений скорости сдвига связано с техническими трудностями, особенно для функций Ψ_1 и Ψ_2 .

Как видно из рисунка 19, изменение значений параметров модели, с одной стороны, слабо влияет на форму зависимости среднестатистического угла ориентации мезоструктуры от скорости сдвига, с другой — приводит к качественному изменению поведения ее среднеквадратичного растяжения при увеличении скорости сдвига.

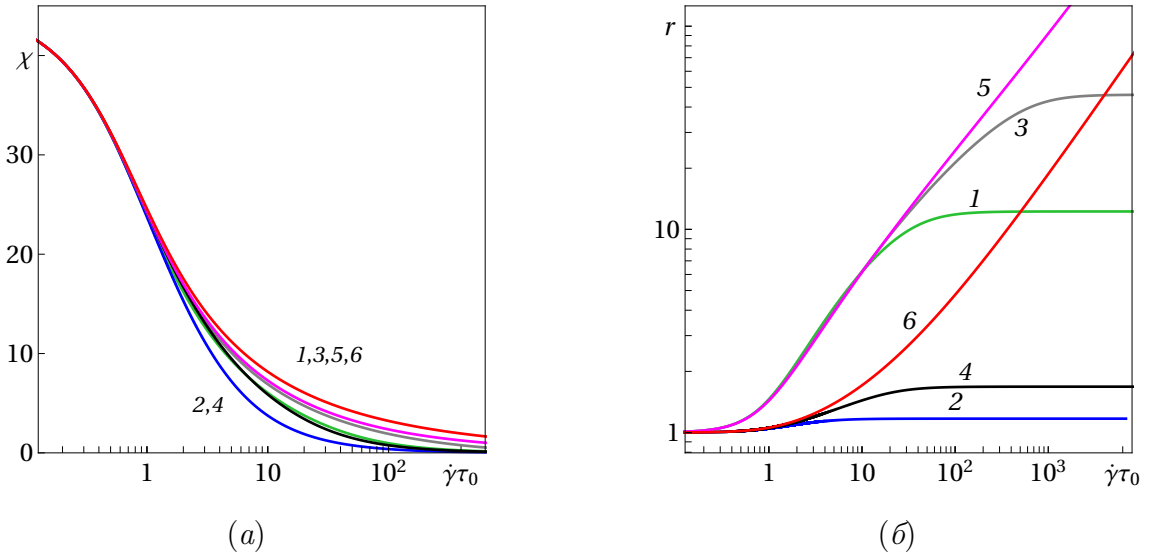


Рис. 19. Зависимости переменных, моделирующих состояние мезоструктуры жидкости, от безразмерной скорости сдвига: среднестатистического угла ориентации мезоструктуры (а); относительного среднеквадратичного удлинения мезоструктуры (б) для параметров из табл. 2

Исходя из характера изменения относительного среднеквадратичного удлинения макромолекулы (91) в предельных случаях $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ и $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ можно показать, что, хотя при выводе MVP-модели ограничение на величину среднеквадратичного удлинения упругой гантели не накладывалось, макромолекула не может растягиваться бесконечно:

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} r = 1, \quad \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} r = \begin{cases} \lim_{a_{yy} \rightarrow -1/3} r = \frac{1 - \kappa}{(\beta - \kappa)}, & \text{если } 0 < \kappa/\beta < 1, \\ \lim_{a_{yy} \rightarrow -\beta/(\beta+2\kappa)} r = \infty, & \text{если } \kappa/\beta > 1. \end{cases} \quad (102)$$

Согласно соотношению (102) для $\kappa \in (0, 1)$ и $\beta = 1$ среднеквадратичного удлинения упругой гантели не происходит ($r = 1$), т. е. в данном случае MVP-модель описывает эволюцию мезоструктуры как жесткой частицы. При $0 < \kappa/\beta < 1$ и $\beta > 1$ предельное среднеквадратичное удлинение становится меньше равновесного

$$\frac{1 - \kappa}{(\beta - \kappa)} < 1,$$

что физически не обосновано. Приведенные рассуждения отражены на рисунке 20, где на фазовой плоскости параметров модели $\{\beta, \kappa/\beta\}$ выделены области с ограниченным (I) и с бесконечным (II) растяжением мезоструктуры, а также область, в которой MVP-модель предсказывает сжатие мезоструктуры при увеличении скорости сдвига (IV). Поскольку последний из перечисленных вариантов поведения мезоструктуры физически не обоснован для полимерных жидкостей, то (IV) совместно с (III) образует область, где MVP-модель не применима.

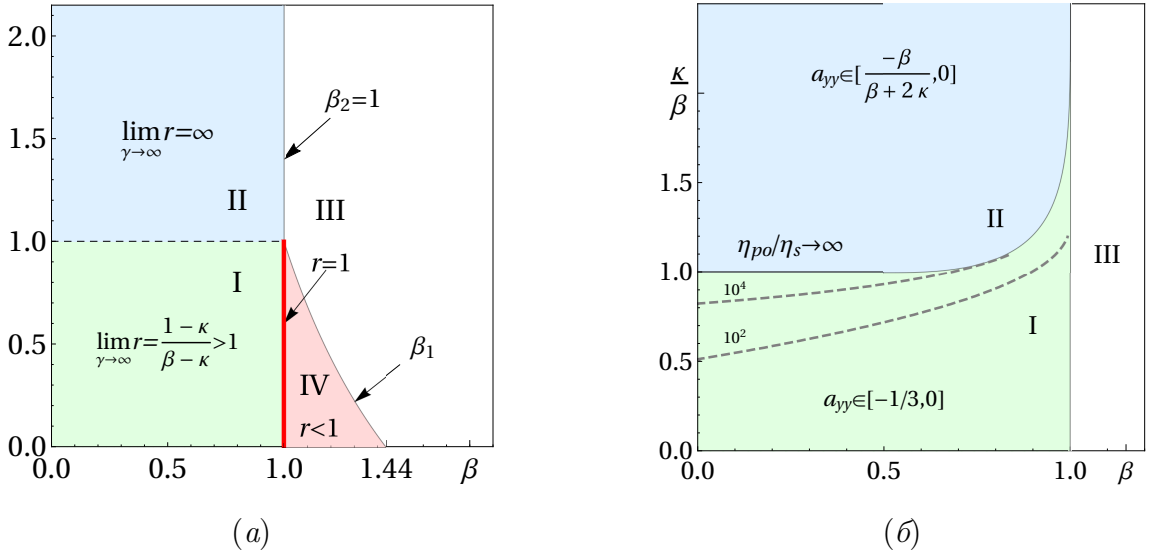


Рис. 20. Области значений параметров $\{\kappa, \beta\}$ с качественно различным поведением относительного среднеквадратичного удлинения мезоструктуры (а) и кривых течения (б)

Как видно из рисунка 18а, в зависимости от значений параметров κ , β и η_{po}/η_s MVP-модель может предсказывать как монотонный, так и немонотонный вид кривой течения. Критерий немонотонности кривой течения определяется из условия существования действительных решений уравнения

$$\frac{d\sigma_{xy}}{da_{yy}} = 0$$

в допустимом диапазоне изменения параметра a_{yy} . При $\eta_{po}/\eta_s \rightarrow \infty$ можно получить аналитические соотношения для данного критерия, которые будут иметь вид:

$$\begin{cases} (3 + 2\kappa)^3 - 6\beta(36 - 33\kappa + 16\kappa^2) - 26\beta^3 + \beta^2(90 - 102\kappa) < 0 & \text{для } \kappa/\beta > 1, \\ \beta < 1 & \text{для } \kappa/\beta < 1. \end{cases} \quad (103)$$

На рисунке 20б выделена области **I** параметров модели $\{\beta, \kappa/\beta\}$, удовлетворяющая вышеприведенному критерию немонотонности кривой течения. Для параметров, принадлежащих области **II** кривая течения монотонна. В области **III** MVP-модель не применима.

Снижение значения η_{po}/η_s влечет за собой уменьшение размера области параметров модели, которые обеспечивают немонотонность кривой течения (см. область **I**, штриховые линии для $\eta_{po}/\eta_s = 10^4$ и 10^2). При этом время релаксации τ_0 качественно не влияет на форму кривой течения.

3.3. Выводы по главе

Получены аналитические соотношения, связывающие основные реологические характеристики полимерных жидкостей со скоростью сдвига. Показано, что эти зависимости качественно описывают особенности поведения растворов и расплавов полимеров, такие как уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига, ненулевые значения первой и второй разностей нормальных напряжений. Установлено, что MVP-модель, в зависимости от значений ее параметров β, κ и η_{po}/η_s , может предсказывать монотонные и немонотонные кривые течения. На плоскости параметров модели $\{\beta, \kappa/\beta\}$ выделены области с качественно различным поведением кривой течения. Обнаружено, что если параметры модели удовлетворяют условиям $\kappa/\beta < 1$ и $\beta < 1$, т. е. если вклад ориентации β в анизотропию окружающей среды превышает вклад удлинения κ , то MVP-модель предсказывает ограниченное удлинение мезоструктуры материала, несмотря на то, что данное свойство, хотя и является физически обоснованным, явно не вводится в модель на этапе построения ее реологических соотношений.

Следует отметить, что аналогичные рассуждения и результаты имеют место также для системы реологических уравнений MVP-модели (72)-(77), записанной в цилиндрической системе координат, поскольку она структурно совпадает с исследованной выше системой (65)-(70) в декартовой системе координат.

В следующей главе рассмотрены задачи, моделирующие реометрические течения сдвигового типа для жидкостей, описываемых MVP-моделью с немонотонными кривыми течения.

4. Реометрические течения сдвигового типа

При описании поведения материалов используют различные характеристики. Для полимерных жидкостей наиболее важными и широко используемыми являются: «кривая течения» и сдвиговая вязкость, которые определяют связь между касательным напряжением и скоростью сдвига; первая и вторая разности нормальных напряжений, отражающие упругие свойства материала. По виду этих характеристик определяют особенности поведения жидкостей и проводят их классификацию.

В предыдущей главе показано, что MVP-модель предсказывает характерное для полимерных жидкостей уменьшение первой разности нормальных напряжений с увеличением скорости сдвига и ненулевые значения второй разности. Это выгодно отличает ее от многих распространенных мезоструктурных реологических моделей. Кроме того, было отмечено, что в зависимости от значений параметров MVP-модель может предсказывать монотонный или немонотонный вид кривой течения.

Для экспериментального определения вида кривой течения и значений параметров модели используют реометры, в которых реализуются различные сдвиговые течения. В ходе таких реометрических экспериментов устанавливают зависимости между измеряемыми и задаваемыми величинами: расходом и перепадом давления, угловой скоростью и вращательным моментом. Поэтому для соотнесения полученной экспериментально зависимости с кривой течения необходимо установить связь между соответствующими переменными. Для силовых переменных установить связь с касательным напряжением удастся относительно легко, а связать измеряемые экспериментально кинематические переменные со скоростью сдвига без введения дополнительных предположений и гипотез невозможно.

В настоящее время для этой цели широко применяют стандартный подход, который заключается в использовании предположений о кинематике реализуемого в ячейке реометра течения, соответствующего поведению ньютоновской жидкости, т.е. параболического профиля скорости при течении в капилляре и линейного профиля – в течении Куэтта. С другой стороны, как упоминалось в главе 1, для многих материалов, в том числе для полимерных жидкостей, экспериментально наблюдают эффект расслоения сдвигового потока изначально однородной и изотропной жидкости, при этом отмечается формирование кусочно-

линейного профиля скорости. Очевидно, что применение в данном случае стандартного подхода для перехода от измеряемых кинематических переменных к скорости сдвига становится некорректным. В результате для установления искомой зависимости измеряемых переменных от скорости сдвига возникает необходимость прямого решения задач, моделирующих реометрические сдвиговые течения с учетом эффекта расслоения.

Вследствие вышесказанного, в диссертационной работе проведено моделирование наиболее распространенных видов реометрических сдвиговых течений для жидкостей, описываемых модифицированной моделью Виноградова–Покровского. При этом расслоение потока учитывается за счет использования параметров, обеспечивающих немонотонность кривой течения.

Для описания изотермического течения несжимаемой жидкости применяются уравнения баланса массы и импульса, которые имеют вид:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (104)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma}, \quad (105)$$

где ρ – плотность, \mathbf{v} – вектор скорости, $\boldsymbol{\Sigma}$ – тензор напряжения, который определяется из соотношений:

$$\boldsymbol{\Sigma} = -p\mathbf{E} + 2\eta_s\mathbf{D} + 3\frac{\eta_{po}}{\tau_0} \left(\mathbf{a} - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{a})\mathbf{E} \right), \quad (106)$$

$$\overset{\nabla}{\mathbf{a}} + \frac{1 + (\kappa - \beta) \text{tr}(\mathbf{a})}{\tau_0} \mathbf{a} = \frac{2}{3}\mathbf{D} - 3\frac{\beta}{\tau_0} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}. \quad (107)$$

Здесь β и κ – скалярные коэффициенты, учитывающие, соответственно, вклад ориентации и удлинения мезоструктуры жидкости в анизотропию окружающей среды; η_0 и τ_0 – начальные значения сдвиговой вязкости и времени релаксации; $\overset{\nabla}{\mathbf{a}}$ и $\text{tr}(\mathbf{a}) = a_{ii}$ – верхняя конвективная производная и след тензора анизотропии. Общей чертой таких течений является формирование одномерного поля скорости:

$$v_x(y, t), \quad v_y = v_z = 0.$$

Как отмечалось в разделе 3.1, для всех видов одномерного сдвигового течения (в том числе криволинейных) уравнение неразрывности выполняется тождественно, система эволюционных уравнений одинакова, а изменяются только граничные условия и вид уравнения движения.

4.1. Установившееся прямолинейное течение Куэтта

Данный вид течения реализуется в зазоре между двумя параллельными пластинами, расположенными на расстоянии h друг от друга, за счет движения одной из них с постоянной скоростью V_w . В результате внутри зазора возникает одномерное поле скорости $v_x(y)$, $v_y = v_z = 0$. В этом случае уравнение движения принимает самый простой вид:

$$\sigma_{xy} = \text{const.} \quad (108)$$

В случае монотонной зависимости $\sigma_{xy}(\dot{\gamma})$ решение задачи однозначно. Оно предсказывает постоянство скорости сдвига внутри зазора и, как следствие, линейный профиль скорости: $v_x = V_w y$, $y \in (0, h)$. Благодаря известной кинематике течения и постоянству сдвигового напряжения, течение Куэтта является наиболее реологически привлекательным, поскольку позволяет легко определять основные реологические характеристики материала без введения дополнительных гипотез и аппроксимаций. Несмотря на то что технически такое течение сложно реализовать, тем не менее с его помощью часто моделируют криволинейные сдвиговые течения, возникающее в ротационных реометрах. Однако независимость напряжения от координаты, которая следует из уравнения (108), приводит к множественности возможных профилей скорости жидкостей, описываемых моделями с немонотонными кривыми течения.

4.1.1. Множественность стационарных решений

Немонотонность кривой течения приводит к неоднозначности решений, поскольку существуют напряжения, при которых каждой материальной точке внутри зазора соответствует три значения скорости сдвига ($\dot{\gamma}_I, \dot{\gamma}_{II}, \dot{\gamma}_{III}$) (см. рис. 21). При этом профиль скорости может быть как линейным, так и кусочно-линейным.

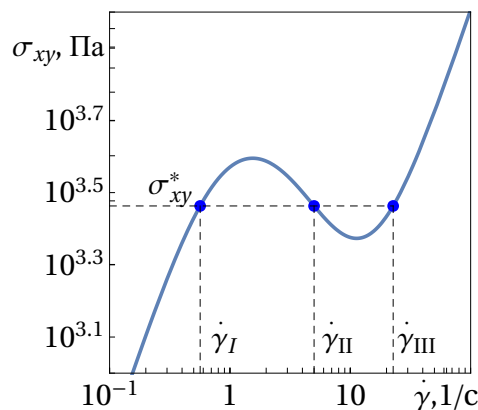


Рис. 21. Характерный вид немонотонной кривой течения

На рисунке 22 штриховой линией обозначен линейный профиль скорости, соответствующий напряжению σ_{xy}^* и аппаратной скорости сдвига $\dot{\gamma}_{II}$, а сплошными линиями представлены профили скорости для двухслойного течения, которые построены по соотношению:

$$v_x = \begin{cases} \dot{\gamma}_{down}y, & y \leq y_s, \\ \dot{\gamma}_{down}y_s + \dot{\gamma}_{up}(y - y_s), & y \geq y_s, \end{cases} \quad y_s = \frac{h\dot{\gamma}_{up} - V_w}{(\dot{\gamma}_{up} - \dot{\gamma}_{down})}, \quad (109)$$

где y_s – толщина нижнего слоя, а скорости сдвига $\dot{\gamma}_{down}$, $\dot{\gamma}_{up}$ образующие комбинации $\dot{\gamma}_I$ и $\dot{\gamma}_{II}$, $\dot{\gamma}_I$ и $\dot{\gamma}_{III}$ и т.д., соответствующие напряжению сдвига σ_{xy}^* и обеспечивающие выполнение условия $0 \leq y_s \leq h$.

Из соотношения (109) следует, что толщину слоя y_s можно определять однозначно только предполагая двухслойность течения, зная одновременно скорость движения пластины V_w и напряжение σ_{xy}^* , которому соответствуют значения пар $\{\dot{\gamma}_{down}, \dot{\gamma}_{up}\}$.

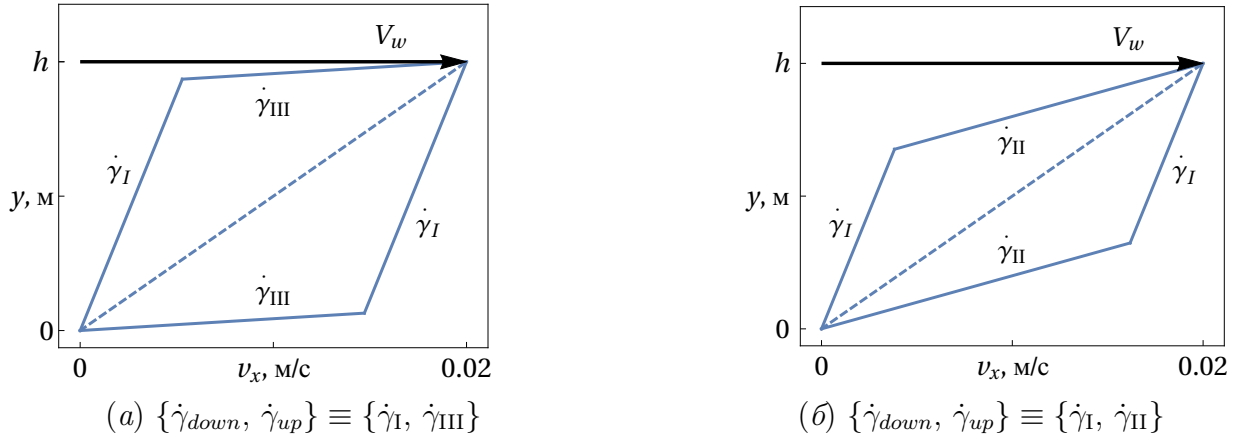
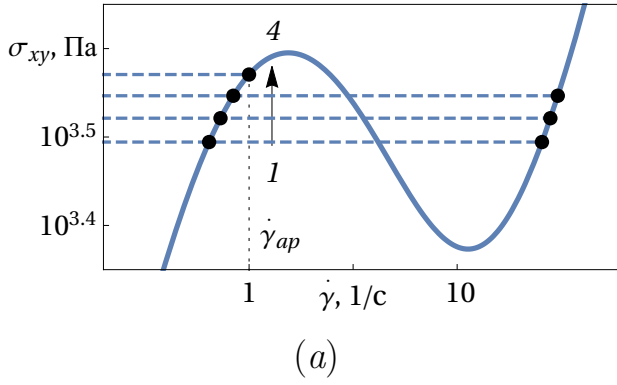


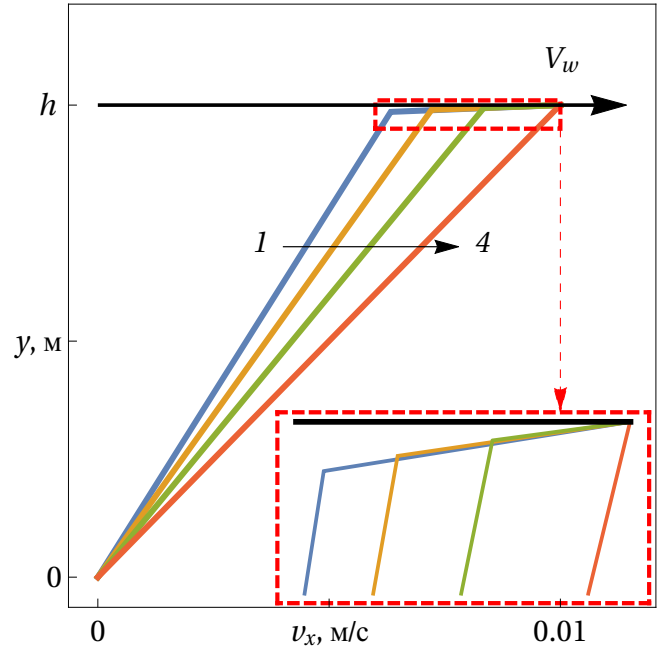
Рис. 22. Различные варианты профилей скорости, получаемые из аналитического решения для $V_w = 0.02$ м/с и напряжения $\sigma_{xy}^* = 2904.5$ Па

В случае моделирования вискозиметрического сдвигового течения с контролируемой скоростью движения пластины значение сдвигового напряжения заранее не известно, поэтому можно подобрать бесконечное множество сдвиговых напряжений $\sigma_{xy}(\dot{\gamma}_{down}) = \sigma_{xy}(\dot{\gamma}_{up})$, для которых справедливы неравенства $\dot{\gamma}_{down} < \dot{\gamma}_{ap} = V_w/h < \dot{\gamma}_{up}$. Эти неравенства обеспечивают выполнение условия $y_s \in (0, h)$. Пример таких решений для $V_w = 0.01$ м/с ($\dot{\gamma}_{ap} = V_w/h = 1$ с⁻¹) приведен на рисунке 23.



№	σ_{xy} , Па	$\dot{\gamma}_{down}$, c^{-1}	$\dot{\gamma}_{up}$, c^{-1}
1	3121	0.64	25.6
2	3321	0.73	28.1
3	3521	0.84	30.5
4	3721	1	—

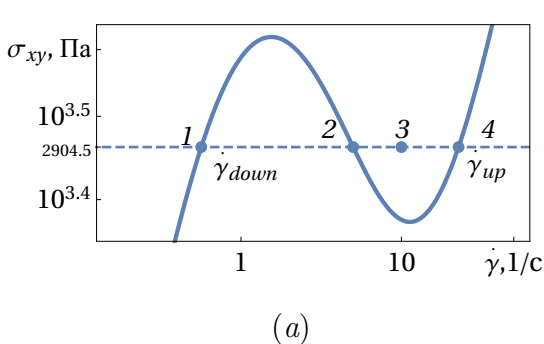
(б)



(e)

Рис. 23. Точки на кривой течения (а) и профили скорости (е), удовлетворяющие заданному граничному условию $\dot{\gamma}_{ap} = 1 \text{ c}^{-1}$ при различных напряжениях, приведенных в таблице (б)

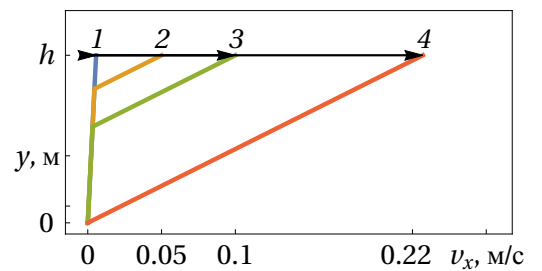
Рассматривая реометрическое течение с контролируемым сдвиговым напряжением $\sigma_{xy}^*(\dot{\gamma}_{down}) = \sigma_{xy}^*(\dot{\gamma}_{up})$, также можно подобрать бесконечное множество значений V_w (и соответственно $\dot{\gamma}_{ap}$), которые будут удовлетворять условию $y_s \in (0, h)$. Пример подобного решения для $\sigma_{xy}^* = 2904.5 \text{ Па}$ $\{\dot{\gamma}_{down} = 0.56 \text{ s}^{-1}, \dot{\gamma}_{up} = 22.7 \text{ c}^{-1}\}$ показан на рисунке 24. Из рисунка видно, что заданному напряжению сдвига соответствует несколько профилей скорости, каждый из которых отвечает течению с различными толщинами слоев.



(а)

№	$\dot{\gamma}_{ap}$, $1/c$
1	0.56
2	5
3	10
4	22.7

(б)



(e)

Рис. 24. Точки на кривой течения (а) и профили скорости (е), удовлетворяющие заданному напряжению $\sigma_{xy}^* = 2904.5 \text{ Па}$ при различных аппаратных скоростях сдвига, приведенных в таблице (б)

Дальнейшее увеличение количества слоев ведет к неограниченному возрастанию числа возможных профилей скорости из-за неоднозначного определения

толщин и положений слоев с различными скоростями сдвига.

Кусочно-линейному профилю скорости соответствуют кусочно-постоянные распределения скорости сдвига, вязкости и компонент тензора анизотропии. Это означает, что реологические свойства жидкости имеют точку разрыва на границе раздела слоев (см. рис. 25).

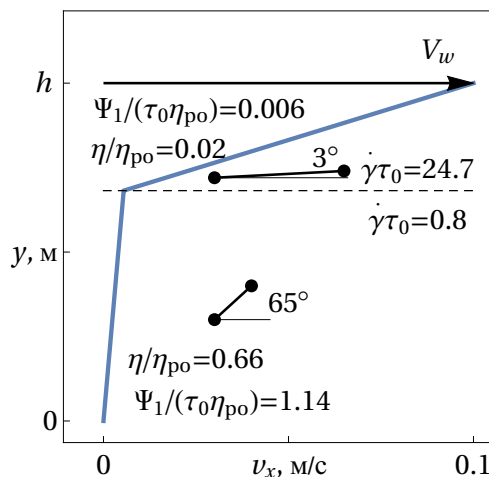


Рис. 25. Профиль скорости и значение реологических характеристик для $V_w = 0.1$ м/с и $\sigma_{xy} = 3458$ Па

Из представленных результатов следует, что задача прямолинейного установившегося сдвигового течения жидкости, описываемой любой реологической моделью с немонотонной кривой течения, имеет бесконечное количество стационарных решений как в случае контролируемой аппаратной скорости сдвига, так и при заданном напряжении сдвига.

Одно из стационарных решений, которое выделяется из многообразия всевозможных слоистых течений, является течение с линейным профилем скорости. Этому профилю соответствует однородное распределение переменных, которые характеризуют состояние мезоструктуры жидкости. Чтобы оценить возможность реализации данного однородного решения при различных значениях скорости движения верхней пластины, проведем исследование его устойчивости к малым возмущениям.

4.1.2. Анализ устойчивости линейного профиля скорости

Рассмотрим прямолинейное нестационарное сдвиговое течение Куэтта для жидкости, описываемой модифицированной моделью Виноградова–Покровского. Для удобства в настоящем разделе сделан переход к безразмерным переменным. В результате уравнение движения и система эволюционных уравнений записываются как:

$$\text{Re} \frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y},$$

$$\sigma_{xy}(t) = \frac{1}{k} \dot{\gamma}(y, t) + \frac{3}{\text{Wi}} a_{xy}(y, t), \quad (110)$$

$$\text{Wi} \frac{\partial a_{xx}}{\partial t} = 2\text{Wi} \dot{\gamma} a_{xy} - a_{xx} (1 + (\kappa - \beta) (a_{xx} + a_{yy})) - 3\beta (a_{xx}^2 + a_{xy}^2), \quad (111)$$

$$\text{Wi} \frac{\partial a_{xy}}{\partial t} = \text{Wi} \dot{\gamma} (a_{yy} + 1/3) - a_{xy} (1 + (\kappa + 2\beta) (a_{xx} + a_{yy})), \quad (112)$$

$$\text{Wi} \frac{\partial a_{yy}}{\partial t} = -a_{yy} (1 + (\kappa - \beta) (a_{xx} + a_{yy})) - 3\beta (a_{xy}^2 + a_{yy}^2). \quad (113)$$

Граничные условия выглядят следующим образом: $v_x(0, t) = 0, v_x(1, t) = 1$.

В (110)-(113) в качестве характерных размеров выбраны: скорость движения на стенке V_w , высота зазора h , полимерная вязкость η_{po} . Тогда напряжение безразмеривается как $\eta_{po} V_w / h$, время — h / V_w , скорость сдвига — V_w / h . В результате формируются безразмерные параметры: $\text{Re} = \rho V_w h / \eta_{po}$ — число Рейнольдса; $\text{Wi} = \tau_0 V_w / h$ — число Вайсенберга; $k = \eta_{po} / \eta_s$ — относительная вязкость.

Как было показано в предыдущем разделе, данная задача в стационарной постановке имеет бесконечное множество решений. Будем исследовать устойчивость решения, соответствующего линейному профилю скорости в зазоре:

$$\sigma_{xy}^0 = \frac{1}{k} \dot{\gamma}^0 + \frac{3}{\text{Wi}} a_{xy}^0, \quad (114)$$

$$\dot{\gamma}^0 = 1, \quad (115)$$

$$a_{xx}^0 = \frac{a_{yy}^0 (\beta - 2 - a_{yy}^0 (\beta + 2\kappa))}{(\beta + a_{yy}^0 (\beta + 2\kappa))}, \quad (116)$$

$$a_{xy}^0 = \sqrt{-\frac{a_{yy}^0 (3a_{yy}^0 + 1) (1 + a_{yy}^0 (\beta + 2\kappa))}{3(\beta + a_{yy}^0 (\beta + 2\kappa))}}, \quad (117)$$

$$\sqrt{-\frac{3a_{yy}^0 \beta^2 (1 + a_{yy}^0 (\beta + 2\kappa)) (1 + a_{yy}^0 (4\beta + 2\kappa - 3))^2}{\tau_0^2 (3a_{yy}^0 + 1) (\beta + a_{yy}^0 (\beta + 2\kappa))^3}} = 1. \quad (118)$$

Проведем исследование устойчивости решения (114)–(118) в предположении малости числа Рейнольдса. Для этого добавим к данному стационарному решению бесконечно малые возмущения:

$$a_{xx}(y, t) = a_{xx}^0 + A_{xx}(y, t),$$

$$a_{xy}(y, t) = a_{xy}^0 + A_{xy}(y, t),$$

$$a_{yy}(y, t) = a_{yy}^0 + A_{yy}(y, t),$$

$$\begin{aligned}\sigma_{xy}(t) &= \sigma_{xy}^0 + \Sigma_{xy}(t), \\ \dot{\gamma}(y, t) &= \dot{\gamma}^0 + \dot{\Gamma}(y, t).\end{aligned}\quad (119)$$

Подставим возмущенные переменные в исходную систему (110)-(113) (принимая $\text{Re} = 0$) и проведем ее линеаризацию. В результате получим:

$$\begin{aligned}\text{Wi} \frac{\partial A_{xx}(y, t)}{\partial t} &= [a_{yy}^0(\beta - \kappa) - 2a_{xx}^0(2\beta + \kappa) - 1] A_{xx}(y, t) + \\ &+ [2\text{Wi}\dot{\gamma}^0 - 6\beta a_{xy}^0] A_{xy}(y, t) + [a_{xx}^0(\beta - \kappa)] A_{yy}(y, t) + [2a_{xy}^0 \text{Wi}] \dot{\Gamma}(y, t),\end{aligned}\quad (120)$$

$$\begin{aligned}\text{Wi} \frac{\partial A_{xy}(y, t)}{\partial t} &= [-a_{xy}^0(2\beta + \kappa)] A_{xx}(y, t) - [(a_{xx}^0 + a_{yy}^0)(2\beta + \kappa) + 1] A_{xy}(y, t) + \\ &+ [\text{Wi}\dot{\gamma}^0 - a_{xy}^0(2\beta + \kappa)] A_{yy}(y, t) + \text{Wi} \left[\frac{1}{3} + a_{yy}^0 \right] \dot{\Gamma}(y, t),\end{aligned}\quad (121)$$

$$\begin{aligned}\text{Wi} \frac{\partial A_{yy}(y, t)}{\partial t} &= [a_{yy}^0(\beta - \kappa)] A_{xx}(y, t) - [6\beta a_{xy}^0] A_{xy}(y, t) + \\ &+ [a_{xx}^0(\beta - \kappa) - 2a_{yy}^0(2\beta + \kappa) - 1] A_{yy}(y, t),\end{aligned}\quad (122)$$

$$\Sigma_{xy}(t) = \frac{2}{k} \dot{\Gamma}(y, t) + \frac{3}{\text{Wi}} A_{xy}(y, t)\quad (123)$$

Граничные условия удобно выразить через скорость сдвига:

$$\int_0^1 \dot{\gamma}(y, t) dy = 1 \Rightarrow \int_0^1 \dot{\Gamma}(y, t) dy = 0.\quad (124)$$

Проинтегрируем соотношение (123) по координате, используя (124):

$$\Sigma_{xy}(t) = \frac{3}{\text{Wi}} \int_0^1 A_{xy}(y, t) dy.\quad (125)$$

После подстановки (125) в уравнение (123) получаем выражение для возмущения скорости сдвига:

$$\dot{\Gamma}(y, t) = \frac{3k}{\text{Wi}} \left(\int_0^1 A_{xy}(y, t) dy - A_{xy}(y, t) \right),\quad (126)$$

которое, в свою очередь, подставляется в уравнения (120) и (121). Это позволяет свести задачу к системе трех обыкновенных дифференциальных уравнений (120)-(122) относительно A_{xx} , A_{xy} , A_{yy} , которая включает переменную $\int_0^1 A_{xy}(y, t) dy$.

Для решения системы разложим неизвестные переменные в ряд Фурье:

$$A_{ij}(y, t) = \sum_{i=1}^n A_{ij}^n(t) \exp(2\pi n y i), \text{ где } A_{ij}^n(t) = \int_0^1 A_{ij}(y, t) \exp(-2\pi n y i) dy.$$

Применяя к каждому уравнению (120)-(122) оператор $\int_0^1 \exp(-2\pi n y i) dy$ и учитывая, что $\int_0^1 A_{xy}(y, t) dy = A_{xy}^0(t)$, получаем систему уравнений:

$$\text{Wi} \frac{\partial A_{xx}^n(t)}{\partial t} = [a_{yy}^0(\beta - \kappa) - 2a_{xx}^0(2\beta + \kappa) - 1] A_{xx}^n(t) + [a_{xx}^0(\beta - \kappa)] A_{yy}^n(t) + [2\text{Wi}\dot{\gamma}^0 - 6a_{xy}^0(\beta + k)] A_{xy}^n(t) + [6ka_{xy}^0] A_{xy}^n(t)\delta_{0n}, \quad (127)$$

$$\text{Wi} \frac{\partial A_{xy}^n(t)}{\partial t} = [-a_{xy}^0(2\beta + \kappa)] A_{xx}^n(t) + [\text{Wi}\dot{\gamma}^0 - a_{xy}^0(2\beta + \kappa)] A_{yy}^n(t) - [(a_{xx}^0 + a_{yy}^0)(2\beta + \kappa) + 1 + (1 + 3a_{yy}^0)k] A_{xy}^n(t) + [1 + 3a_{yy}^0] k A_{xy}^n(t)\delta_{0n}, \quad (128)$$

$$\text{Wi} \frac{\partial A_{yy}^n(t)}{\partial t} = [a_{yy}^0(\beta - \kappa)] A_{xx}^n(t) - [6\beta a_{xy}^0] A_{xy}^n(t) + [a_{xx}^0(\beta - \kappa) - 2a_{yy}^0(2\beta + \kappa) - 1] A_{yy}^n(t). \quad (129)$$

Следует отметить, что характеристическое уравнение системы (127)-(129) при $n = 0$ соответствует случаю, когда устойчивость исходной задачи исследуется без внесения вариации в скорость сдвига (т.е. $\dot{\Gamma}(y, t) \equiv 0$, см. уравнение (119)).

Классификация корней характеристического уравнения системы (127)-(129) при $n = 0$ для различных заданных значений числа Вейсенберга Wi и параметров модели $\{\beta, \kappa/\beta\}$ показала, что стационарное решение может являться либо устойчивым фокусом и при этом фазовая траектория сходится к стационарному решению (см. рис. 26а), либо – седло-фокусом 2-го рода. В последнем случае, при нахождении системы в начальный момент в состоянии покоя стационарное решение не достижимо (см.рис. 26б).

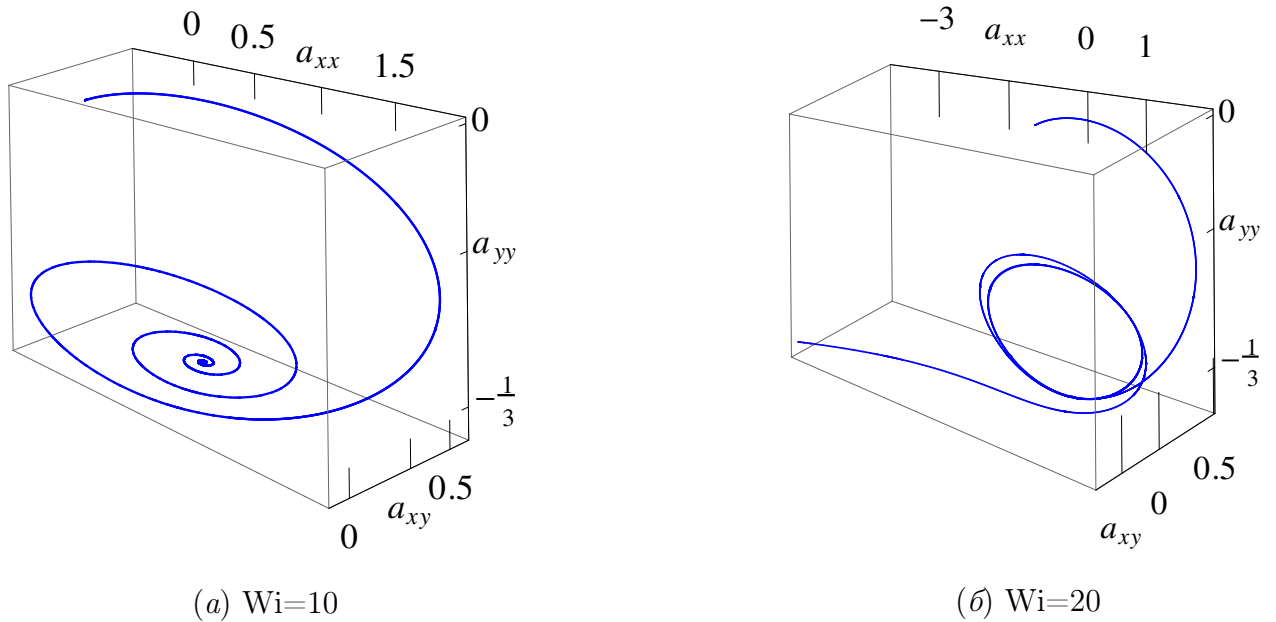


Рис. 26. Фазовые траектории для MVP-модели с параметрами $\beta = 0.6$, $\kappa/\beta = 0.5$, $\tau_0 = 1$ с, $\eta_{po}/\eta_s = 100$

Как видно из рисунка 27, на котором представлены кривая течения и ре-

зультаты исследования корней характеристического уравнения для жидкости с параметрами $\beta = 0.6$, $\kappa/\beta = 0.5$, $\eta_{po}/\eta_s = 100$, переход от области устойчивости (обозначена a) к неустойчивости (обозначена b) при $n = 0$ не связан со значениями числа Вайсенберга, соответствующими локальному минимуму или максимуму кривой течения.

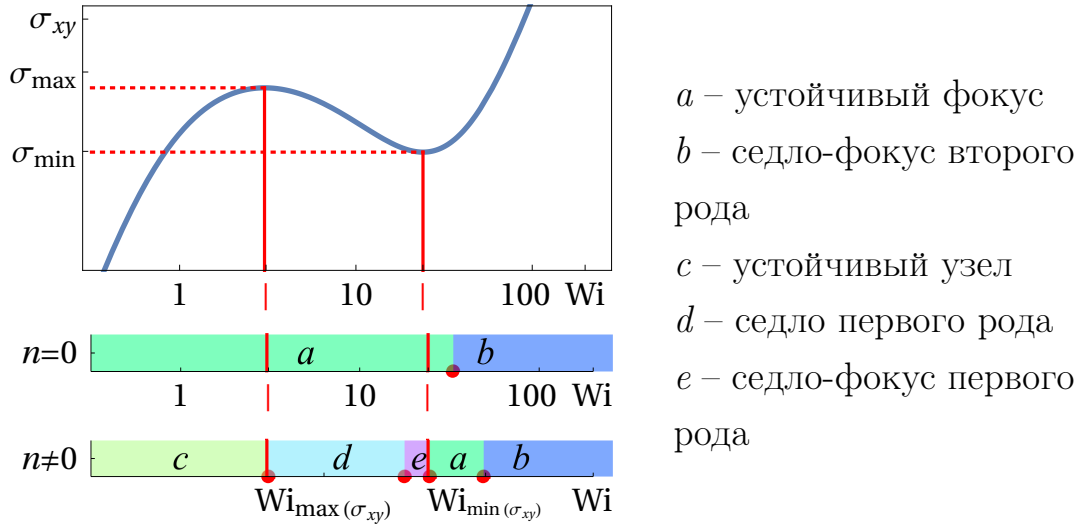


Рис. 27. Кривая течения для $\beta = 0.6$, $\kappa/\beta = 0.5$, $\eta_{po}/\eta_s = 100$, $\tau_0 = 1$ с. Под графиком на оси Wi для $n = 0$ и $n \neq 0$ буквами выделены области с различным типом устойчивости стационарных решений

Анализ собственных значений системы уравнений (127)-(129) при $n \neq 0$ показал наличие пяти областей с различными типами устойчивости стационарного решения (см. рис. 27). При этом переход от области значений Wi , где решение является устойчивым узлом (обозначена c), в диапазон Wi , где решение неустойчиво, поскольку является седлом первого порядка (обозначена d), происходит при значении $Wi_{max(\sigma_{xy})}$, соответствующем локальному максимуму на кривой течения.

На рисунке 28 показана зависимость от значений параметров модели κ и β «критического», т.е. минимального, числа Вайсенберга Wi^* , при котором решение становится неустойчивым. В результате (см. рис. 28) при $n \neq 0$ решение становится неустойчивым (сплошные линии), когда числа Вайсенберга достигают значения, соответствующего локальному максимуму на кривой течения (штриховые линии).

Неустойчивость течения при скоростях сдвига, принадлежащих нисходящему участку на кривой течения, отмечается также для ряда широко применяемых моделей с немонотонными кривыми течения [73, 94], однако в отличие от них для MVP-модели неустойчивость стационарных решений наблюдается и в случае

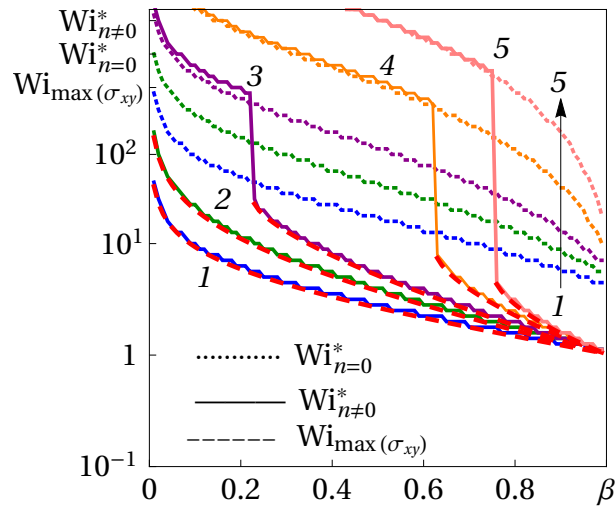


Рис. 28. Влияние величины параметра β на критические значения чисел Вайсенберга $Wi_{n=0}^*$ (пунктирная линия) и $Wi_{n \neq 0}^*$ (сплошная линия), полученные из системы (127)-(129) при $n = 0$ и $n \neq 0$, соответственно, с заданными $\eta_{po}/\eta_s = 100$, $\tau_0 = 1$ с и для $\kappa/\beta = 0.1$ (1); 0.4 (2); 0.6 (3); 0.8 (4); 0.9 (5). Штриховой линией обозначены значения чисел Вайсенберга, соответствующих локальному максимуму на кривой течения

монотонной кривой течения, при этом критические значения чисел Вайсенберга для $n = 0$ и $n \neq 0$ практически совпадают (см. сплошную и пунктирную линии на рис. 28).

Следует отметить, что неустойчивость стационарных решений обнаруживается только для следующих значений параметров MVP-модели: $\beta < 1$; $\kappa/\beta < 1$. При таких параметрах всегда существует определенная скорость сдвига, выше которой стационарное состояние будет неустойчивым, т.е. возмущения, вносимые в данную систему при скоростях сдвига выше критического значения, будут нарастать. Такая особенность поведения системы эволюционных уравнений приводит к ограничениям использования численных методов для моделирования нестационарных одномерных сдвиговых течений жидкостей, описываемых MVP-моделью с параметрами $\beta < 1$, $\kappa/\beta < 1$, а также для применения методов установления стационарных решений, основанных на решении системы (111)-(113).

4.1.3. Решение квазистационарной задачи

В разделе 4.1.1 показано, что задача прямолинейного установившегося сдвигового течения Куэтта жидкости, описываемой реологической моделью с немонотонной кривой течения, имеет бесконечное количество стационарных решений. Для определения единственного физически реализуемого решения необходимо рассмотреть, как происходит формирование профиля скорости во времени.

Для этого требуется найти решение данной задачи в нестационарной постановке (65)–(70).

Однако в результате проведенного в предыдущем разделе анализа устойчивости стационарных состояний системы эволюционных уравнений (65)–(68) выявлено, что для параметров MVP- модели, удовлетворяющих условиям $\kappa/\beta < 1$ и $\beta < 1$, решение полной системы расходиться при задании аппаратной (экспериментальной) скорости сдвига выше значения, соответствующего локальному максимуму на кривой течения. По этой причине в настоящем разделе приводится решение данной задачи в квазистационарной постановке с целью определения профиля скорости, который образуется в результате эволюции течения из состояния покоя. Проведена оценка влияния на вид формируемого стационарного решения как величины аппаратной скорости сдвига, так и времени разгона до нее.

Рассмотрим квазистационарную постановку задачи, которая предполагает, что при изменении поля скорости на каждом временном шаге компоненты тензора анизотропии успевают принять стационарные значения, отвечающие текущей величине градиента скорости, что равносильно решению следующей системы уравнений:

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y}, \text{ где } \sigma_{xy} = \eta_s \dot{\gamma} + \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} a_{xy}, \quad \dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y}, \quad (130)$$

$$(1 + (\kappa - \beta)(a_{xx} + a_{yy})) a_{xx} + 3\beta (a_{xy}^2 + a_{xx}^2) = 2\tau_0 \dot{\gamma} a_{xy}, \quad (131)$$

$$(1 + (\kappa + 2\beta)(a_{xx} + a_{xy})) a_{xy} = \tau_0 \dot{\gamma} \left(a_{yy} + \frac{1}{3} \right), \quad (132)$$

$$(1 + (\kappa - \beta)(a_{xx} + a_{yy})) a_{yy} + 3\beta (a_{xy}^2 + a_{yy}^2) = 0. \quad (133)$$

В этом случае выражение для a_{xy} , полученное из системы (131) – (133), используется для определения сдвиговой компоненты тензора напряжения:

$$\sigma_{xy} = \left(\eta_s + \eta_{po} \frac{(3a_{yy} + 1)(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_{yy}(4\beta + 2\kappa - 3))} \right) \dot{\gamma} \equiv \eta^* \dot{\gamma}, \quad (134)$$

которая подставляется в уравнение движения (130):

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = \eta^* \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}. \quad (135)$$

При этом предполагается, что значение компоненты структурного тензора a_{yy} известно с предыдущего временного шага.

Полученное соотношение (135) для определения поля скорости решается методом конечных элементов с линейной аппроксимацией компоненты скорости

на элементе $v_x(y, t) = v_x^m(t)\phi_m(y)$, где $\phi_m = a_m + b_my$, при граничных условиях: $v_x(0, t) = 0$, $v_x(h, t) = V_w(t)$, и начальных условиях покоя: $\mathbf{a}(y, 0) = 0$, $\mathbf{v}(y, 0) = 0$.

Далее, по найденному полю скорости вычисляется распределение скорости сдвига по толщине зазора, которое затем используется для нахождения нового значения компоненты структурного тензора a_{yy} из выражения:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{-\frac{3a_{yy}\beta^2(1 + a_{yy}(\beta + 2\kappa))(1 + a_{yy}(4\beta + 2\kappa - 3))^2}{\tau_0^2(3a_{yy} + 1)(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))^3}}, \quad (136)$$

полученного путем преобразования системы (131)-(133). Найденное значение a_{yy} вновь используется для определения значения общей вязкости η^* (134) и последующего вычисления нового поля скорости (135).

Данный итерационный процесс повторяется до установления постоянного значения сдвигового напряжения поперек течения: $\sigma_{xy} = \text{const}$, что соответствует стационарному решению системы (130)-(133). Сходимость процесса подтверждается совпадением результатов при сгущении пространственной и временной сеток.

Далее приведены результаты численного решения для двух режимов нагружения: режима с мгновенным выходом на заданное значение скорости на стенке V_w и режима с постепенным приближением к данной скорости по экспоненциальному закону: $V_w(t|t < t_w) = V_w [1 - e^{-5t/t_w}]$, где t_w – время разгона до заданной скорости движения стенки. При численном решении использовалась жидкость, описываемая MVP-моделью с параметрами: $\kappa = 0.078$, $\beta = 0.77$, $\tau_0 = 1$ с, $\eta_s = 100$ Па · с, $\eta_{po} = 6500$ Па · с. Высота зазора канала составляла $h = 0.01$ м.

На рисунке 29 показано, как соотносятся с кривой течения сдвиговое напряжение и соответствующая ему скорость сдвига в точках, равномерно распределенных по высоте канала (a - z), приведены профили скорости (d - z) и зависимости компоненты сдвигового напряжения от поперечной координаты y (u - m) в различные моменты времени при мгновенном выходе на заданное значение аппаратной скорости сдвига $\dot{\gamma}_{ap} = V_w/h$. На рисунках 29а- z выделена точка с заданной аппаратной скоростью сдвига $\dot{\gamma}_{ap} = \dot{\gamma}_{II} = V_w/h = 5$ с⁻¹, которой на кривой течения соответствует сдвиговое напряжение $\sigma_{xy}^* = 2904$ Па. Как видно из рисунка 29 z , в режиме мгновенного выхода на заданную скорость движения пластины в результате расчетов реализуется стационарное состояние с напряжением $\sigma_{xy} = 3808$ Па, отличающимся от σ_{xy}^* .

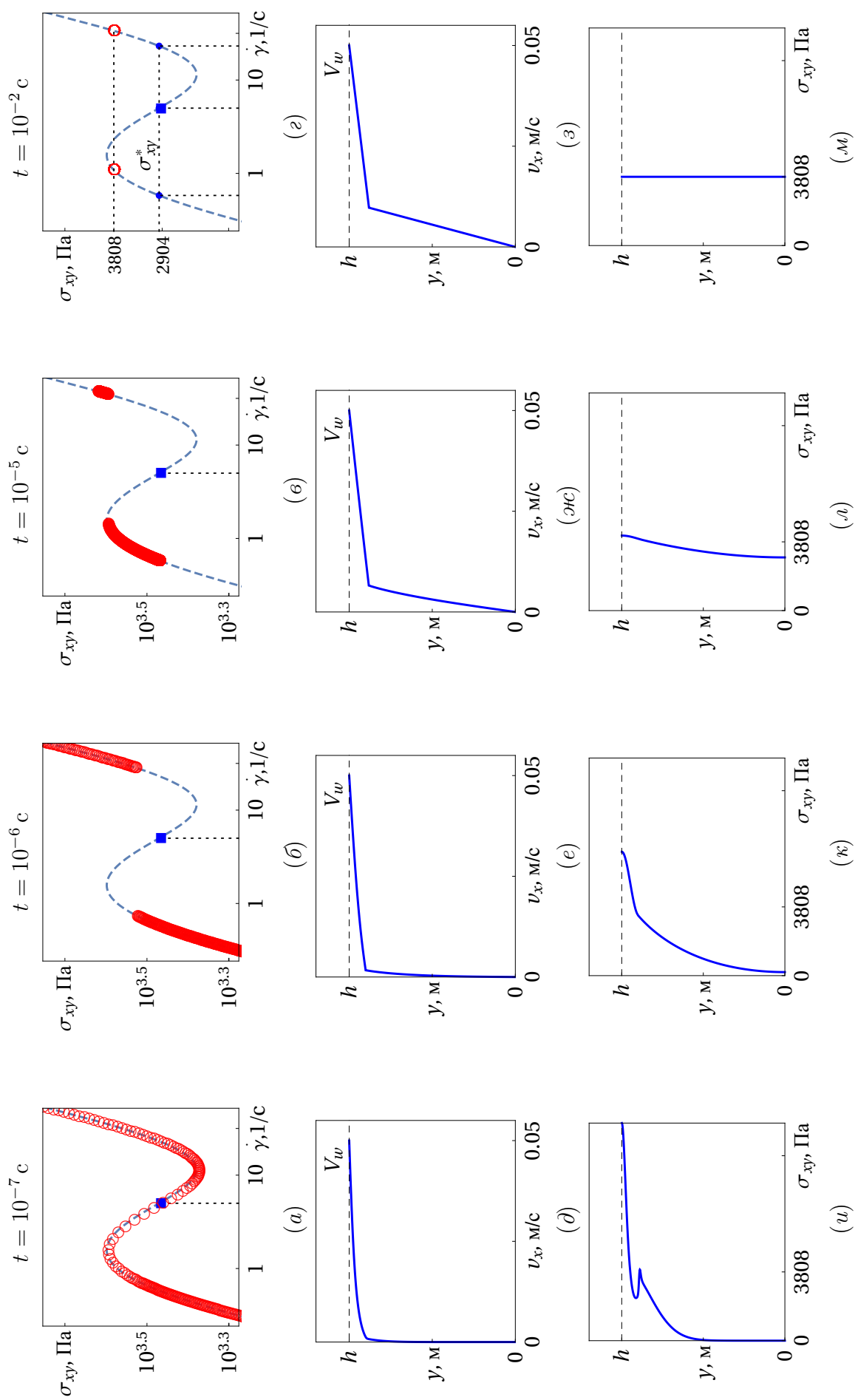


Рис. 29. Развитие во времени зависимости касательного напряжения от скорости сдвига в точках, равномерно распределенных по высоте зазора (a)-(e), профиля скорости (d)-(z), профиля скорости касательного напряжения (u)-(m) в зазоре между пластинами, верхняя из которых мгновенно начинает двигаться со скоростью $V_w = 0.05 \text{ м/с}$

Аналогичная ситуация наблюдается при задании аппаратных скоростей сдвига $\dot{\gamma}_{ap} = \dot{\gamma}_I = 0.56 \text{ с}^{-1}$ и $\dot{\gamma}_{ap} = \dot{\gamma}_{III} = 22.7 \text{ с}^{-1}$, которым на кривой течения также соответствует напряжение $\sigma_{xy}^* = 2904 \text{ Па}$. В результате вычислений для $\dot{\gamma}_I$ стационарное состояние реализуется при напряжении $\sigma_{xy} = 2365 \text{ Па}$, значительно меньшем, чем σ_{xy}^* , а при $\dot{\gamma}_{III}$ – при $\sigma_{xy} = 3935 \text{ Па}$, существенно превышающем значение σ_{xy}^* . При этом в обоих случаях наблюдается разделение потока на два слоя с различной степенью эволюции структуры. Толщина нижнего слоя постепенно уменьшается с ростом задаваемой аппаратной скорости сдвига.

Результаты численного эксперимента при задании экспоненциального закона выхода скорости стенки на заданное значение V_w существенно зависят от времени разгона t_w . На рисунке 30 приведены графики эволюции во времени зависимости напряжения от градиента скорости в точках, равномерно распределенных по высоте зазора, и формирующиеся в результате профили скорости для различных значений времени разгона t_w при $V_w = 0.0057 \text{ м/с}$ ($\dot{\gamma}_{ap} = \dot{\gamma}_I$).

Как видно из рисунка 30, при $t_w \leq 10^{-4.8} \text{ с}$ установившиеся поля скоростей являются кусочно-линейными (см. (2) и (3)). При этом увеличение времени t_w приводит, во-первых, к росту толщины более вязкого слоя, который постепенно занимает все пространство зазора, и, во-вторых, к сближению значений формирующегося в результате вычислений стационарного однородного поля напряжения σ_{xy} и $\sigma_{xy}^* = 2904 \text{ Па}$, соответствующего аппаратной скорости сдвига $\dot{\gamma}_{ap}$ (в, ж, л). При $t_w > 10^{-4.8} \text{ с}$ профиль скорости линейный, а сдвиговое напряжение σ_{xy} совпадает со значением $\sigma_{xy}^* = 2904 \text{ Па}$.

Этот эффект наблюдается для аппаратных скоростей сдвига, принадлежащих отрезку $\dot{\gamma}_{ap} \in [0, \dot{\gamma}_{max}]$, где $\dot{\gamma}_{max}$ – скорость сдвига, соответствующая локальному максимуму кривой течения. Для остальных значений $\dot{\gamma}_{ap}$, лежащих на участке, где значение скорости сдвига неоднозначно, MVP-модель будет предсказывать разделение потока жидкости на два слоя.

Значение критического времени разгона t_w^* , при котором кусочно-линейный профиль скорости сменяется линейным, зависит от величины задаваемой скорости движения стенки V_w и высоты зазора h . Оно тем больше, чем ближе к $\dot{\gamma}_{max}$ задаваемая аппаратная скорость сдвига V_w/h . Так, если увеличить скорость движения пластины до $V_w = 0.012 \text{ м/с}$, не меняя при этом параметры модели, критическое время разгона возрастет и будет равно $t_w^* \approx 10^{-3.1} \text{ с}$.

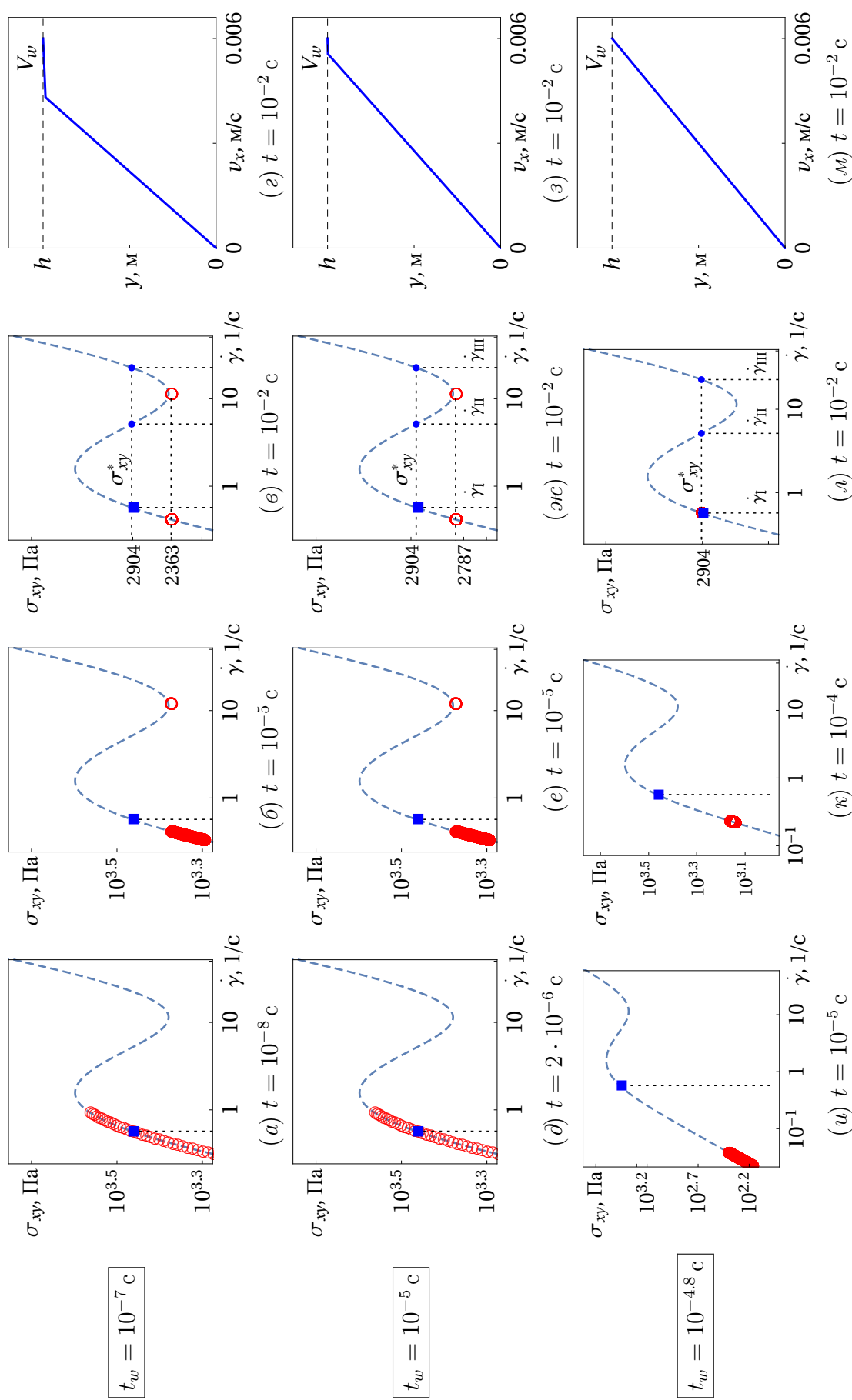


Рис. 30. Картина эволюции во времени t зависимости касательного напряжения от скорости сдвига в точках, равномерно распределенных по высоте зазора, и профили скорости, формирующиеся в результате установления по экспоненциальному закону $V_w(t|t < t_w) = V_w [1 - \exp^{-5t/t_w}]$ заданной скорости движения пластины $V_w = 0.0057$ м/с за время t_w , с: 10^{-7} ($a-e$); 10^{-5} (z); $10^{-4.8}$ ($u-m$)

Таким образом, согласно MVP-модели, при сдвиговом прямолинейном течении жидкости в зазоре между пластинами в зависимости от времени установления заданной скорости движения пластины t_w , а также в зависимости от значения аппаратной скорости сдвига $\dot{\gamma}_{ap}$ могут формироваться качественно различные профили скорости: линейные или кусочно-линейные. Данный результат может играть важную роль при проведении натурального эксперимента. Дело в том, что технические возможности реометров не позволяют мгновенно выйти на заданную аппаратную скорость сдвига пластины, поэтому при моделировании реометрического эксперимента необходимо учитывать инертность приборов, путем введения в рассмотрение времени разгона до заданной скорости движения пластины. Как сказано выше, значение этого времени может существенно влиять на вид профиля скорости и величину формирующегося напряжения. Этот факт может быть одной из причин разногласия между исследователями, экспериментально наблюдающими расслоение сдвигового потока полимерных жидкостей [3, 24, 33–39], и исследователями, которые не обнаруживают данного эффекта, несмотря на использование аналогичных жидкостей и режимов нагружения [46–48].

На рисунке 31 представлены зависимости сдвигового напряжения от аппаратной скорости сдвига $\sigma_{xy}(\dot{\gamma}_{ap})$, построенные с помощью рассмотренного выше численного метода для двух режимов нагружения: режим с мгновенным выходом на заданную скорость движения пластины (что соответствует $t_w = 0$ с) и режим с установлением скорости по экспоненциальному закону $V_w(t) = V_w [1 - e^{-5t/t_w}]$ за время $t_w = 10^{-3}$ с. Как видно из этого рисунка, при первом режиме (*кружки*) предсказываемая MVP-моделью зависимость $\sigma_{xy}(\dot{\gamma}_{ap})$ имеет два прямых горизонтальных участка, что не находит отражения в экспериментальных исследованиях (возможно, из-за технических ограничений). При этом напряжение на первом горизонтальном участке соответствует значению напряжения в локальном минимуме на кривой течения, а на втором – значению в локальном максимуме кривой течения $\sigma_{xy}(\dot{\gamma})$ (*штриховая линия*). Во втором режиме (*ромбы*) результаты численных расчетов качественно совпадают с данными натуральных экспериментов, т.е. существует один горизонтальный участок – плато. В данном случае напряжение на плато соответствует напряжению в локальном максимуме на кривой течения. Уменьшение времени t_w приводит к формированию кривых течения с двумя горизонтальными участками, первый из которых лежит в области между двумя крайними случаями, приведенными на рисунке 31.

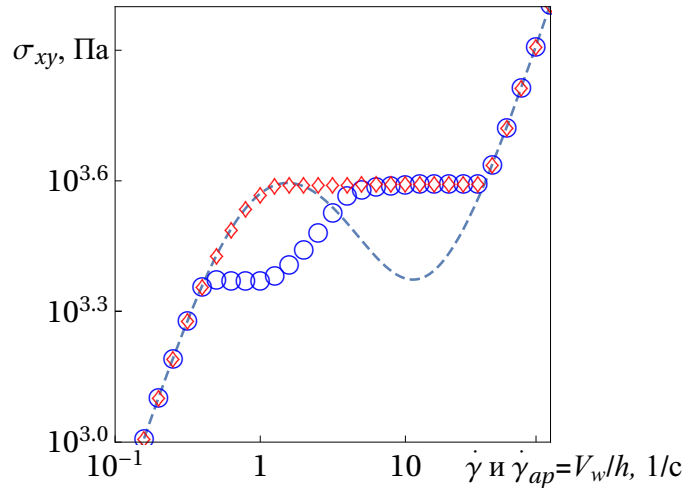


Рис. 31. Зависимости $\sigma_{xy}(\dot{\gamma}_{ap})$, полученные численно при $t_w = 0$ с (кружки) и $t_w = 10^{-3}$ с (ромбы). Кривая течения MVP-модели $\sigma_{xy}(\dot{\gamma})$ (штриховая линия)

В результате проведенного в настоящем разделе исследования показано, что использование реологических уравнений с немонотонными кривыми течения при моделировании реометрического сдвигового течения в канале, инициируемого движением одной из стенок, приводит к множеству стационарных решений, которые отличаются количеством и размером формируемых слоев.

Анализ линейной устойчивости однородного решения данной задачи показал, что для жидкости, описываемой MVP-моделью с параметрами $\beta < 1$, $\kappa/\beta < 1$, всегда существует скорость сдвига, выше которой однородное решение становится неустойчивым. Этот факт вносит существенное ограничение на применение численного подхода к описанию течений жидкостей, описываемых MVP-моделью. Для определения эволюции полей скорости, напряжения и компонент структурного тензора использовалась квазистационарная постановка задачи, не требующая численного решения системы эволюционных уравнений (65)-(70). В результате исследовано влияние времени разгона стенки до заданной скорости – t_w , на формирующийся профиль скорости. Показано, что на участке неоднозначности кривой течения в зависимости от времени t_w профиль скорости либо линейен, либо кусочно-линейен. При этом экспериментальные кривые течения $\sigma_{xy}(\dot{\gamma}_{ap})$, построенные для разных значений времени разгона, качественно различаются. Кроме того, для рассмотренных в качестве примера параметров модели величина критического времени разгона t_w^* , при котором расслоение исчезает, соизмерима с техническими характеристиками разгона пластины в реометрических приборах. Это означает, что при проведении лабораторных исследований в режиме «мгновенного» выхода на заданное значение контролируемого параметра, использование реометров с разными техническими характеристиками может

приводить к качественно и количественно отличающимся результатам измерения, которые будут соответствовать линейному или кусочно-линейному профилю скорости.

4.2. Течение между коаксиальными цилиндрами

Течение, которое возникает между двумя соосными цилиндрами с радиусами R_1 и R_2 , $R_1 < R_2$, за счет вращения одного из них, также относится к основным видам реометрических испытаний. Для реализации такого течения на практике используются ротационные реометры с измерительной ячейкой типа «коаксиальные цилиндры». Эксперименты проводят либо с контролируемым вращательным моментом подвижного цилиндра M , либо с контролируемой скоростью его вращения ω . В ходе экспериментов измеряются зависимости $M(\omega)$.

В зазоре между стенками цилиндров формируется сдвиговое одномерное поле скорости, которое связано только с поперечной координатой r и временем t : $\mathbf{v} = v_\varphi(r, t)\mathbf{e}_\varphi$. В этом случае уравнение неразрывности выполняется тождественно. Уравнение сохранения импульса в предположении $\partial(*)/\partial\varphi = 0$ преобразуется к виду:

$$\frac{\partial v_\varphi}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{r\varphi}}{\partial r} + 2\frac{\sigma_{r\varphi}}{r}, \quad (137)$$

где

$$\sigma_{r\varphi}(r, t) = \eta_s \dot{\gamma}(r, t) + \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} a_{r\varphi}(r, t), \quad \dot{\gamma}(r, t) = \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} - \frac{v_\varphi}{r} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\varphi}{r} \right). \quad (138)$$

Система эволюционных уравнений MVP-модели (106), (107), записанная в цилиндрических координатах, имеет вид (72)-(77).

Граничные условия будут зависеть от вида реометрического эксперимента:

– при контролируемом вращательном моменте

$$\sigma_{r\varphi}(R_1, t) = M/(2\pi LR_1^2), \quad v_\varphi(R_2, t) = 0;$$

– при контролируемой угловой скорости вращения внутреннего цилиндра

$$v_\varphi(R_1, t) = \omega R_1, \quad v_\varphi(R_2, t) = 0.$$

Здесь предполагается, что внешний цилиндр покоится, а внутренний вращается, при этом M — вращательный момент внутреннего цилиндра, L — высота каждого из цилиндров, ω — угловая скорость внутреннего цилиндра.

При расчетах в настоящем разделе использованы следующие значения параметров MVP-модели: $\beta = 0.77$; $\kappa = 0.078$; $\tau_0 = 1$ с; $\eta_{po} = 6500$ Па·с; $\eta_s = 100$ Па·с. Радиусы цилиндров составляли: $R_1 = 0.04$ м, $R_2 = 0.045$ м.

4.2.1. Стационарные решения

Определим стационарные поля скорости и напряжения, формирующиеся при течении с контролируемым вращательным моментом M . В этом случае из уравнения движения (137) следует соотношение для распределения сдвигового напряжения внутри зазора:

$$\sigma_{r\varphi} = \frac{M^*}{r^2}, \quad (139)$$

где $M^* = M/(2\pi L)$ – удельный вращательный момент.

Система эволюционных уравнений модели Виноградова–Покровского преобразуется к виду:

$$a_{rr} (1 + (\kappa - \beta) (a_{\varphi\varphi} + a_{rr})) + 3\beta (a_{r\varphi}^2 + a_{rr}^2) = 0, \quad (140)$$

$$a_{\varphi\varphi} (1 + (\kappa - \beta) (a_{\varphi\varphi} + a_{rr})) + 3\beta (a_{\varphi\varphi}^2 + a_{r\varphi}^2) = 2\tau_0 \dot{\gamma} a_{r\varphi}, \quad (141)$$

$$a_{r\varphi} (1 + (\kappa - \beta) (a_{\varphi\varphi} + a_{rr})) + 3\beta a_{r\varphi} (a_{\varphi\varphi} + a_{rr}) = \tau_0 \dot{\gamma} (a_{rr} + 1/3). \quad (142)$$

Из (140)-(142) находится выражение для касательного напряжения через скорость сдвига. Данная зависимость имеет параметрический вид, где в качестве параметра выступает компонента структурного тензора a_{rr} :

$$\sigma_{r\varphi} = \dot{\gamma} \left(\eta_s + \eta_{po} \frac{(1 + 3a_{rr})(\beta + a_{rr}(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_{rr}(4\beta + 2\kappa - 3))} \right), \quad (143)$$

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{3a_{rr}\beta^2(1 + a_{rr}(\beta + 2\kappa))(1 + a_{rr}(4\beta + 2\kappa - 3))^2}{\tau_0^2(3a_{rr} + 1)(\beta + a_{rr}(\beta + 2\kappa))^3}}. \quad (144)$$

Для связи искомых переменных с поперечной координатой воспользуемся соотношением, следующим из уравнения (137):

$$r^2 = \frac{M^*}{\sigma_{r\varphi}} = \frac{M^*}{\dot{\gamma} \left(\eta_s + \eta_{po} \frac{(1 + 3a_{rr})(\beta + a_{rr}(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_r(4\beta + 2\kappa - 3))} \right)}. \quad (145)$$

Как видно из рисунка 32, в зависимости от величины приложенного удельного вращательного момента M^* распределение скорости сдвига $\dot{\gamma}(r)$ (144),(145) внутри зазора $r \in [R_1, R_2]$ может иметь почти линейный или S-образный вид (см. кривую 3). При этом меняется количество возможных решений уравнения (145) для a_{rr} на границах. Так, при $M^* = 2$ Н и $M^* = 10$ Н функция $\dot{\gamma}(r)$ внутри зазора ведет себя почти линейно, а значение a_{rr} на границах единственно. При $M^* = 4$ Н и $M^* = 7$ Н на одной из границ появляется три возможных значения параметра a_{rr} . Для $M^* = 5$ Н обе границы зазора находятся на участке неоднозначности $\dot{\gamma}(r)$ и это приводит к существованию трех возможных решений для

a_{rr} как на внутренней, так и на внешней границах зазора. Однако значения a_{rr} в точках, отмеченных крестиком (см. рис. 32), в которых кривые $\dot{\gamma}(r)$ меняют наклон на обратный, дают физически нереализуемые профили скорости.

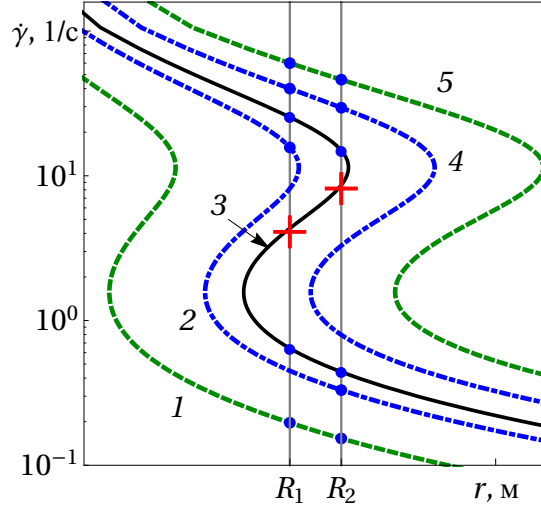


Рис. 32. Распределение скорости сдвига по ширине зазора для различных значений удельного вращательного момента M^* , Н : 2 (кривая 1); 4 (2); 5 (3); 7 (4); 10 (5)

Для построения профилей используем следующую процедуру:

1. При фиксированном значении удельного вращательного момента M^* из соотношения (139) находим возможные решения a_{rr} на стенках цилиндров:

$$\sigma_{r\varphi}(a_{rr}^{(1)}) = \frac{M^*}{R_1^2}, \quad \sigma_{r\varphi}(a_{rr}^{(2)}) = \frac{M^*}{R_2^2}. \quad (146)$$

На каждой границе, в зависимости от M^* и величины радиусов R_1 и R_2 , может быть от одного до трех значений a_{rr} . Если значений три, то одно из них, среднее, отбрасываем: оно принадлежит нисходящей ветви кривой течения и дает физически нереализуемые профили скорости.

2. Далее, для каждого набора $\{a_{rr}^{(1)}, a_{rr}^{(2)}\}$, используя выражения (144) и (145), численно решаем обыкновенное дифференциальное уравнение:

$$\frac{dv_\varphi(a_{rr})}{da_{rr}} \left(\frac{dr(a_{rr})}{da_{rr}} \right)^{-1} - \frac{v_\varphi(a_{rr})}{r(a_{rr})} = \dot{\gamma}(a_{rr}), \quad a_{rr} \in [a_{rr}^{(1)}, a_{rr}^{(2)}] \quad (147)$$

что приводит к соотношению $v_\varphi(a_{rr})$, которое совместно с (145) позволяет определить поле скорости. Результаты вычислений представлены на рисунке 33.

Если при этом обе границы принадлежат участку неоднозначности $\dot{\gamma}(r)$, например, при $M^* = 5$ Н (см. рис. 32), то может формироваться до трех профилей скорости, один из которых будет иметь тангенциальный разрыв (рис. 33д). В этом случае значение r , соответствующее точке пересечения образующейся петли (она показана пунктиром), определяет поверхность расслоения течения.

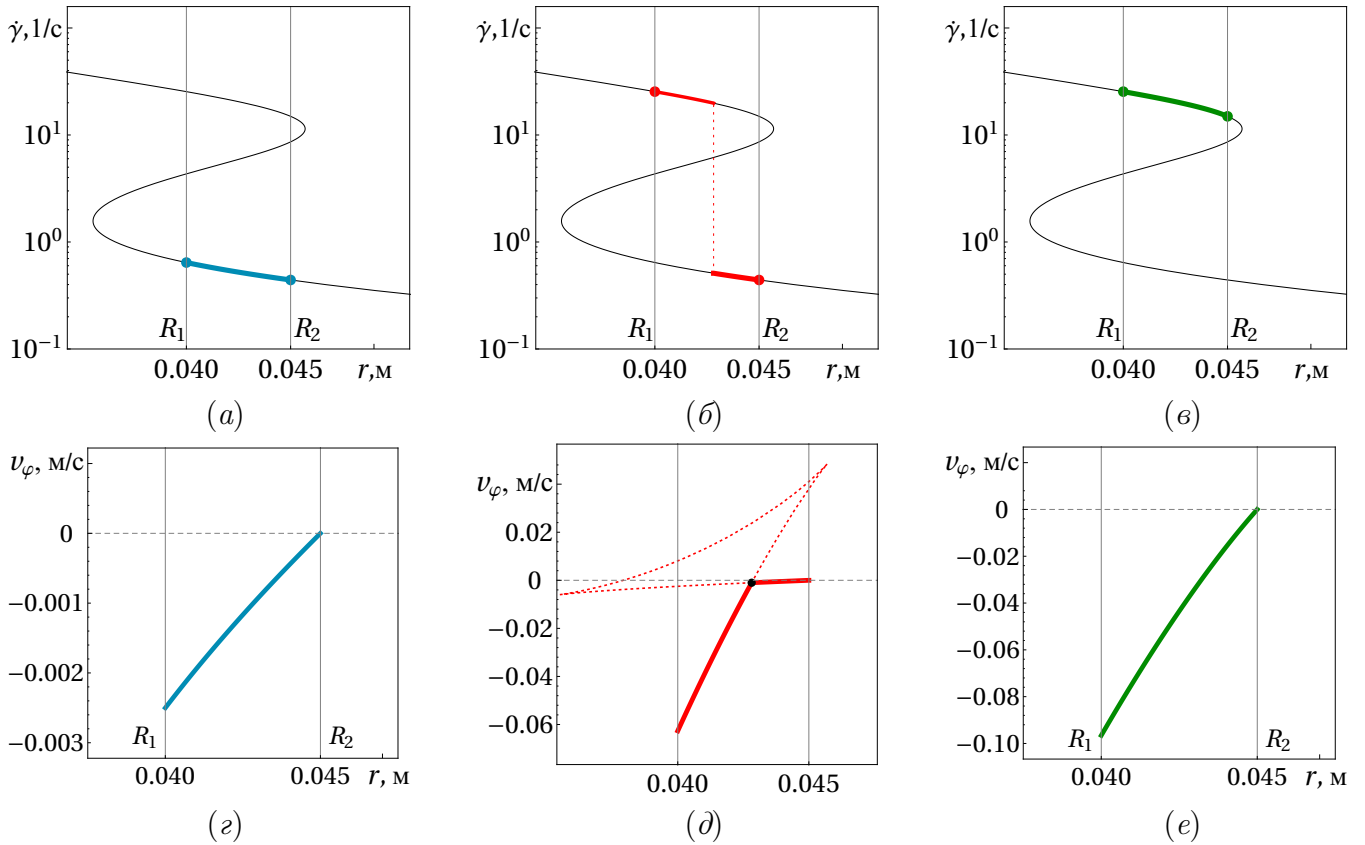


Рис. 33. Скорости сдвига (а–в) и соответствующие им профили скорости (г–е) при $M^* = 5$ Н и различных сочетаниях $\{a_{rr}^{(1)}, a_{rr}^{(2)}\}$ на стенках цилиндров

Следует отметить, что скорость на внутреннем цилиндре во всех трех случаях различна, в то время как скорость сдвига для двух из профилей совпадает (см. рис. 33б и 33в).

Проделав описанную выше процедуру вычисления поля скорости для некоторого диапазона значений M , построим функцию зависимости удельного вращательного момента $M^* = M/(2\pi L)$ от угловой скорости $\omega = V_w/R_1$, где V_w — скорость жидкости на внутреннем цилиндре. Такие зависимости получаются в результате натуральных измерений на ротационных реометрах. На рисунке 34 представлены графики $M^*(\omega)$ для двух наборов параметров MVP-модели: $\kappa/\beta = 1.5$ (монотонная кривая течения) и $\kappa/\beta = 0.1$ (немонотонная кривая течения). Пунктирной горизонтальной линией нанесено значение крутящего момента $M^* = 5$ Н, для которого ранее построены три возможных распределения скорости сдвига и соответствующие им профили скорости (см. рис. 33).

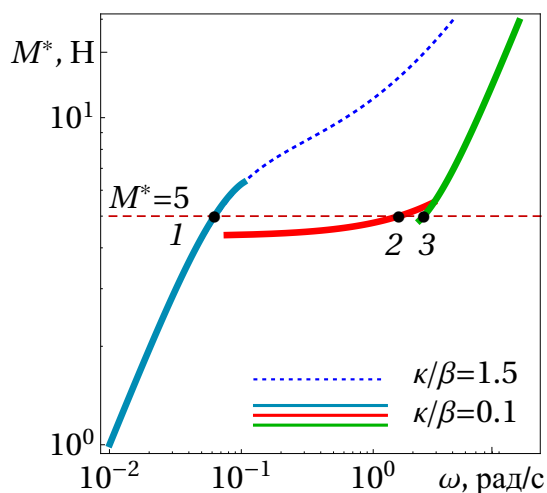


Рис. 34. Зависимость угловой скорости $\omega = R_1 V$ от крутящего момента $M = 2\pi L M^*$, полученная из решения уравнения (147) для заданных значений M^* . Точке 1 соответствуют кривые $\dot{\gamma}(r)$ и $v_\varphi(r)$, показанные на рисунке 33а и г, точке 2 – кривые на рис. 33б и д, точке 3 – кривые на рис. 33в и е

Как видно из рисунка 34, в предельных случаях малых значений угловой скорости вращения цилиндра ω , когда структура жидкости еще не изменилась, и больших значений угловой скорости, т.е. когда структура максимально растянулась и ориентировалась, поведение жидкости подчиняется ньютоновскому закону. Это проявляется в формировании прямолинейных участков на зависимости $M^*(\omega)$ при $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$. Тогда, используя аналитические выражения для распределения профиля скорости $v_\varphi = M^*(R_2^2 - r^2)/(2rR_2^2)$ [95], можно получить соотношения для определения начальной η_0 и конечной η_∞ вязкостей, которые связаны с параметрами MVP-модели η_{po} и η_s :

$$\eta_0 = \eta_{po} + \eta_s = \frac{(R_2^2 - R_1^2)}{2R_1^2 R_2^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{M^*}{\omega}, \quad \eta_\infty = \eta_s = \frac{(R_2^2 - R_1^2)}{2R_1^2 R_2^2} \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{M^*}{\omega}. \quad (148)$$

Следует заметить, что ветвь, на которой находится точка 2 (см.рис. 34), соответствует формированию расслоенного течения, а ветви 1 и 3 – однородного течения с профилем скорости, близким к линейному. Какое из полученных решений будет реализовываться при заданном вращательном моменте – зависит от истории нагружения. Чтобы проверить это, рассмотрим как происходит развитие полей скорости и напряжения во времени при различных начальных приближениях.

4.2.2. Гистерезис и плато на зависимостях вращательного момента от угловой скорости

Как и в случае линейного течения Куэтта, решение задачи течения в зазоре между коаксиальными цилиндрами в нестационарной постановке при аппаратных скоростях сдвига и вращательных моментах, соответствующих участку неоднозначности кривой течения, получить невозможно вследствие расходимости решения системы эволюционных уравнений (72)-(77). Поэтому решение системы уравнений (137), (138) совместно с (72)-(77), описывающей одномерное сдвиговое течение жидкости в зазоре между коаксиальными цилиндрами, находилось в предположении, что при изменении во времени поля скорости компоненты структурного тензора \mathbf{a} успевают принять значения, согласующиеся с текущим градиентом скорости. Это означает, что на каждом шаге по времени значение напряжения $\sigma_{r\varphi}$ может быть найдено из стационарного решения системы уравнений (140)-(142) при известной с предыдущего временного шага скорости сдвига $\dot{\gamma} = \partial v_\varphi / \partial r - v_\varphi / r$:

$$\sigma_{r\varphi} = \dot{\gamma} \left(\eta_s + \eta_{po} \frac{(1 + 3a_{rr})(\beta + a_{rr}(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_r(4\beta + 2\kappa - 3))} \right) \equiv \eta^* \dot{\gamma}, \quad (149)$$

где η^* – так называемая общая вязкость. После подстановки данного выражения в уравнение движения (137) приходим к соотношению для вычисления поля скорости:

$$\frac{\partial v_\varphi}{\partial t} = \eta^* \left(\frac{\partial^2 v_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{v_\varphi}{\partial r} - \frac{v_\varphi}{r^2} \right), \quad (150)$$

которое затем решается методом конечных элементов с линейной аппроксимацией тангенциальной компоненты скорости на элементе $v_\varphi(r, t) = v_\varphi^m(t) \phi_m(r)$, где $\phi_m(r) = a_m + b_m r$, при граничных – $v_\varphi(t, R_1) = \omega(t) R_1$, и $v_\varphi(t, R_2) = 0$, и начальных – $\mathbf{a}(0, r) = 0$, $v_\varphi(0, r) = 0$, условиях.

Для найденного поля скорости определяем значение компоненты структурного тензора a_{rr} из соотношения (144):

$$\frac{\partial v_\varphi}{\partial r} - \frac{v_\varphi}{r} = \sqrt{-\frac{3a_{rr}\beta^2(1 + a_{rr}(\beta + 2\kappa))(1 + a_{rr}(4\beta + 2\kappa - 3))^2}{\tau_0^2(3a_{rr} + 1)(\beta + a_{rr}(\beta + 2\kappa))^3}}. \quad (151)$$

Далее полученное значение a_{rr} используется для определения нового значения общей вязкости η^* (149) и вычисления поля скорости на следующем временном шаге (150). Описанный выше итерационный процесс повторяется до установления постоянного значения сдвигового напряжения $\sigma_{r\varphi} = \text{const}$ поперек зазора $r \in [R_1, R_2]$.

Ниже приведены результаты численного решения данной задачи для двух видов граничных условий: контролируемого вращательного момента и контролируемой скорости вращения внутреннего цилиндра.

Как видно из рисунка 35, для первого вида граничных условий при постепенном увеличении и последующем снижении прикладываемого удельного вращательного момента формируется гистерезисная петля.

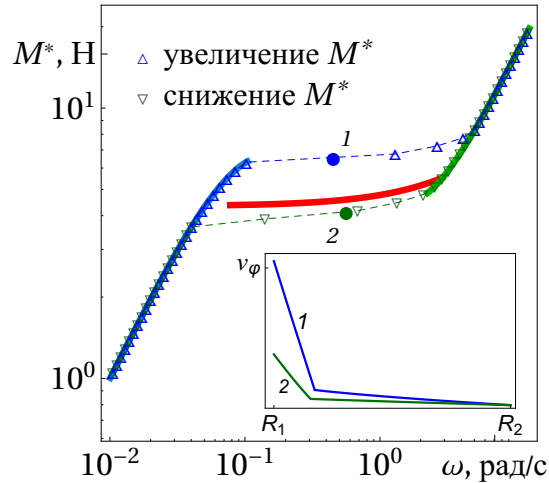


Рис. 35. Гистерезисная петля за цикл увеличения и уменьшения прикладываемого удельного вращательного момента M^* ; во вставке приведены распределения скорости в зазоре, отвечающие точкам 1 и 2 гистерезисной петли

Профили скорости в диапазоне вращательных моментов, отвечающих гистерезисной петле, имеют кусочно-линейный вид (см. рис. 35, вставка). Можно заметить, что найденные выше аналитические решения совпадают с численными результатами на ветвях, соответствующих однородным профилям скорости (см. рис. 34). Аналитически установленные состояния системы, описывающие расслоенное течение, согласуются качественно с численными решениями, однако имеет место количественное несовпадение.

Результаты численных расчетов зависимости $M^*(\omega)$ для второго вида граничных условий, т.е. с контролируемой скоростью вращения внутреннего цилиндра, приведены на рисунке 36. Рассмотрены различные режимы выхода на заданную угловую скорость ω_i (режимы нагружения). При этом для каждого заданного значения ω_i установившееся решение формируется:

- из состояния покоя при режиме нагружения «jump-up»;
- из полностью ориентированного состояния, в качестве которого берется решение при $\omega = 100$ рад/с — режим «jump-down»;
- из состояния, отвечающего значению $\omega_i - \delta\omega$ — режим «ramp-up»;

- из состояния, отвечающего значению $\omega_i + \delta\omega$ — режим «ramp-down».

В ходе вычислений определялось значение удельного вращательного момента.

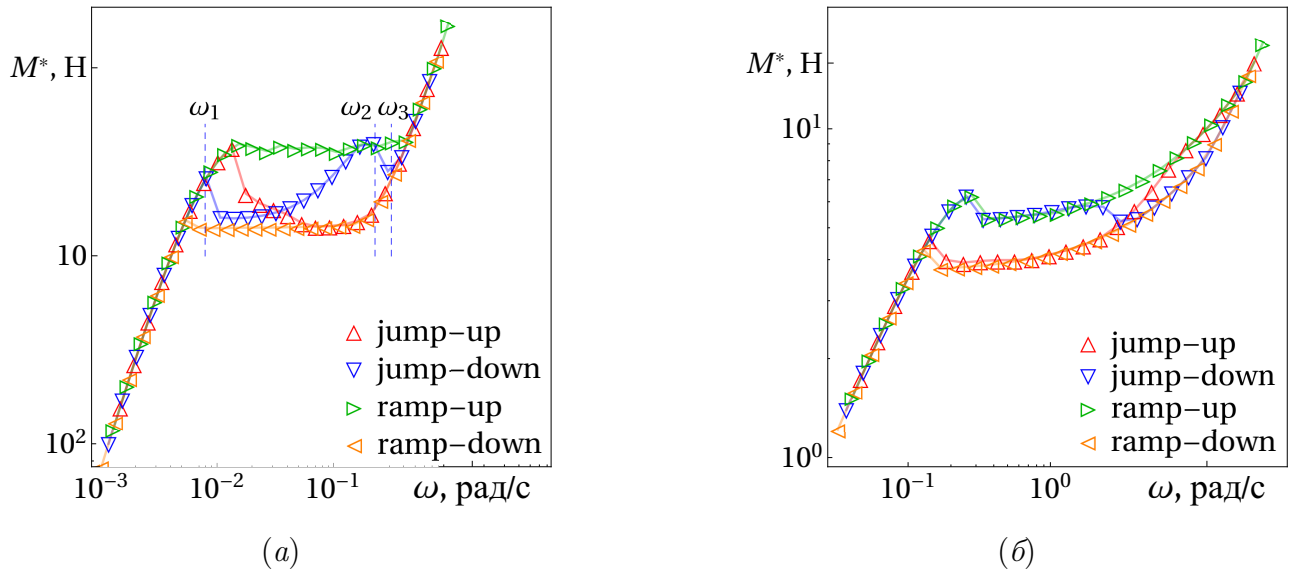


Рис. 36. Зависимость удельного вращательного момента $M^* = M/(2\pi L)$ от угловой скорости $\omega = R_1 V$, построенная по данным численного решения системы уравнений (137), (138) и (71)–(77), при заданных значениях угловой скорости внутреннего цилиндра для различных режимов нагружения и разной кривизны зазора $(R_2 - R_1)/R_1$: 0.0125 (а); 0.5 (б)

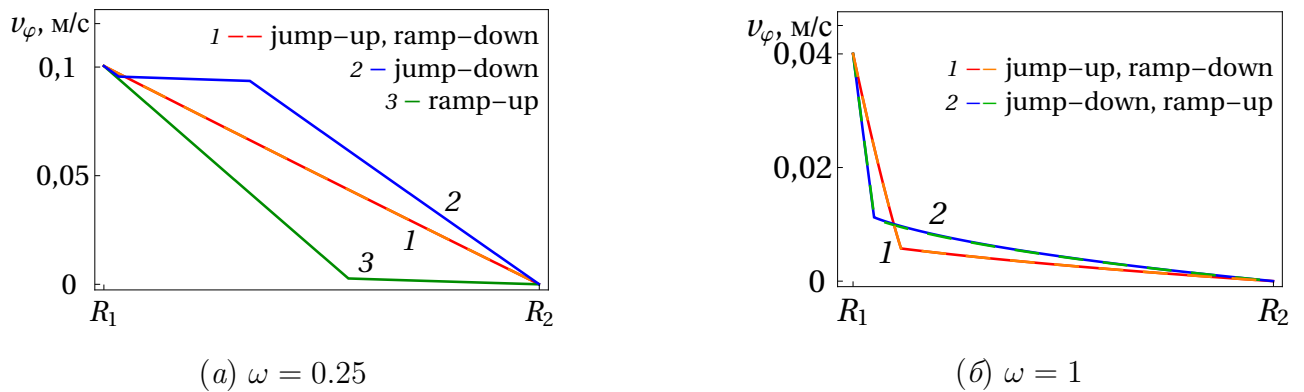


Рис. 37. Профили скорости при фиксированном значении угловой скорости, полученные при различных режимах нагружения для кривизны зазора 0.0125 (а) и 0.5 (б)

Как следует из рисунка 36, функция $M^*(\omega)$, отвечающая различным условиям течения, качественно выглядит по-разному. Для одной и той же заданной скорости вращения внутреннего цилиндра установившиеся профили скорости при различных режимах нагружения отличаются и числом образующихся слоев, и отношением их толщин. В случае большой кривизны зазора $(R_2 - R_1)/R_1$ возникают только двухслойные течения, при этом слой с большей скоростью сдвига всегда находится ближе к внутреннему цилиндру (см. рис. 37б). Интересные результаты получаются в случае малой кривизны зазора в режиме нагружения

jump-down. При значениях угловых скоростей $0.23 \leq \omega \leq 0.3$ (рис. 36а, $[\omega_2, \omega_3]$) MVP-модель предсказывает формирование двух поверхностей раздела, отделяющих внутренний слой с низкой скоростью сдвига от пристенных слоев, в которых скорость сдвига больше (рис. 37а). При скорости вращения внутреннего цилиндра из диапазона $0.01 \leq \omega \leq 0.23$ (рис. 36а, $[\omega_1, \omega_2]$) формируется двухслойное течение, однако слой с более низкой скоростью сдвига, в отличие от всех предыдущих случаев, находится у поверхности внутреннего цилиндра. Следует отметить, что значение угловой скорости, выбираемое в качестве начального приближения при моделировании течения в режимах jump-up и jump-down, не вносит существенного изменения в результаты расчета.

Размер слоев и значение крутящего момента в режиме ramp-up зависят от значения шага $\delta\omega_i = \|\omega_i - \omega_{i+1}\|$. Если изменение угловой скорости происходит с большим шагом, то на получаемых кривых $M^*(\omega)$ в режиме ramp-up (рис. 38а) появляются зубцы, при уменьшении шага амплитуда зубцов значительно уменьшается. Аналогичные результаты отмечены в работе [76] при расслоении течения жидкости, описываемой моделью Johnson–Segalman (10). В режиме ramp-down увеличение шага угловой скорости $\delta\omega_i$ существенного влияния не оказывает (рис. 38б).

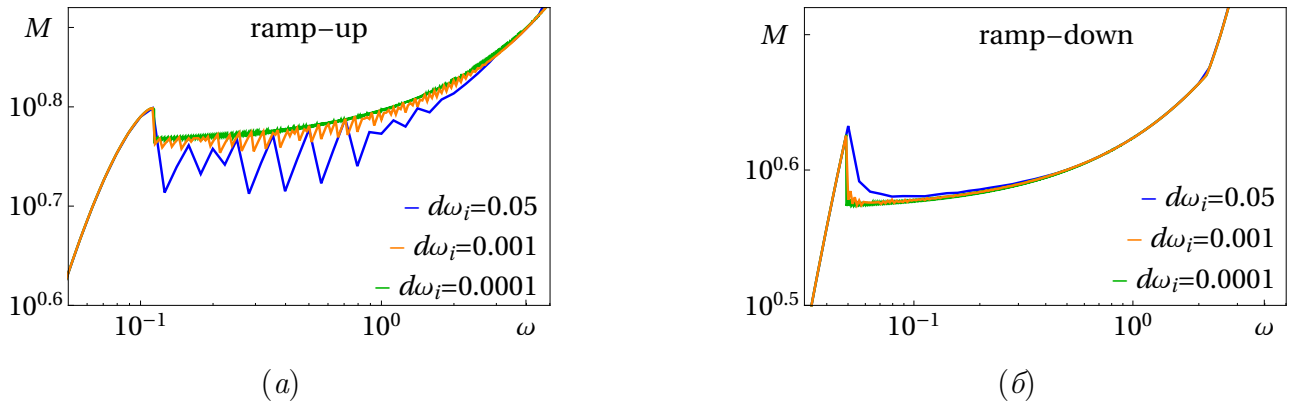


Рис. 38. Влияние шага изменения заданной угловой скорости на вид зависимостей $M(\omega)$ при кривизне зазора 0.125 в режимах ramp-up (а) и ramp-down (б)

Приведенные на рисунке 36 графики говорят о заметном влиянии истории нагружения на форму предсказываемой MVP-моделью зависимости $M^*(\omega)$. Подобное поведение отмечалась также при исследовании коаксиальных течений с помощью ряда широко используемых для представления поведения полимерных жидкостей мезоструктурных моделей [76, 80]. Такое поведение не согласуется с экспериментальными данными для червеобразных мицеллярных и полимерных растворов, в которых отмечается формирование единой, не связанной с исто-

рией нагружения функции $M^*(\omega)$ [24, 36]. С целью корректировки получаемых числовых данных в ряде моделей вводится дополнительное диффузионное слабое. Далее показано, что для MVP-модели качественного совпадения с экспериментальными данными можно добиться за счет введения времени разгона до заданной скорости вращения внутреннего цилиндра — t_ω , которое характерно для любого измерительного прибора. В качестве закона установления заданной скорости использовался экспоненциальный закон: $V_\omega(t) = V_\omega [1 - e^{-5t/t_\omega}]$.

Как видно из рисунка 39, замена «мгновенного» выхода на заданную скорость вращения внутреннего цилиндра ($t_\omega = 0$ с, рис. 36) разгоном за время $t_\omega = 10^{-2}$ с приводит к совпадению функций $M^*(\omega)$ при различных режимах нагружения почти во всей области расслоения. При уменьшении значения t_ω формируются зависимости $M^*(\omega)$, находящиеся в области между двумя приведенными крайними случаями. Следует отметить, что взятое в качестве примера значение времени выхода на заданную скорость вращения цилиндра t_ω , при котором пропадает влияние истории нагружения на форму $M^*(\omega)$, сопоставимо с временем разгона элементов экспериментального оборудования. Кроме того, использование MVP-модели с параметрами, обеспечивающими немонотонность кривой течения, приводит к формированию монотонной зависимости с плато для характеристик, измеряемых в экспериментах на ротационном реометре.

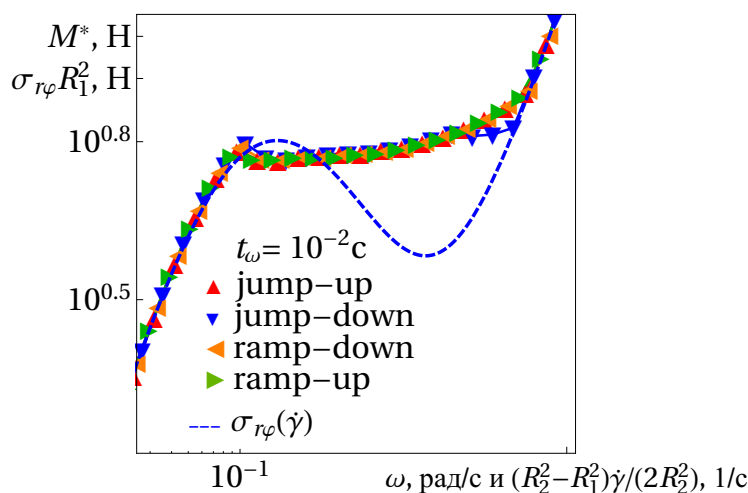


Рис. 39. Штриховая линия – кривая течения $\sigma_{r\varphi}(r)$ с параметрами: $\beta = 0.77$, $\kappa = 0.078$, $\tau_0 = 1$ с, $\eta_s = 100$ Па·с, $\eta_{po} = 6500$ Па·с и соответствующие ей зависимости $M^*(\omega)$, полученные для различных режимов нагружения при времени разгона $t_\omega = 10^{-2}$ с и кривизне зазора 0.125

На рисунках 40 и 41 показано, как меняются профили скорости при уменьшении времени разгона (режимы jump-up, jump-down), а также в зависимости от приложенной угловой скорости на стенке (jump-up) с фиксированным временем

разгона. Как видно из рисунков, увеличение угловой скорости на плато связано утолщением пристенного слоя, при этом скорости сдвига, формируемые в слоях при разных угловых скоростях, совпадают.

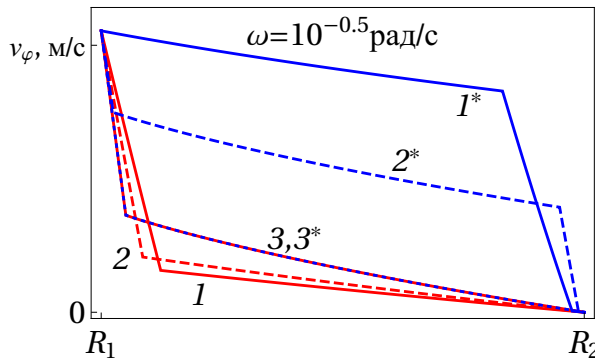


Рис. 40. Стационарные профили скорости, формируемые при экспоненциальном законе выхода на заданную угловую скорость вращения $\omega = 0.316$ рад/с с различными временами разгона t_ω , с = 10^{-2} (кривые 1, 1*); $10^{-3.5}$ (2, 2*); 0 (3, 3*). Кривые 1, 2, 3 – режим jump-up, 1*, 2*, 3* – jump-down. Кривизна зазора 0.125

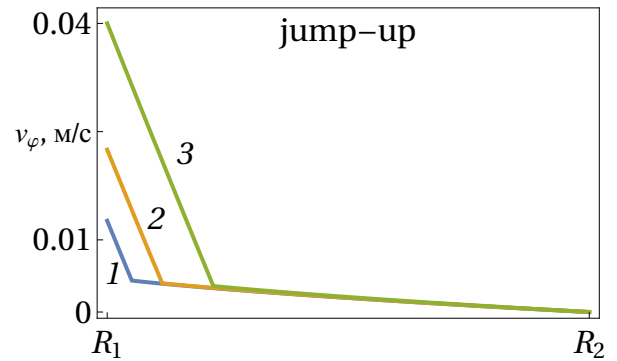


Рис. 41. Профили скорости, формируемые в режиме jump-up со временем разгона $t_\omega = 10^{-2}$ с при различных угловых скоростях ω , рад/с = $10^{-0.5}$ (кривая 1); $10^{-0.25}$ (2); 1 (3), принадлежащих участку с плато. Кривизна зазора 0.125

В ходе решения задачи, моделирующей течение между коаксиальными цилиндрами жидкости, описываемой MVP-моделью с немонотонной кривой течения, построены точные стационарные решения в случае контролируемого вращательного момента. Обнаружено, что существует диапазон моментов, в котором MVP-модель предсказывает формирование трех различных профилей скорости, один из которых соответствует расслоенному течению. На основе аналитических соотношений построен алгоритм численного решения квазистационарной задачи. В результате показано, что в диапазоне вращательных моментов, для которых существует три решения, вид установившихся полей скорости и напряжения зависят от истории нагружения. Это проявляется в образовании гистерезисной петли при постепенном увеличении и последующем снижении прикладываемого вращательного момента. Отмечено существенное влияние кривизны зазора и режимов установления заданного значения угловой скорости на форму получаемого силового отклика. Показано, что введение времени выхода угловой скорости вращения цилиндра на заданное значение, порядок которого отвечает характерному времени разгона в измерительных приборах, приводит к формированию плато на кривой $M(\omega)$.

4.3. Установившееся сдвиговое течение в плоскопараллельном канале под действием заданного перепада давления

4.3.1. Аналитические решения

Рассмотрим течение жидкости, описываемой MVP-моделью, в щелевом зазоре высотой $2h$ и длиной L , вызванное перепадом давления, которое приложено к боковым сечениям щели: $P_1|_{y=0}$ и $P_2|_{y=L}$. Такой вид течения реализуется в капиллярном вискозиметре. В результате в зазоре формируется одномерное сдвиговое течение $v_x(y)$, $v_x = v_z = 0$, для которого уравнение баланса масс выполняется тождественно, а уравнение движения предсказывает линейное изменение касательного напряжения поперек течения:

$$\sigma_{xy} = \frac{\partial p}{\partial x} y, \quad (152)$$

где $(\partial p/\partial x) = (P_2 - P_1)/L$ – заданный перепад давления, а σ_{xy} определяется соотношениями (64), (65)–(70) (в силу симметрии граничных условий при $y = 0$ константа интегрирования равна нулю).

Поскольку вид реологических уравнений MVP-модели для задачи течения в канале под действием перепада давления совпадает с соотношениями для задачи течения простого сдвига (79)–(81), то полученные в разделе 3.2.1 уравнения для скорости сдвига (86), напряжения (87) и основных реологических характеристик (88)–(90) остаются справедливыми и для данной задачи. Зависимость переменных от координаты y определяется параметрически из уравнения (152), где σ_{xy} находится из (87), а в качестве параметра выступает компонента тензора анизотропии a_{yy} :

$$\sigma_{xy} = \dot{\gamma} \left(\eta_s + \eta_{po} \frac{(1 + 3a_{yy})(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_{yy}(4\beta + 2\kappa - 3))} \right), \quad (153)$$

$$\dot{\gamma} = \sqrt{-\frac{3a_{yy}\beta^2(1 + a_{yy}(\beta + 2\kappa))(1 + a_{yy}(4\beta + 2\kappa - 3))^2}{\tau_0^2(3a_{yy} + 1)(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))^3}}, \quad (154)$$

$$\eta = \eta_s + \eta_{po} \frac{(1 + 3a_{yy})(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_{yy}(4\beta + 2\kappa - 3))}, \quad (155)$$

$$\Psi_1 = -\frac{3\eta_{po} 2a_{yy} (1 + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}{\tau_0 \dot{\gamma}^2 (\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}, \quad \Psi_2 = \frac{3\eta_{po} a_{yy}}{\tau_0 \dot{\gamma}^2}, \quad (156)$$

$$y = -\frac{\dot{\gamma}}{(\partial p/\partial x)} \left(\eta_s + \eta_{po} \frac{(1 + 3a_{yy})(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_{yy}(4\beta + 2\kappa - 3))} \right). \quad (157)$$

Как видно из рисунка 42, для жидкости, описываемой MVP-моделью с параметрами, соответствующими монотонной кривой течения (кривые 1,2,3), распределение скорости сдвига внутри зазора $\dot{\gamma}(y)$ ((154) и (157)) нелинейное, но всегда однозначное, что приводит к существованию только одного решения для скорости сдвига на стенке зазора ($y = h$). В случае немонотонной кривой течения (кривые 4,5,6) MVP-модель предсказывает возможность формирования S-образного распределения скорости сдвига внутри зазора, при этом в зависимости от величины приложенного безразмерного перепада давления $P = (\partial p/\partial x)h\tau_0/\eta_{po}$ на границе зазора будет существовать от одного до трех возможных значений скорости сдвига.

Количество решений для скорости сдвига на стенке определяется из уравнения

$$\frac{\partial p}{\partial x}h = -\dot{\gamma} \left(\eta_s + \eta_{po} \frac{(1 + 3a_{yy}^*)(\beta + a_{yy}^*(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_{yy}^*(4\beta + 2\kappa - 3))} \right), \quad (158)$$

где a_{yy}^* значение a_{yy} при $y = h$, $\dot{\gamma}$ задается соотношением (154). Вид данной зависимости для различных параметров модели и перепадов давления, перечисленных в таблице 3, представлен на рисунке 43. Так, при $P = 0.1$ и $P = 1$ существует одно действительное решение уравнения (158), для $P = 0.7$ решений три, однако среднее из них (отмечено крестом), принадлежит участку с обратным наклоном на зависимости $\dot{\gamma}(y)$ и поэтому дает физически нереализуемые реологические характеристики.

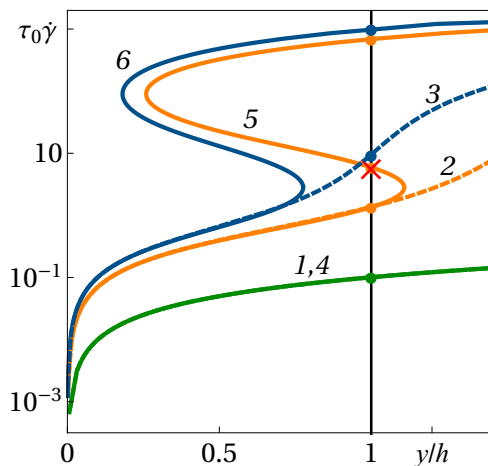


Рис. 42. Распределение скорости сдвига внутри зазора в безразмерной форме при $\beta = 0.5$, $\eta_{po}/\eta_s = 10^3$ для κ/β и P , приведенных в таблице 3

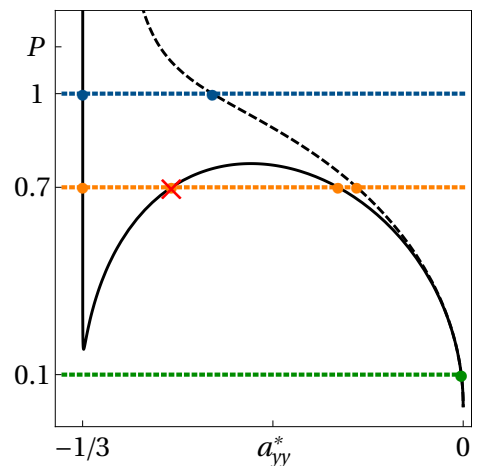


Рис. 43. Зависимость значений a_{yy}^* на стенке зазора от приложенного перепада давления. Горизонтальные пунктирные линии соответствуют различным перепадам давления из таблицы 3

Номера кривых	1	2	3	4	5	6
P	0.1	0.7	1	0.1	0.7	1
κ/β	1.1			0.3		

Табл. 3. Параметры модели и перепады давления, используемые для построения графиков в настоящем разделе

Соотношение для профиля скорости получается после вычисления следующего интеграла:

$$V_x = \int \dot{\gamma} dy + C' = \int \dot{\gamma} \frac{dy}{da_{yy}} da_{yy} + C, \quad (159)$$

Здесь производная dy/da_{yy} находится из уравнения (157), константа интегрирования C – из условия прилипания жидкости на стенке канала $V_x(h) = 0$ или $V_x(a_{yy}^*) = 0$, где a_{yy}^* – значение компоненты тензора анизотропии a_{yy} на стенке определяется уравнением (158). Как видно из рисунка 44а, для монотонной

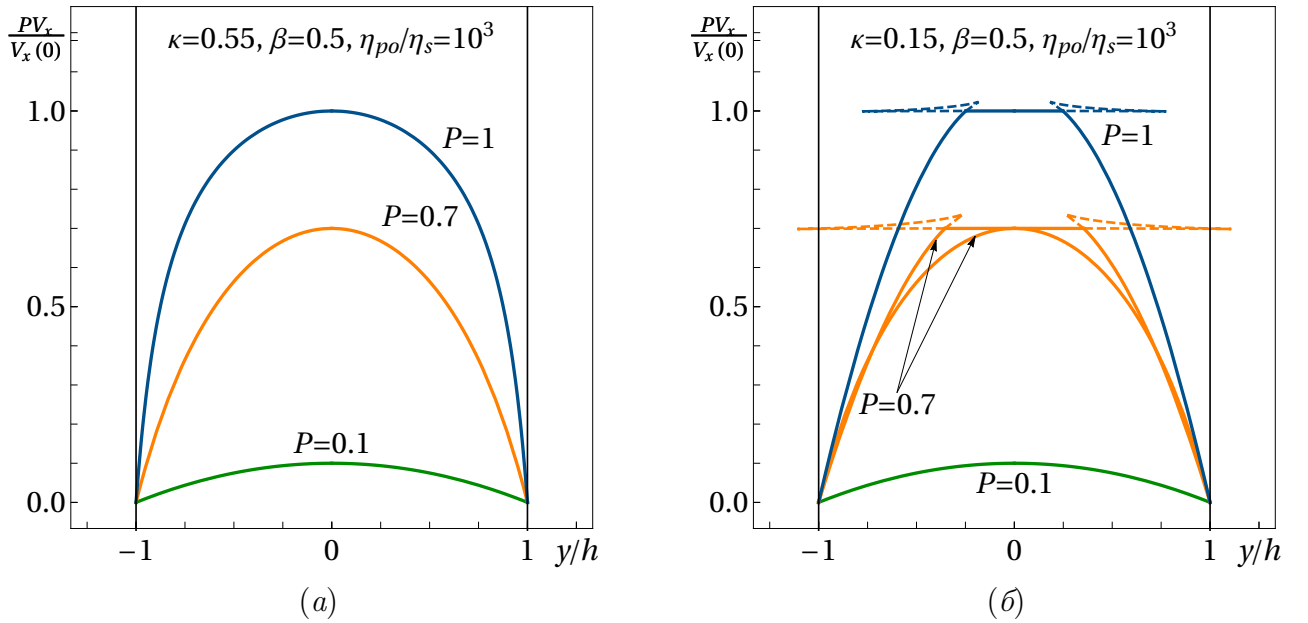


Рис. 44. Профили скорости при различных перепадах давления P и разном форме кривой течения: монотонной (а), немонотонной (б)

кривой течения профили скорости гладкие параболические. В случае немонотонной кривой течения 44б для небольших перепадов давления, как, например, для $P = 0.1$, профиль скорости также остается гладким, однако, при повышении перепада давления MVP-модель предсказывает существование при фиксированном P трех возможных профилей скорости, см. кривые $P = 0.7$. Один из них отрицательный, поэтому физически реализовываться не может, а из двух оставшихся один профиль скорости будет гладким, а на другом появятся слабые тангенциальные разрывы. Этот профиль скорости описывает разделение потока

изначально однородной изотропной жидкости на слои, то есть расслоенное течение. В этом случае значения y , отвечающие точкам пересечения образующихся петель (они показаны штриховой линией), определяют поверхности расслоения течения. При дальнейшем увеличении прикладываемого перепада давления гладкий параболический профиль скорости пропадает и остается только одно решение, соответствующее П-образному профилю скорости, $P = 1$, который также имеет слабые тангенциальные разрывы и тем самым предсказывает расслоенное течение. Однако с ростом градиента давления поверхности расслоения постепенно смещаются к центру канала, и образующийся в результате профиль скорости становится близким к параболическому.

Следует отметить, что в случае формирования расслоенного течения, распределения реологических характеристик и параметров, описывающих состояние мезоструктуры жидкости, будут иметь по высоте зазора точки разрыва, что продемонстрировано на рисунке 45.

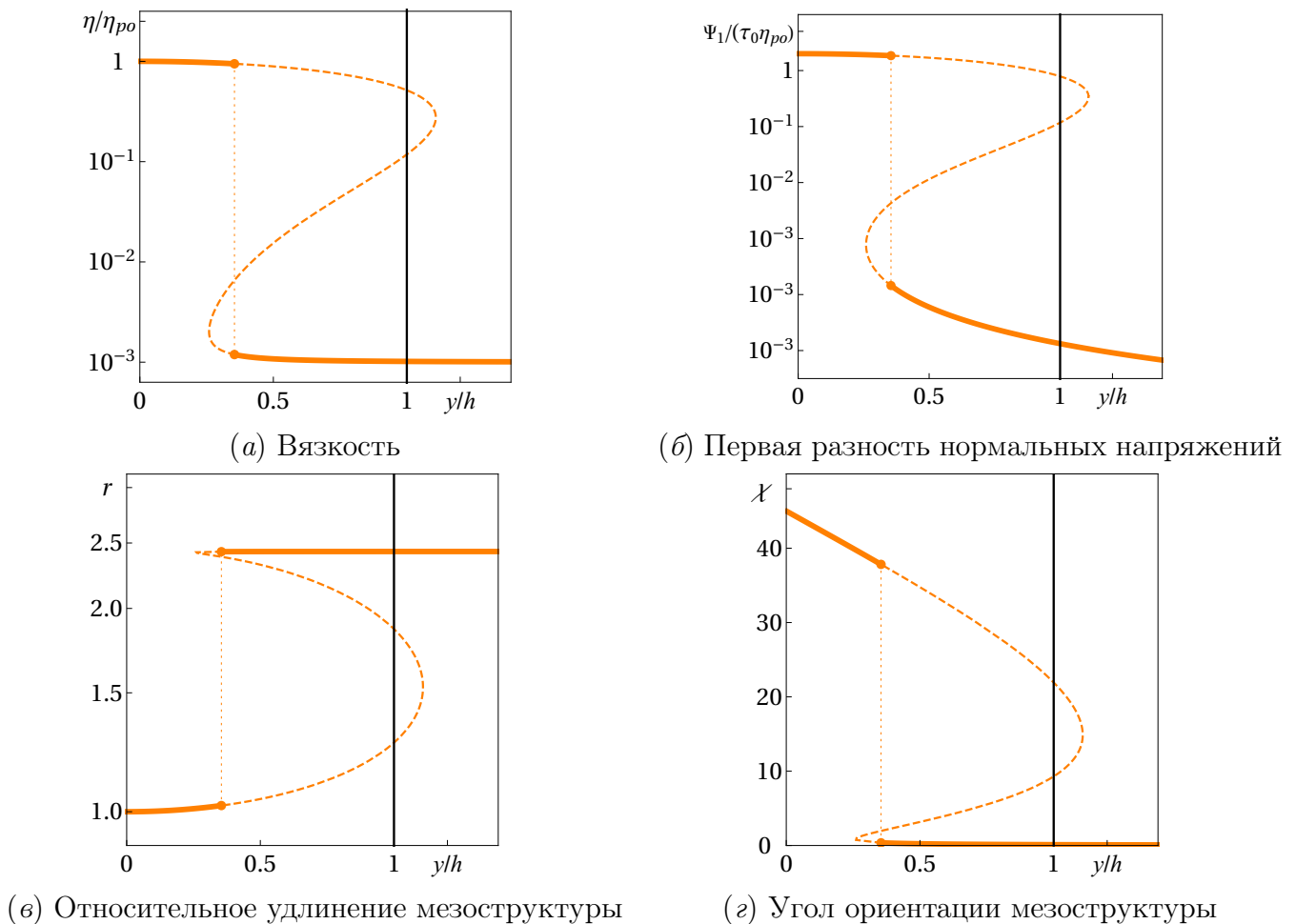


Рис. 45. Распределение по высоте зазора безразмерных реологических характеристик и переменных, определяющих состояние мезоструктуры для жидкости, описываемой MVP-моделью с параметрами $\kappa/\beta = 0.3$, $\beta = 0.5$ и $k = 10^3$, при заданном перепаде давления $P = 0.7$

При построении данных кривых использованы параметрические соотношения (155), (157) и (156), (157), определяющие, соответственно, зависимость вязкости и первой разности нормальных напряжений от поперечной координаты. Конфигурация мезоструктуры рассчитывалась по формулам:

$$r = 1 + \frac{2a_{yy}(\beta - 1)}{(\beta + a_{yy}(\beta + 2\kappa))}, \quad \chi = \operatorname{arctg} \left(\sqrt{\frac{a_{yy} + 2/3}{a_{yy} + 1/3}} \right), \quad (160)$$

которые совместно (157) дают параметрическую зависимость среднеквадратичного удлинения r и среднестатистического угла ориентации мезоструктуры χ от поперечной координаты y .

Для определения расходно-напорной характеристики, которую непосредственно измеряют в реологических экспериментах на капиллярных реометрах, вычислим расход жидкости для некоторого диапазона заданных значений перепада давления $\partial p/\partial x$:

$$q = \int_{-h}^h V_x dy = 2 \int_{a_{yy}^*}^0 V_x \frac{dy}{da_{yy}}, \quad (161)$$

где a_{yy}^* находится из численного решения уравнения (158), а V_x и $\dot{\gamma}$ определяются соотношениями (159) и (154) соответственно.

На рисунке 46 приведены безразмерные расходно-напорные характеристики $P(Q)$, где $Q = q\tau_0/h^2$ и $P = (\partial p/\partial x)h\tau_0/\eta_{po}$, для двух наборов параметров, соответствующих монотонной и немонотонной кривым течения. Как видно из рисунка, на расходно-напорной характеристике формируются линейные участки при малых и больших перепадах давления. По ним, как и в случае с зависимостью $M^*(\omega)$, измеряемой на ротационных реометрах, можно определить значения начальной и предельной вязкостей, которые связаны с параметрами MVP-модели η_{po} и η_s :

$$\eta_0 = \eta_{po} + \eta_s = \frac{2h^3}{3} \lim_{\partial p/\partial x \rightarrow 0} \frac{\partial p/\partial x}{q}, \quad \eta_\infty = \eta_s = \frac{2h^3}{3} \lim_{\partial p/\partial x \rightarrow \infty} \frac{\partial p/\partial x}{q}. \quad (162)$$

Следует заметить, что на графике $P(Q)$, предсказываемом MVP-моделью с параметрами, соответствующими немонотонной кривой течений, существует интервал значений перепада давления, при которых расход может принимать два значения, одно соответствует гладкому параболическому профилю скорости (см. рис. 46б), другое – профилю расслоенного течения (см. рис. 46в). Какое из данных расходов будет реализовываться при заданном перепаде давления, как и в выше рассмотренных реометрических течениях, будет зависеть от истории нагружения.

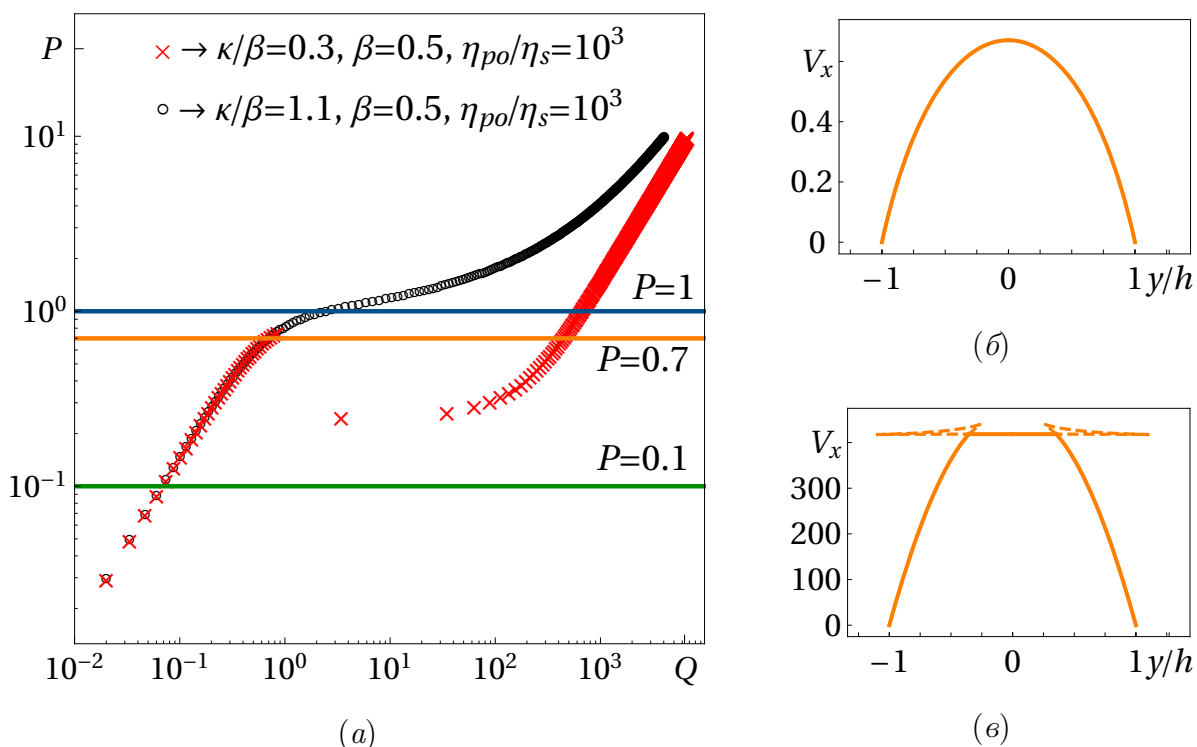


Рис. 46. Безразмерные расходно-напорные характеристики $P(Q)$, полученные из аналитического соотношения (161) при контролируемых перепадах давления для MVP-модели с параметрами, соответствующими монотонной (o) и немонотонной (x) кривым течения (a). Профили скорости, реализуемые при $P = 0.7$ для модели с немонотонной кривой течения (б) и (в)

4.3.2. Гистерезис и немонотонность расходно-напорной зависимости

В настоящем разделе, как и в 4.1, для определения эволюции во времени полей скорости и напряжения решалась задача в квазистационарной постановке. Метод решения подробно описан в разделе 4.1.3.

В результате построены расходно-напорные характеристики при постепенном увеличении и последующем снижении прикладываемого перепада давления (см. рис. 47a) и расхода жидкости (см. рис. 47б). Как видно из данных рисунков, при контролируемом перепаде давления MVP-модель предсказывает формирование на расходно-напорной характеристике $P(Q)$ гистерезисной петли, т.е. при постепенном увеличении перепада давления наблюдается плавное возрастание расхода до значения, соответствующего локальному максимуму (точка A). Затем происходит скачкообразное увеличение значения расхода (точка B), так называемый «спурт эффект», после чего расход снова плавно возрастает. В случае разгрузки резкое снижение расхода наступает при более низком значении градиента давления (точки C и D).

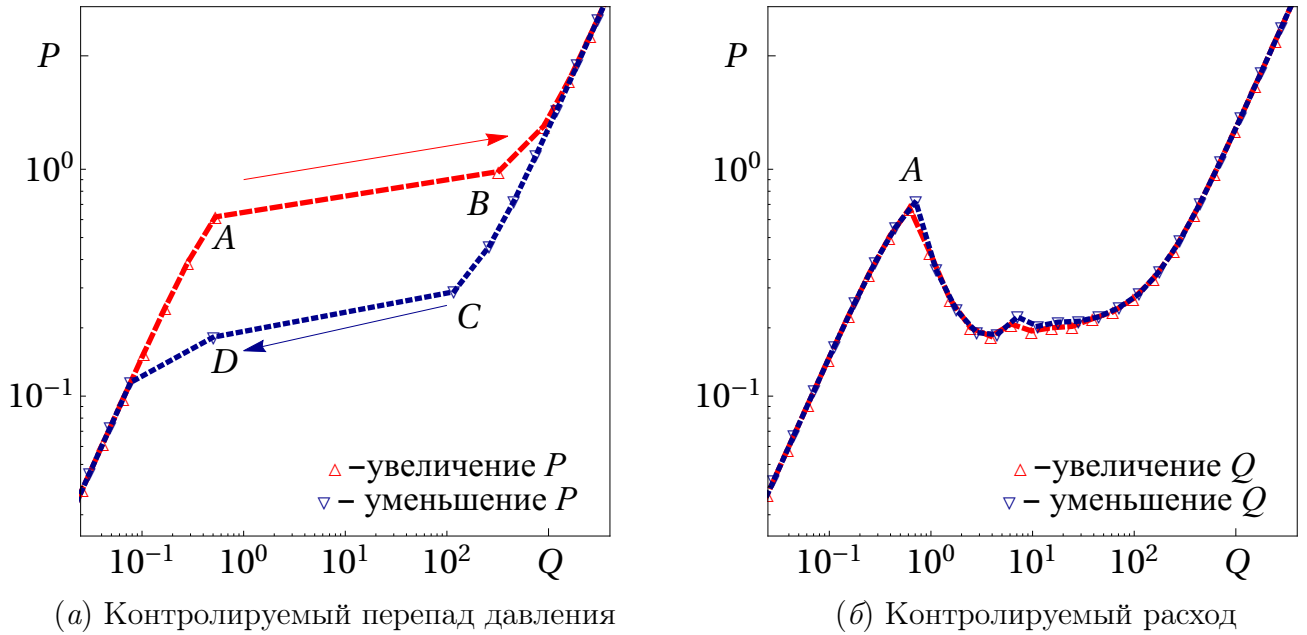


Рис. 47. Расходно-напорные характеристики для жидкости, описываемой MVP-моделью с параметрами $\kappa/\beta = 0.3$, $\beta = 0.5$ и $\eta_{po}/\eta_s = 10^3$ при увеличении и последующем уменьшении приложенного градиента давления (а) и расхода (б)

При контролируемом расходе жидкости MVP-модель предсказывает немонотонность расходно-напорной характеристики. Точка *A*, соответствующая локальному максимуму на зависимости $P(Q)$, полученной при заданных расходах, совпадает с началом «спурт эффекта» в экспериментах с контролируемым перепадом давления.

Таким образом, для задачи сдвигового течения жидкости, описываемой MVP-моделью, в плоскопараллельном канале под действием заданного перепада давления получены аналитические соотношения, позволяющие определять профили скорости, распределения по ширине канала полей напряжения, вязкости и переменных, моделирующих состояние мезоструктуры жидкости. Показано, что если значения параметров модели обеспечивают немонотонность кривой течения, то в определенном диапазоне величин перепада давления будет существовать докритическая бифуркация реологических характеристик, т.е. их значения не единственны и зависят от предыстории нагружения. В результате при контролируемых значениях перепада давления на расходно-напорной кривой $P(Q)$ наблюдается гистерезисная петля, а в экспериментах с контролируемым расходом жидкости зависимость $P(Q)$ становится немонотонной.

Следует отметить, что в случае проведения экспериментальных исследований только при увеличении/снижении заданного перепада давления, измеряемая зависимость $P(Q)$, согласно предсказаниям MVP-модели, будет нелинейной, но монотонной. Тогда обработка экспериментальных данных стандартным мето-

дом, т.е. с использованием соотношений, полученных для ньютоновской жидкости, приведет к монотонной кривой течения. Поэтому, во избежание ошибок в данных видах экспериментов следует обязательно проводить измерения в обоих направлениях, т.е. при увеличении/уменьшении прикладываемого перепада давления.

4.4. Испытания в режиме неустановившегося сдвигового течения

Широкое распространение приобрели реометрические испытания, в которых вместо нагружения образца постоянным напряжением или задания фиксированной скорости деформирования и измерения реологических характеристик в режиме установившегося течения образец подвергают изменяющейся во времени нагрузке. Для полимерных жидкостей наиболее распространенными являются испытания в режиме предстационарного течения и в режиме вынужденных колебаний, которые реализуются на ротационных реометрах. Рассмотрению двух перечисленных видов динамических испытаний посвящен данный раздел.

4.4.1. Предстационарное сдвиговое течение

Испытания в режиме предстационарного сдвигового течения заключаются в измерении силового отклика на заданное фиксированное кинематическое воздействие, которое имеет вид:

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 E(t), \quad (163)$$

где $E(t)$ – единичная функция Хевисайда, $\dot{\gamma}_0$ – заданная постоянная скорость сдвига. В этом случае система уравнений модели Виноградова–Покровского (65)–(70) сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений, решение которой в настоящей работе устанавливалось численно методом Рунге–Кутты 4-го порядка точности, при этом предполагалось, что в начальный момент времени жидкость находится в состоянии покоя, т.е. $a_{ij} = 0$.

Влияние величины задаваемой скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$ на вид силового отклика

$$\sigma_{r\varphi}(t) = \eta_s \dot{\gamma}(t) + 3 \frac{\eta_0}{\tau_0} a_{r\varphi}(t)$$

для параметров $\beta = 0.7$, $\tau_0 = 1$ с, $\eta_s = 100$ Па · с, $\eta_{po} = 6500$ Па · с и $\kappa = 0.77$ (соответствующего монотонной кривой течения – штриховая линия) и $\kappa = 0.35$ (отвечающего немонотонной кривой течения – сплошная линия) отражено на

рисунке 48. Согласно полученным результатам, при малых скоростях сдвига силовой отклик монотонный и со временем выходит на стационарное значение (кривые 1 и 2). Для кривых течения с параметрами $\kappa/\beta > 1$ при повышении скорости сдвига на зависимости $\sigma_{r\varphi}(t)$ появляется максимум (штриховые кривые 3 и 4). Такая немонотонность зависимости сдвигового напряжения от времени характерна для полимерных жидкостей, что видно на экспериментальных кривых, приведенных на рисунке 6. Для кривой течения с $\kappa/\beta < 1$ (независимо от того, являются они монотонными или немонотонными, т.е. независимо от значения отношения вязкостей η_{po}/η_s) сначала наблюдается колебательный режим установления стационарного состояния (кривая 3), а в дальнейшем всегда существует критическое значение задаваемой скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$, выше которого система не сходится к стационарному состоянию (кривая 4). Такое поведение является следствием неустойчивости стационарного решения системы эволюционных уравнений, которая была показана в разделе 4.1.2.

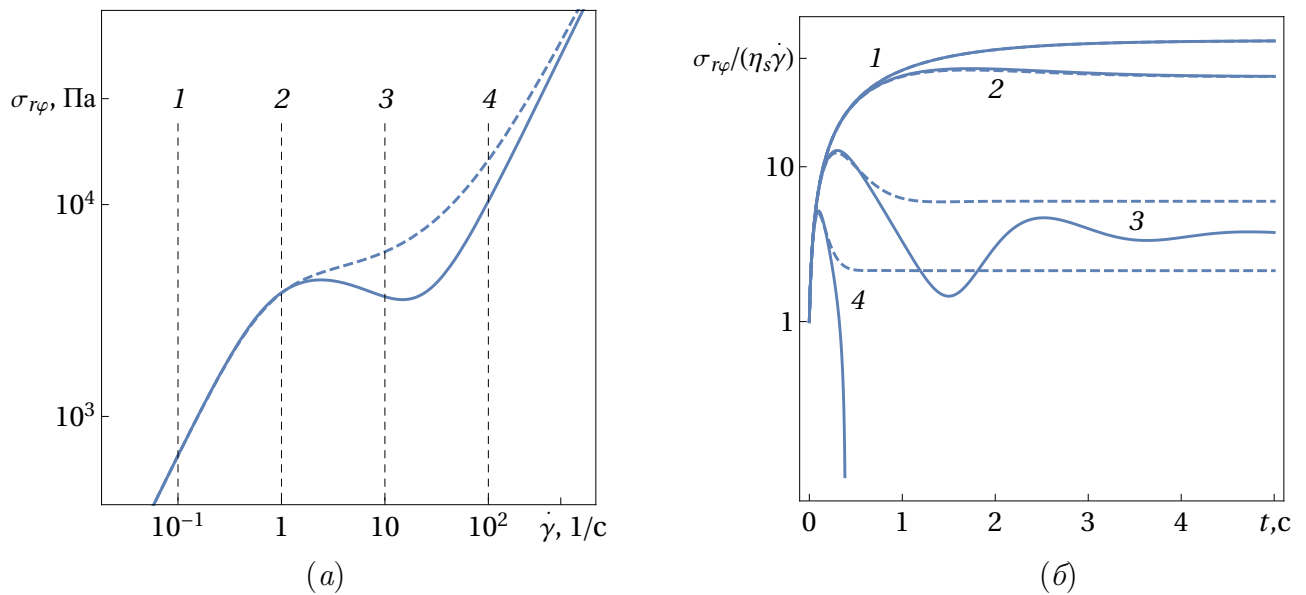


Рис. 48. Кривые течения MVP-модели с параметрами $\beta = 0.7$, $\tau_0 = 1$ с, $\eta_s = 100$ Па \cdot с, $\eta_{po} = 6500$ Па \cdot с при различных κ : 0.35 (сплошная линия) и 0.77 (штриховая линия) (а), и соответствующие им зависимости от времени силовых откликов (б) при различных скоростях сдвига: $\dot{\gamma} = 0.1$ с $^{-1}$ (кривая 1); 1 (2); 10 (3); 100 (4)

Как показано на рисунке 49, изменение значений параметра β и отношения κ/β влияют на величину и время появления первого локального максимума на силовом отклике $\sigma_{r\varphi}(t)$. Следовательно, определение значений параметров MVP-модели κ и β по координатам данного пика невозможно.

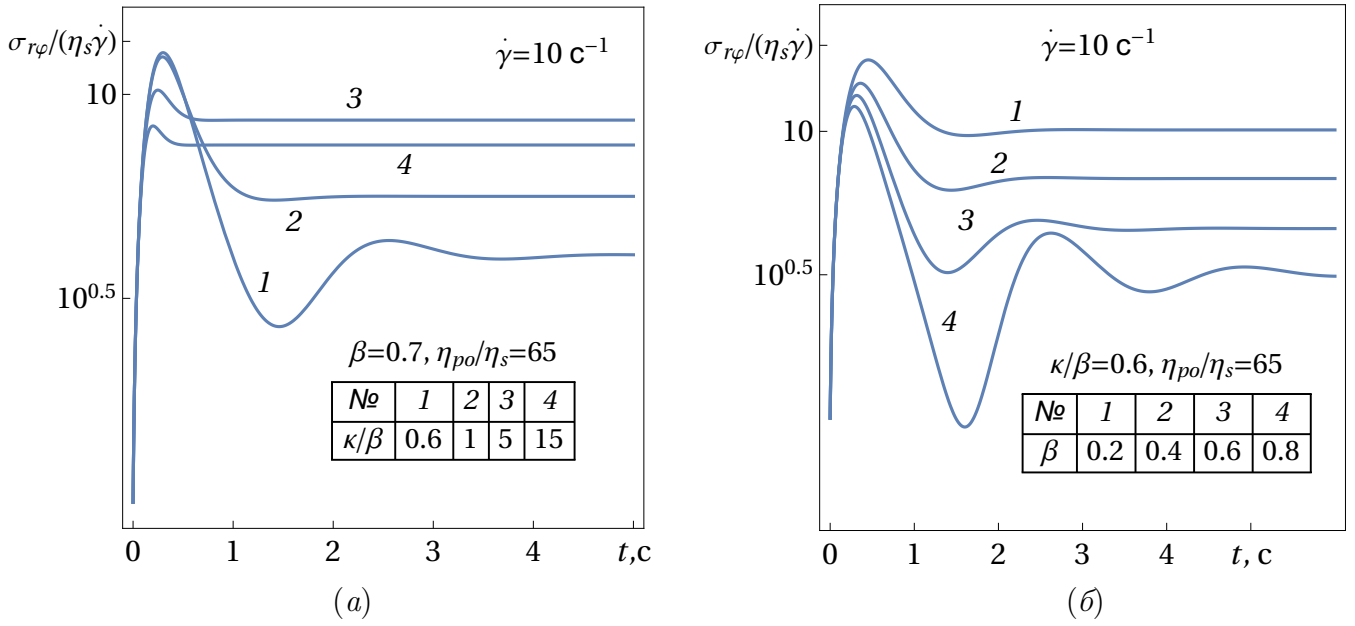


Рис. 49. Влияние параметров β и κ на силовой отклик при $\dot{\gamma} = 10 \text{ c}^{-1}$ и фиксированных значениях $\tau_0 = 1 \text{ c}$, $\eta_s = 100 \text{ Па} \cdot \text{c}$, $\eta_{po} = 6500 \text{ Па} \cdot \text{c}$: $\beta = \text{const}$ (а), $\kappa/\beta = \text{const}$ (б)

Кроме того, как можно заметить из рисунка 49а, стационарное значение силового отклика с увеличением значения отношения κ/β (см. вставку) возрастает немонотонно. Достигнув определенного максимума (для данного набора параметров это $\kappa/\beta = 5$, кривая 3), стационарное значение затем постепенно уменьшается (кривая 4).

4.4.2. Испытания в режиме вынужденных колебаний

Проведение испытаний в режиме вынужденных колебаний на ротационном реометре означает, что ротор, верхняя пластина или конус больше не вращаются с постоянной скоростью в одном направлении, а совершают колебательные движения по гармоническому закону:

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}. \quad (164)$$

Сдвиговое напряжение $\sigma_{r\phi}$, вызванное данным видом деформирования, определяется, как и в предыдущем разделе, из численного решения системы эволюционных уравнений (65)-(70).

На рисунке 50 представлен график зависимости нормированного силового отклика на динамическое нагружение $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ для жидкости, описываемой MVP-моделью, при различных амплитудах деформирования γ_0 .

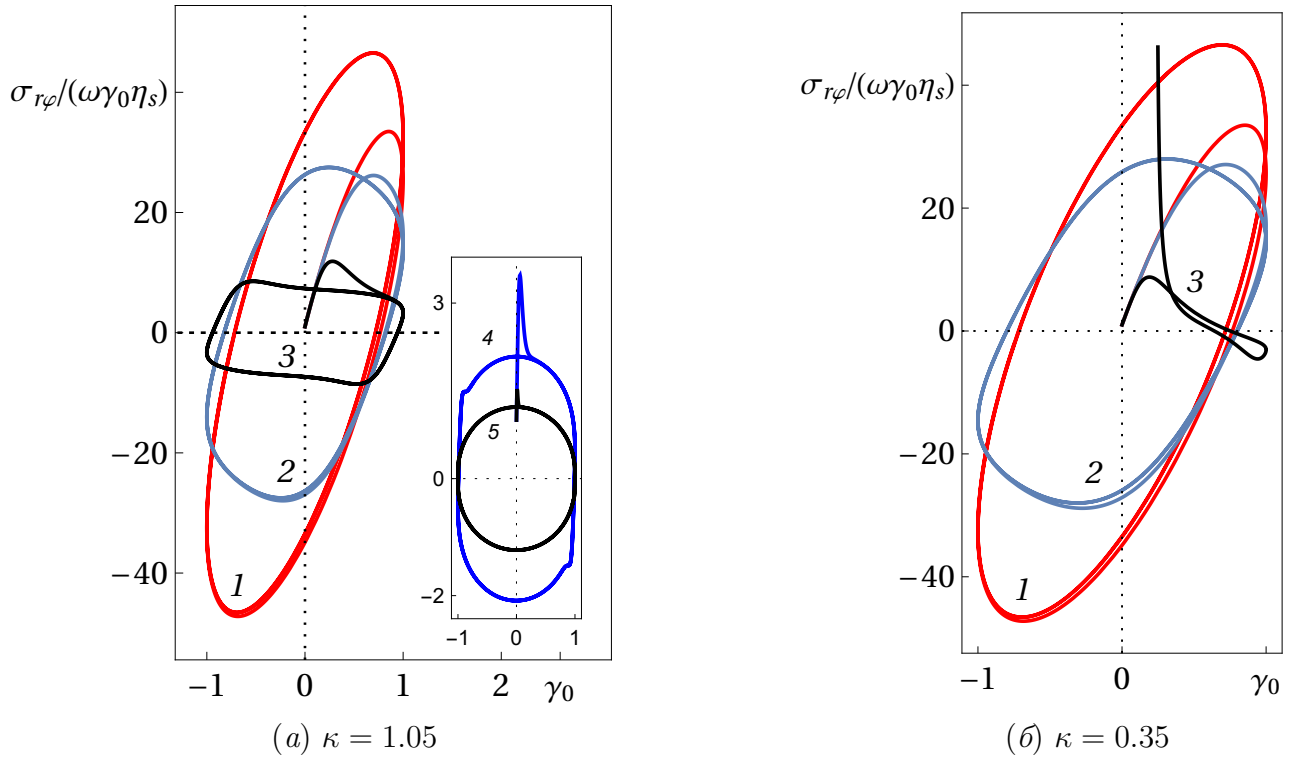


Рис. 50. Фигуры Лиссажу для MVP-модели с параметрами $\beta = 0.7$, $\tau_0 = 1$, ς , $\eta_s = 100$ Па \cdot с, $\eta_{po} = 6500$ Па \cdot с, при $\gamma_0 = 0.1$ (1); 2 (2); 19 (3); 10^2 (4); 10^3 (5)

Как и в предстационарном течении, для параметров модели $\kappa/\beta < 1$ решение существует только для амплитуд деформирования, не превышающих некоторое критическое значение γ_0^* (кривая 3 на рис. 50б). Ниже критического значения γ_0^* силовые отклики для $\kappa/\beta > 1$ и $\kappa/\beta < 1$ совпадают качественно и количественно при фиксированной амплитуде γ_0 . Кроме того, на рисунке 50а показано, как меняется вид силового отклика в зависимости от значения задаваемой амплитуды деформирования: от наклонного эллипса при $\gamma_0 = 0.1$ до окружности (т.е. чисто вязкого отклика) при $\gamma_0 = 10^3$.

Исследование влияния параметров анизотропии MVP-модели на вид силового отклика при динамическом нагружении показывает, что увеличение значения β приводит только к уменьшению амплитуды силового отклика (см. рис. 51а), в то время как возрастание отношения параметров κ/β меняет и угол наклона, и величину амплитуды силового отклика (см. рис. 51б).

Особое значение имеют испытания при малых амплитудах колебаний, когда не происходит механического разрушения образцов. В этом случае предполагается, что силовой отклик жидкости, помещенной в измерительный зазор, будет иметь такой же гармонический вид:

$$\sigma_{r\varphi}(t) = \sigma_0 e^{i\omega t + \delta}. \quad (165)$$

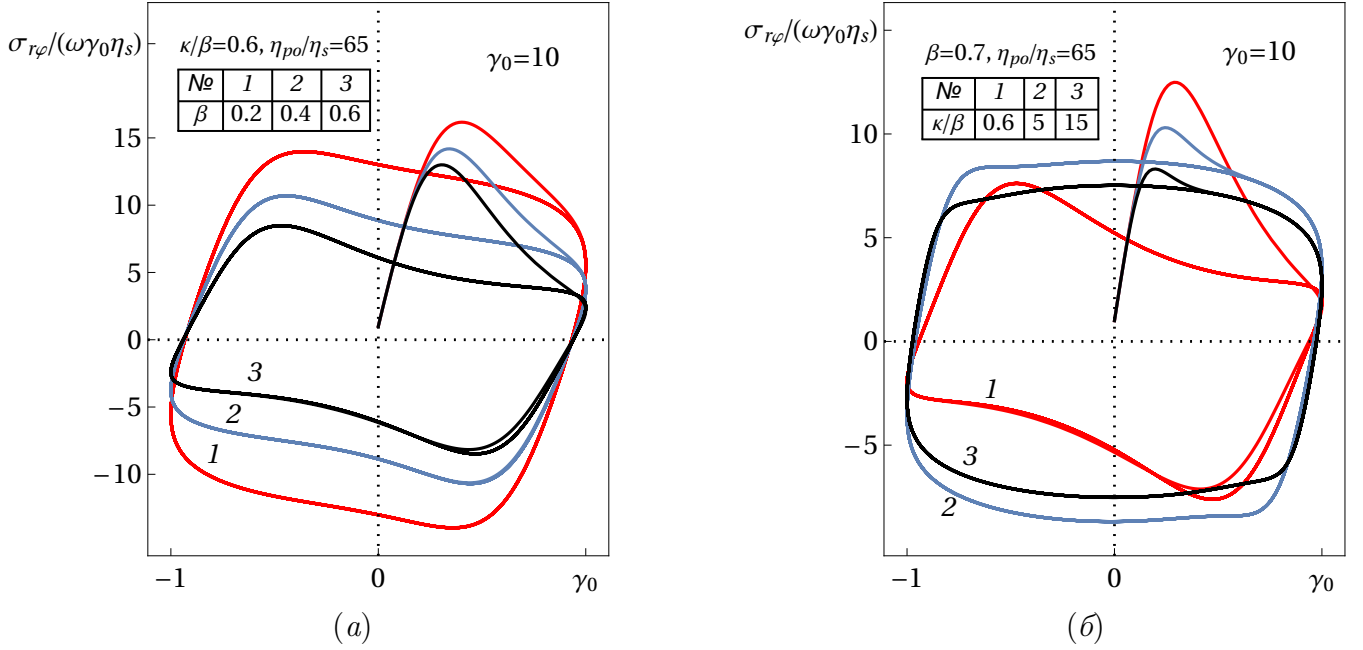


Рис. 51. Влияние параметров κ и β на вид силового отклика в случае вынужденных колебаний с амплитудой $\gamma_0 = 10$ для $\tau_0 = 1$ с, $\eta_s = 100$ Па · с, $\eta_{po} = 6500$ Па · с: $\beta = \text{const}$ (а), $\kappa/\beta = \text{const}$ (б)

Для оценки упругих и вязких свойств исследуемой жидкости вводят количественные характеристики:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma_{r\varphi}(t)}{\dot{\gamma}(t)} = G'(\omega) + iG''(\omega), \quad (166)$$

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_{r\varphi}(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i\frac{G'(\omega)}{\omega}, \quad (167)$$

где G^* – комплексный модуль; G' – модули упругости, пропорциональный величине запасаемой энергии в цикле колебания; G'' – модуль потерь, представляющий собой меру энергии, диссипирующую за цикл колебаний; η^* – комплексная вязкость; η' и η'' – действительная и мнимая компоненты комплексной вязкости.

Получим данные характеристики для жидкости, описываемой модифицированной моделью Виноградова–Покровского. В этом случае:

$$\sigma_{r\varphi}(t) = \sigma_0 e^{i\omega t + \delta} = \eta_s i\omega \gamma(t) + \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} a_{r\varphi}(t), \quad (168)$$

$$a_{rr}(t) (1 + i\omega\tau_0 + (\kappa - \beta) (a_{\varphi\varphi}(t) + a_{rr}(t))) + 3\beta (a_{r\varphi}^2(t) + a_{rr}^2(t)) = 0, \quad (169)$$

$$\begin{aligned} a_{\varphi\varphi}(t) (1 + i\omega\tau_0 + (\kappa - \beta) (a_{\varphi\varphi}(t) + a_{rr}(t))) + 3\beta (a_{\varphi\varphi}^2(t) + a_{r\varphi}^2(t)) &= (170) \\ &= 2i\omega\tau_0\gamma(t)a_{r\varphi}(t), \end{aligned}$$

$$a_{r\varphi}(t) (1 + i\omega\tau_0 + (\kappa + 2\beta) (a_{\varphi\varphi}(t) + a_{rr}(t))) = i\omega\tau_0\gamma(t) (a_{rr}(t) + 1/3), \quad (171)$$

где $\dot{\gamma}(t) = i\omega\gamma_0 e^{i\omega t} = i\omega\gamma(t)$, $a_{ij}(t) = A_{ij} e^{i\omega t + \delta_{ij}}$, $\frac{\partial a_{ij}}{\partial t} = i\omega a_{ij}$.

Тогда, проведя преобразования аналогичные, осуществленным в разделе 3.2, получаем соотношение

$$\frac{a_{r\varphi}(t)}{\gamma(t)} = \frac{A_{rr}}{\gamma_0} e^{\delta_{rr}} = \frac{i\omega\tau_0(1 + 3a_{rr}(t))(\beta + (\beta + 2\kappa)a_{rr}(t))}{3\beta(1 + i\omega\tau_0 + (4\beta + 2\kappa - 3i\omega\tau_0 - 3)a_{rr}(t))}, \quad (172)$$

которое выполняется при $a_{rr}(t) = 0$.

В результате имеем:

$$\begin{aligned} G^*(\omega) &= \frac{\sigma_{r\varphi}(t)}{\gamma(t)} = \eta_s i\omega + \frac{3\eta_{po} a_{r\varphi}(t)}{\tau_0 \gamma(t)} = \eta_s i\omega + \frac{3\eta_{po}}{\tau_0} \frac{i\omega\tau_0\beta}{3\beta(1 + i\omega\tau_0)} = \\ &= \frac{\eta_{po}\tau_0\omega^2}{(1 + \tau_0^2\omega^2)} + i \frac{\omega(\eta_s\tau_0^2\omega^2 + \eta_{po} + \eta_s)}{(1 + \tau_0^2\omega^2)} = G'(\omega) + iG''(\omega) \end{aligned} \quad (173)$$

и

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) = \frac{(\eta_s\tau_0^2\omega^2 + \eta_{po} + \eta_s)}{(1 + \tau_0^2\omega^2)} - i \frac{\eta_{po}\tau_0\omega}{(1 + \tau_0^2\omega^2)}. \quad (174)$$

Вид данных зависимостей приведен на рисунке 52.

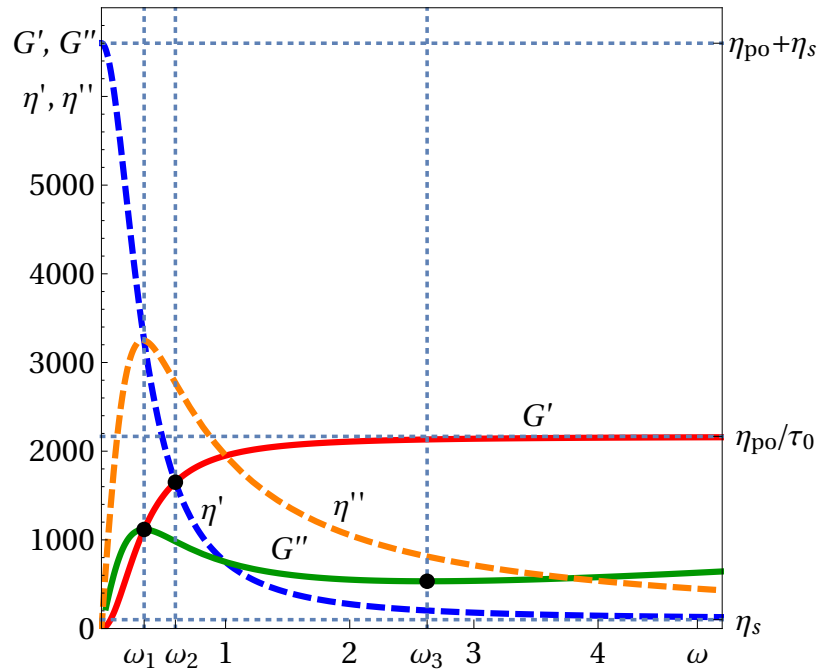


Рис. 52. Зависимости действительных и мнимых частей комплексных модуля и вязкости для $\eta_{po} = 6500 \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\eta_s = 100 \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\tau_0 = 3 \text{ с}$

Как следует из соотношений (173) и (174), комплексные модуль и вязкость не зависят от параметров модели κ и β . Однако по данным зависимостям, используя точки пересечения кривых и их предельные значения, возможно определить значения вязкостей η_{po} , η_s и времени релаксации τ_0 .

Так, значения частот ω_1 и ω_2 , соответствующих точкам пересечения кривых $G'(\omega_1) = G''(\omega_1)$ и $G'(\omega_2) = \eta'(\omega_2)$, связаны с параметрами модели следующим

образом:

$$\omega_1 = \frac{\eta_{po} - \sqrt{\eta_{po}^2 - 4\eta_{po}\eta_s - 4\eta_s^2}}{2\eta_s\tau_0}, \quad \omega_2 = \frac{\sqrt{\eta_{po} + \eta_s}}{\sqrt{\eta_{po}\tau_0 - \eta_s\tau_0^2}}. \quad (175)$$

Значение частоты ω_3 , соответствующее точке локального минимума кривой $G''(\omega)$, составляет:

$$\omega_3 = \sqrt{\frac{\eta_{po} - 2\eta_s + \sqrt{\eta_{po}(\eta_{po} - 8\eta_s)}}{2\eta_s\tau_0^2}}. \quad (176)$$

Предельные значения действительных частей комплексных модуля и вязкости равны:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = \frac{\eta_{po}}{\tau_0}, \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \eta_{po} + \eta_s, \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} \eta'(\omega) = \eta_s.$$

Таким образом, в настоящем разделе рассмотрены два вида динамических испытаний с контролируемой скоростью сдвига – предстационарное и периодическое течения, которые наиболее часто проводятся в натуральных экспериментах. Показано качественное совпадение предсказаний MVP-модели с экспериментальными данными. Обнаружено отсутствие прямой связи параметров анизотропии κ и β с характерными особенностями поведения силового отклика в данных видах течения.

Найдены аналитические соотношения для зависимости комплексного модуля G^* и комплексной вязкости η^* от частоты колебаний, которые измеряют в режиме гармонических колебаний с малой амплитудой. Установлено, что по значениям частот, соответствующим точкам пересечения модульных характеристик можно определить величины трех параметров MVP-модели: η_s , η_{po} и τ_0 .

4.5. Выводы по главе

Для жидкостей, описываемых MVP-моделью, приведено решение трех задач, моделирующих реометрические сдвиговые течения полимерных жидкостей: плоскопараллельного течения Куэтта; течения в зазоре между коаксиальными цилиндрами; течения в щели под действием перепада давления. Для каждой задачи в стационарном случае впервые получены аналитические соотношения, позволяющие определять распределения в зазоре реометра полей скорости, напряжения и переменных, моделирующих состояние мезоструктуры.

Показано, что в диапазоне параметров модели, обеспечивающих немонотонность кривой течения, решение не единственно. Установлено, что хоты бы одно

из решений всегда соответствует расслоенному течению. Чтобы устранить такую неоднозначность, вводилась в рассмотрение история нагружения. Для этой цели решались задачи на установление стационарного состояния с различными начальными состояниями и сценариями нагружения.

Обнаружено, что время разгона до задаваемой в экспериментах скорости движения ограничивающей поверхности, которое характерно для любого измерительного прибора, качественно влияет на формируемые в результате профили скорости: либо гладкие, близкие к ньютоновским, либо со слабыми тангенциальными разрывами (разрывами в производной), соответствующие расслоенному течению.

Предсказываемые MVP-моделью с немонотонной кривой течения плато и гистерезисная петля на измеряемых в экспериментах зависимостях согласуются с известными экспериментальными данными для полимерных жидкостей. Показано, что, согласно MVP-модели, природа такого поведения измеряемых зависимостей связана с расслоением сдвигового потока в зазорах реометров.

Установлена возможность определения трех параметров MVP-модели: η_s , η_{po} , τ_0 , по экспериментальным данным в режиме гармонических колебаний с малой амплитудой.

5. Определение параметров MVP-модели

5.1. Обоснование необходимости разработки специального алгоритма

В любой реологической модели присутствуют параметры, которые идентифицируют конкретную жидкость из класса материалов, описываемых ею. Возможность нахождения значений параметров модели по доступному количеству экспериментальных данных является определяющим фактором на этапе выбора того или иного вида реологической модели.

Модифицированная модель Виноградова–Покровского содержит пять параметров: η_s , η_{po} , τ_0 , κ , β . Благодаря мезоструктурному подходу, на котором основан вывод данной модели, два параметра модели связаны с характеристиками полимерной жидкости на мезоуровне:

$$\tau_0 = \frac{B\zeta}{4k_bT\mu}, \quad \eta_{po} = \frac{n}{V}k_B T \tau_0. \quad (177)$$

Здесь $\mu = 3/\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0$, где $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0$ – равновесное среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы. Однако мезохарактеристики, входящие в выражения для параметров модели (177) такие, как коэффициент гидродинамического сопротивления – $\zeta = 6\pi r\eta_s$, вязкость окружающей жидкости – η_s , радиус бусинки – r , калибровочный параметр – B , носят феноменологический характер, тем самым позволяя сделать только некую оценку значений параметров MVP-модели τ_0 и η_{po} . Более того, зачастую используется обратный метод, т.е. по найденным в реометрических экспериментах макропараметрам определяются характеристики мезоструктуры жидкости.

В связи с вышесказанным, в настоящее время наиболее часто для нахождения параметров моделей используют данные реометрических экспериментов. Как показано в предыдущем разделе 4.4, в экспериментах на ротационном реометре в режиме осциллирующего сдвига с малой амплитудой колебаний, по точкам пересечения кривых $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ и $\eta'(\omega)$, из соотношений (175) (176), возможно определить три параметра модели: η_s , η_{po} , τ_0 .

Значения вязкостей также можно установить по наклону прямолинейных участков, наблюдаемых при малых и больших скоростях вращения внутреннего цилиндра на зависимости $M(\omega)$, которую получают на ротационных реометрах в режиме установившегося течения (см. соотношения 148). Аналогичным образом значения вязкостей можно рассчитать по расходно-напорной зависимости,

измеряемой на капиллярных реометрах, см. (162).

Как показано в разделе 3.2, теоретически возможно вычислить значение параметра β по прямолинейному участку зависимости второй разности нормальных напряжений от скорости сдвига (101). Однако установление такой зависимости связано со значительными техническими трудностями, поэтому не подходит для практического применения.

В результате значения двух параметров MVP-модели β и κ , определяющих вклад в напряжение ориентации и удлинения макромолекулярных цепей, явным образом найти не удастся. Аналогичная ситуация характерна для большинства реологических моделей вязкоупругих жидкостей, и в этом случае для определения параметров модели используют процедуру зондирования пространства параметров, в ходе которой определяют набор параметров наилучшим образом аппроксимирующих обрабатываемые данные. Однако реализация данной процедуры может быть связана со значительными трудностями, обусловленными неограниченностью области допустимых значений определяемых параметров модели. Кроме этого, в настоящее время перед проведением такой аппроксимации измеряемые экспериментальные данные, как правило, преобразуют в кривую течения $\sigma_{xy}(\dot{\gamma})$ путем применения соотношений, полученных для ньютоновской жидкости. Использование такого «стандартного» подхода для нелинейных вязкоупругих жидкостей, поведение которых в некотором диапазоне скоростей сдвига существенно отличается от ньютоновского, некорректно. Поэтому для таких жидкостей подбор параметров модели необходимо проводить на основе «прямого» подхода, т.е. аппроксимировать имеющиеся экспериментальные данные, после чего по найденным параметрам модели строить кривую течения.

В настоящем разделе приведен алгоритм определения параметров MVP-модели с использованием упомянутого выше «прямого» подхода по немонотонным экспериментальным данным щелевого капиллярного вискозиметра, которые представляют собой расходно-напорную зависимость либо с гистерезисной петлей (в случае измерений с контролируемым перепадом давления), либо немонотонную кривую (в случае контролируемого расхода жидкости).

Демонстрация предлагаемого алгоритма нахождения параметров MVP-модели проводится на примере экспериментальных данных, представленных в работе [32], которая посвящена исследованию течения расплава ПЭВП (HDPE) в щели под действием перепада давления. Геометрия течения показана на рисунке 53а. В результате измерений в работе [32] получена немонотон-

ная расходно-напорная зависимость, см. рис. 53б. При этом для перехода от задаваемого в эксперименте расхода Q , который является интегральной характеристикой, к локальной скорости сдвига на стенке $\dot{\gamma}_{ap}$, авторы работы использовали стандартное соотношение для ньютоновской жидкости, которое основывается на формировании в щели параболического профиля скорости:

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{6Q}{\rho W H^2} \quad (178)$$

где $H = 1.02$ мм и $W = 10.2$ мм – высота и ширина щелевой головки, $\rho = 776$ кг/м³ – плотность материала, измеряемая на выходе из головки.

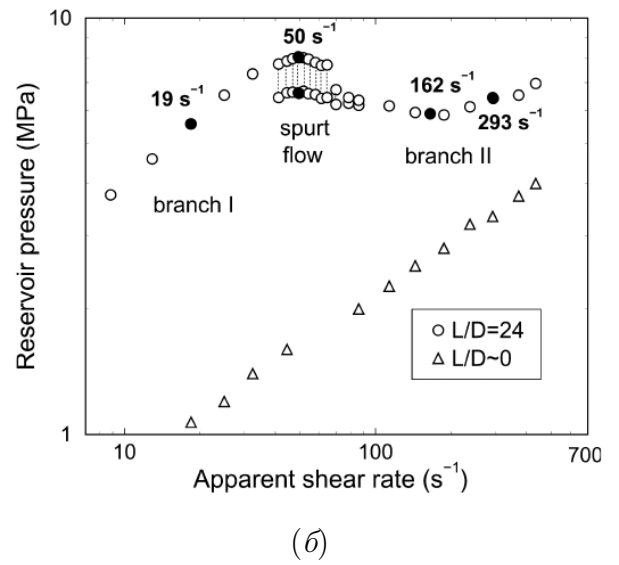
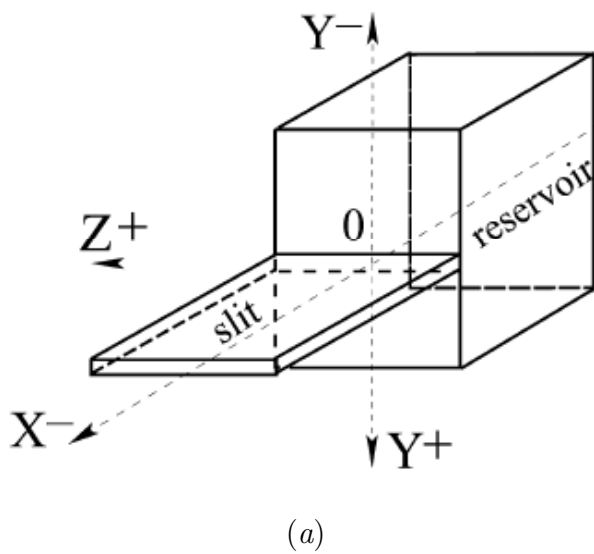


Рис. 53. Геометрия течения (а) и результаты измерений расходно-напорной зависимости (б). Рисунки позаимствованы из работы [32]

5.2. Алгоритм определения параметров MVP-модели по экспериментальным данным капиллярного вискозиметра

Этап 1. Для определения параметров MVP-модели, характеризующих вязкости η_{po} и η_s , на расходно-напорной зависимости выделяются прямолинейные участки при малых и больших значениях расхода/перепада давления (см. штриховые линии на рис. 54), где поведение материала близко к ньютоновскому. В случае малого количества экспериментальных точек в данных диапазонах переменных проводится дополнительная интерполяция. На прямолинейных участках выбираются точки 1 и 2, по которым вычисляются значения параметров модели η_s , η_{po} :

$$\eta_0 = \eta_{po} + \eta_s = \frac{2h^3W}{3} \frac{\Delta p}{Lq} \Big|_1, \quad \eta_\infty = \eta_s = \frac{2h^3W}{3} \frac{\Delta p}{Lq} \Big|_2. \quad (179)$$

где W , L – длина и ширина зазора. Для приведенных в качестве примера экспериментальных данных ПЭВП значения параметров, вычисленные по формуле (179), равны: $\eta_{po} = 6500 \text{ Па} \cdot \text{с}$ и $\eta_s = 100 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

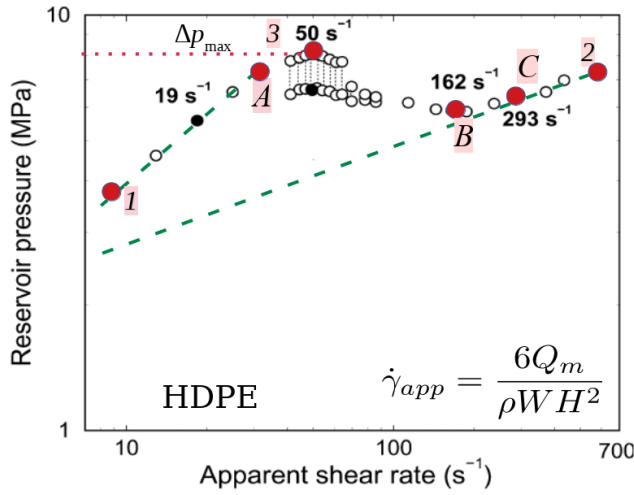


Рис. 54. Расходно-напорная зависимость с выделенными прямолинейными участками (штриховые линии). Значения расхода и давления используются: в точках 1 и 2 – для определения параметров η_{po} и η_s ; в точке 3 – для τ_0 ; в точках A, B, C – для κ , β

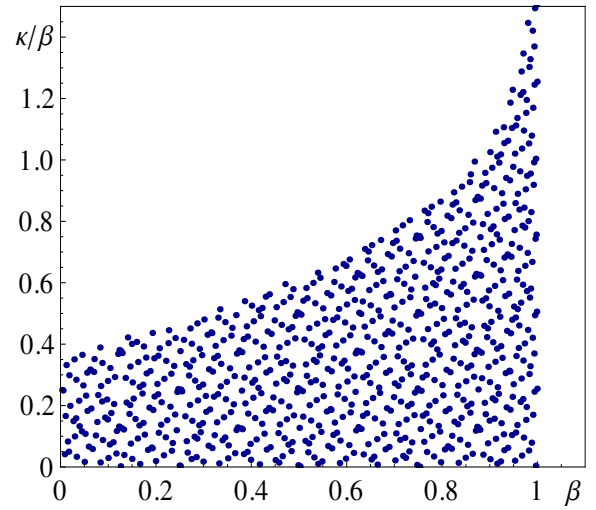


Рис. 55. Область параметров модели (κ, β) , которые обеспечивают немонотонность расходно-напорной зависимости для $\eta_{po} = 6500 \text{ Па} \cdot \text{с}$ и $\eta_s = 100 \text{ Па} \cdot \text{с}$

Этап 2. Проведенное в разделе 4.3 моделирование реометрического течения в щелевом капиллярном вискозиметре показало, что для жидкости, описываемой MVP-моделью, формирование немонотонности или гистерезисной петли на расходно-напорной зависимости свидетельствует о немонотонности кривой течения. Благодаря исследованиям из раздела 3.2, этот факт позволяет существенно сократить диапазон поиска значений параметров (κ, β) , поскольку они должны принадлежать области:

$$\mathcal{D} = \{(\beta, \kappa) \mid \beta \in [0, 1], 0 < \kappa/\beta < f(\eta_{po}, \eta_s)\},$$

где функция $f(\eta_{po}, \eta_s)$ определяется из условия существования действительных решений уравнения $\partial\sigma_{xy}/\partial a_{yy} = 0$ в диапазоне $a_{yy} \in [-1/3, 0]$ для $\kappa/\beta < 1$ и $a_{yy} \in [-\beta/(\beta + 2\kappa), 0]$ при $\kappa/\beta > 1$. На рисунке 55 показан пример такой области для значений параметров вязкости, найденных на этапе 1. На этой области выделяется хорошо распределенная ЛП $_{\tau}$ -последовательность точек $(\kappa, \beta)_i$, $i \in [1, m]$, которую обозначим $\mathcal{D}_{\text{ЛП}}$. Для построения такой последовательности использовались соотношения, приведенные в [96].

Этап 3. Сокращается диапазон изменения значений времени релаксации τ_0

путем использования аналитического соотношения, связывающего градиент давления со значением компоненты структурного тензора на стенке a_{yy}^* , полученного в разделе 4.3:

$$P = \frac{\partial p}{\partial x} \frac{h\tau_0}{\eta_{po}} = - \left(\frac{\eta_s}{\eta_{po}} + \frac{(1 + 3a_{yy}^*)(\beta + a_{yy}^*(\beta + 2\kappa))}{\beta(1 + a_{yy}^*(4\beta + 2\kappa - 3))} \right) \times \quad (180)$$

$$\times \sqrt{\frac{3a_{yy}^*\beta^2(1 + a_{yy}^*(\beta + 2\kappa))(1 + a_{yy}^*(4\beta + 2\kappa - 3))^2}{(3a_{yy}^* + 1)(\beta + a_{yy}^*(\beta + 2\kappa))^3}}.$$

Из (180) следует независимость от времени релаксации τ_0 значения $a_{yy \max}^*$, отвечающего локальному максимуму данной зависимости P_{\max} . Характерный вид уравнения (180) для полученных выше параметров $\eta_{po} = 6500 \text{ Па} \cdot \text{с}$ и $\eta_s = 100 \text{ Па} \cdot \text{с}$ представлен на рисунке 56. Такое свойство зависимости $P(a_{yy}^*)$ позволяет для каждого набора параметров $(\kappa, \beta)_i$, принадлежащих множеству $\mathcal{D}_{\text{ЛП}}$ и полученных на этапе 1 параметров η_{po} и η_s определить $a_{yy \max}^*$. Затем, подставляя найденное значение в соотношение (180), вычислить P_{\max} , по которому в дальнейшем можно определить величину времени релаксации:

$$\tau_{0i} = \frac{P_{\max}(\kappa_i, \beta_i) \eta_{po}}{h(\Delta p_{\max}/L)} \equiv g(\kappa_i, \beta_i).$$

Здесь Δp_{\max} – перепад давления, который соответствует локальному максимуму на расходно-напорной зависимости (см. рис. 54, точка 3). В результате получится множество точек $\mathcal{T} = \{(\kappa, \beta, \tau_0)_i | (\kappa, \beta)_i \in \mathcal{D}_{\text{ЛП}}, \tau_{0i} = g(\kappa_i, \beta_i)\}$, образующих дискретную поверхность $\tau_0(\kappa, \beta)$. Вид такой поверхности для экспериментальных данных из статьи [32], в которой $\Delta p_{\max} = 8.05 \text{ МПа}$, показан на рисунке 57.

Следует отметить, что если значение времени релаксации известно, например, в результате обработки экспериментальных данных в режиме вынужденных колебаний, то отвечающая данному этапу процедура позволяет установить связь между параметрами κ и β , тем самым сузить область допустимых значений данных параметров до некоторой кривой.

Этап 4. Далее для каждого набора параметров $(\kappa, \beta, \tau_0)_i \in \mathcal{T}$, используя аналитические соотношения (158) и (161), которые выведены в разделе 4.3, строим расходно-напорную зависимость $\Delta p(q)|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}$.

Затем на экспериментальной кривой выделяются n наиболее «характерных» точек, отклонение от которых каждой из вычисленных зависимостей $\Delta p(q)|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}$ будет служить критерием соответствия/несоответствия выбранного набора параметров $(\kappa, \beta, \tau_0)_i$ для описания экспериментальных данных.

Для каждой из выбранных характерных точек с номером $k \in [1, n]$ опреде-

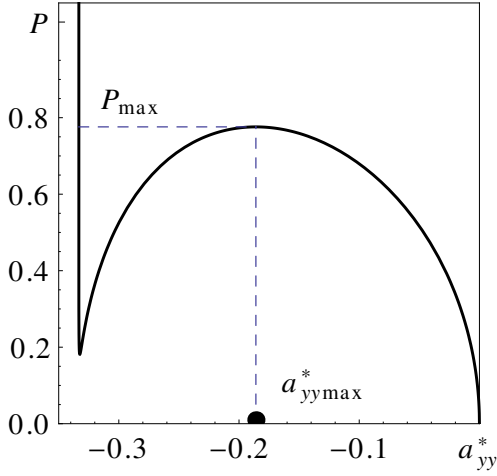


Рис. 56. Зависимость $P(a_{yy}^*)$, построенная по формуле (180). Значение $a_{yy\max}^*$ соответствует локальному максимуму P_{\max}

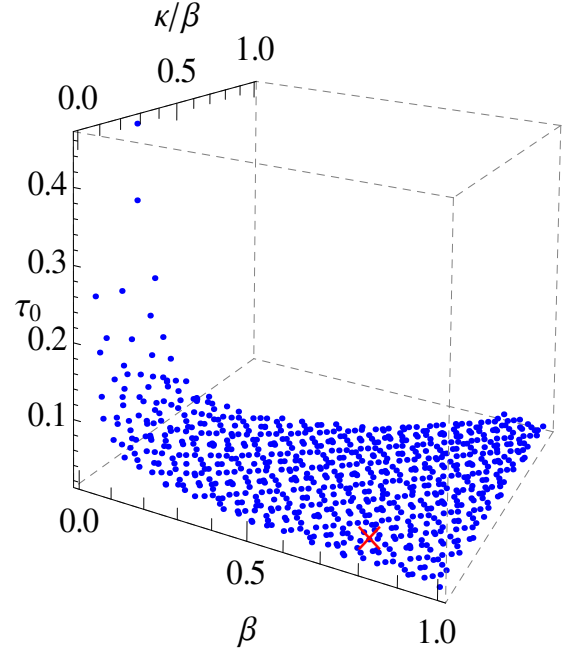


Рис. 57. Множество параметров модели (κ, β, τ_0) , которые удовлетворяют условию формирования локального максимума при $\Delta p_{\max} = 8.05$ МПа для $\eta_{po} = 6500$ Па · с и $\eta_s = 100$ Па · с

ляется локальный критерий отклонения расхода:

$$\delta Q|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}^k = |(Q|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}^k - Q_{exp}^k) / Q_{exp}^k|,$$

где $Q|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}^k$ и Q_{exp}^k – вычисленный и экспериментально измеренный расходы для перепада давления Δp_{exp}^k . Набор данных критериев для всех выбранных характерных точек на экспериментальной расходно-напорной зависимости образует векторный критерий отклонения $\delta \mathbf{Q}|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i} = \{\delta Q|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}^1, \delta Q|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}^2, \dots, \delta Q|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}^n\}$. Прделав данную операцию для всех возможных наборов параметров модели $(\kappa, \beta, \tau_0)_i$, $i \in [1, m]$, получаем множество точек в фазовом пространстве n -го размера.

Для наглядности построения на рассматриваемой экспериментальной кривой (см. рис. 54) выбраны три точки A, B, C ($n = 3$) со значениями: точка A – $\dot{\gamma} = 19 \text{ с}^{-1}$ ($Q_{exp} = 3.36 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$) и $\Delta p_{exp} = 5.6$ МПа; точка B – $\dot{\gamma} = 50 \text{ с}^{-1}$ ($Q_{exp} = 8.84 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$) и $\Delta p_{exp} = 8.05$ МПа; точка C – $\dot{\gamma} = 162 \text{ с}^{-1}$ ($Q_{exp} = 2.86 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$) и $\Delta p_{exp} = 5.9$ МПа. Результат отклонений от характерных точек зависимостей $\Delta p_{exp}^k(q|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}^k)$, $k \in [1, 3]$ (в безразмерном случае $P_{exp}^k(Q|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}^k)$), вычисленных при различных наборах $(\kappa, \beta, \tau_0)_i$, $i \in [1, m]$, принадлежащих области допустимых значений (см. рис. 57), приведен

на рисунке 58.

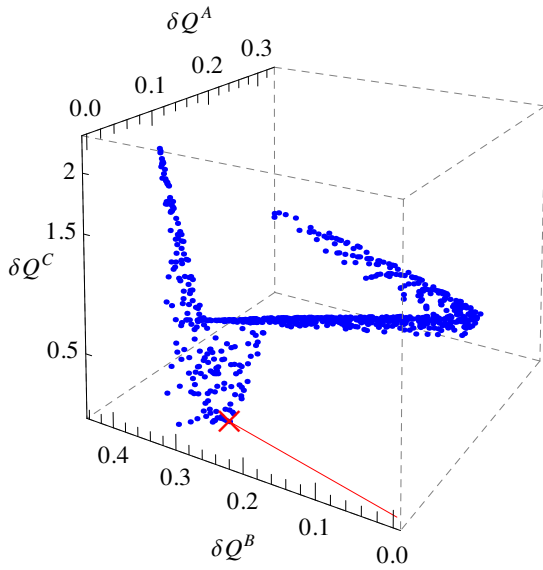


Рис. 58. Точки $\delta \mathbf{Q} = \{\delta Q_A, \delta Q_B, \delta Q_C\}$, отвечающие векторным критериям отклонения для каждого допустимого набора параметров $(\kappa, \beta, \tau_0)_i \in \mathcal{T}$

Этап 5. Среди получившегося множества решений выбирается вектор $\delta \mathbf{Q}_{res}$, с наименьшей евклидовой нормой: $\|\delta \mathbf{Q}_{res}\| = \min_{i \in [1..m]} \{\sqrt{\delta \mathbf{Q}|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i} \cdot \delta \mathbf{Q}|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}}\}$. Значения параметров MVP-модели $(\kappa, \beta, \tau_0)_{res}$, соответствующие вектору $\delta \mathbf{Q}_{res}$, считаются решением поставленной задачи.

В результате для экспериментальных данных, изображенных на рисунке 53б, параметры MVP-модели, соответствующие минимальному отклонению от трех характерных точек A, B, C , равны: $\kappa = 0.078$, $\beta = 0.77$, $\tau_0 = 0.023$ с, $\eta_{po} = 6500$ Па·с и $\eta_s = 100$ Па·с. На рисунке 59 представлен вид расходно-напорной зависимости, построенной для полученных параметров MVP-модели.

Наиболее хорошо видно количественное и качественное отличие зависимостей $\dot{\gamma}(Q)$ (см. рис. 60а), полученных по стандартной методике (точки) и с использованием предложенного алгоритма (крестики). Здесь соответствие между Q к $\dot{\gamma}$, полученное по стандартной формуле (178) является линейным, а вычисляемое с помощью MVP-модели – нелинейное и неоднозначное. На рисунке 60б показано, насколько отличается кривая течения, полученная по стандартной методике (штриховая линия), т.е. при предположении о ньютоновском поведении жидкости при переходе от расхода Q к скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (178), от кривой течения, построенной по предложенному алгоритму (сплошная линия).

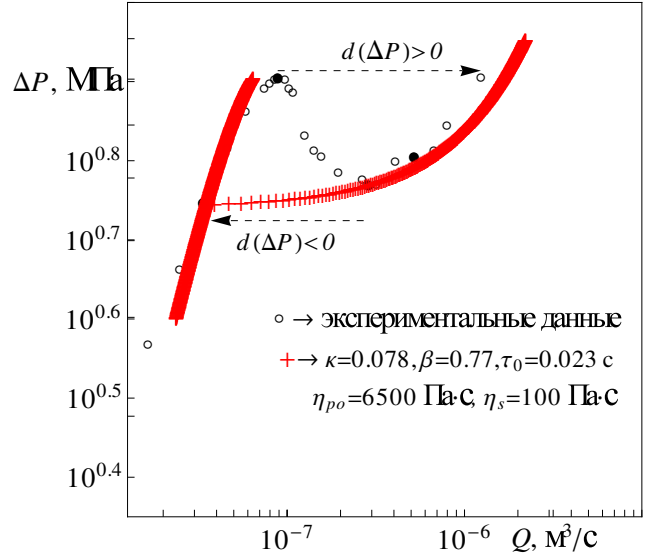


Рис. 59. Расходно-напорная характеристика для параметров MVP-модели, обеспечивающих наименьшую норму критериального вектора

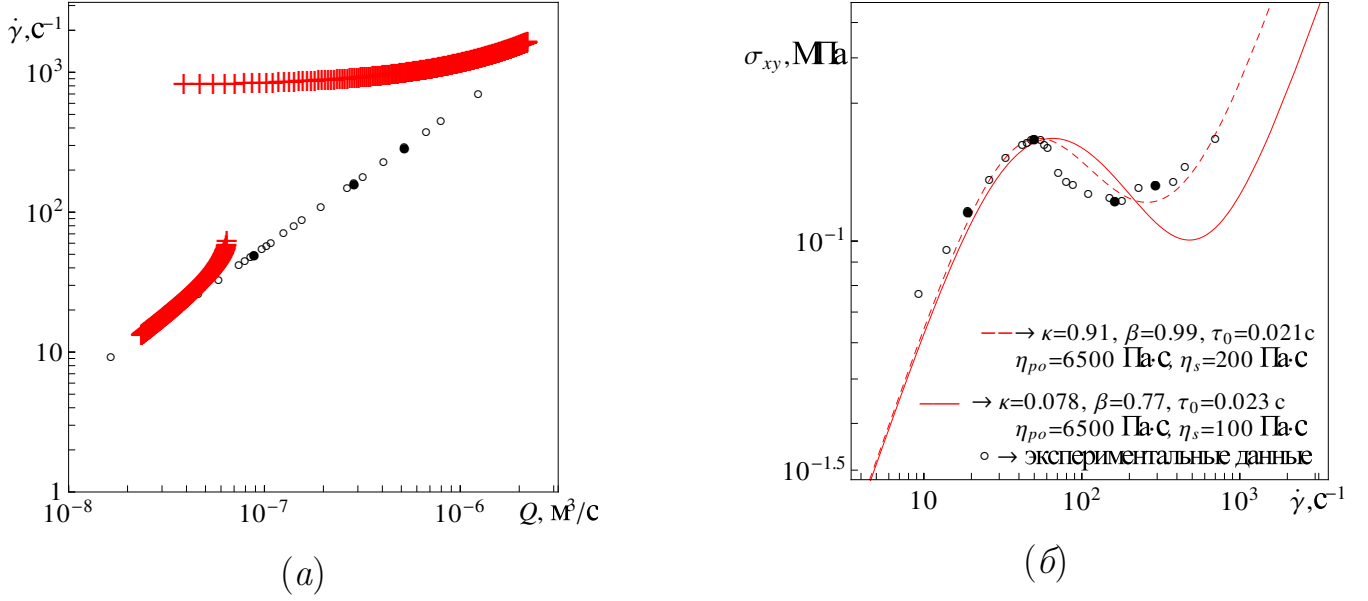


Рис. 60. Зависимость $\dot{\gamma}(Q)$ (а) и кривые течения (б) для $\beta = 0.77$, $\kappa = 0.078$, $\tau_0 = 0.023$ с, $\eta_{po} = 6500$ Па · с и $\eta_s = 100$ Па · с. Кружки – преобразованные по соотношению (178) экспериментальные данные из статьи [32]

Следует отметить, что получение в результате выполнения описанного выше алгоритма одного набора параметров $(\kappa, \beta, \tau_0)_{res}$ связано с выбором критерия соответствия в виде $\|\delta \mathbf{Q}_{res}\| = \min_{i \in [1..m]} \{\sqrt{\delta \mathbf{Q}|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i} \cdot \delta \mathbf{Q}|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}}\}$ (см. этап 5). Использование такого критерия оправдано, когда имеется только один набор экспериментальных данных. Однако, в рамках решения задачи идентификации параметров MVP-модели, полученное решение не единственно. Для повышения точности идентификации параметров следует выделять на множестве точек, образованных векторными критериями отклонения расходов $\delta \mathbf{Q}|_{(\kappa, \beta, \tau_0)_i}$ (см. рис. 58) — Парето-оптимальное подмножество точек [96], т.е. такие векторы, которые нельзя одновременно улучшить по всем локальным критериям близости δQ^k . Далее, из Парето-оптимального подмножества выбираем наборы параметров, которые наилучшим образом описывают другие имеющиеся в наличии экспериментальные данные.

5.3. Выводы по главе

В результате проведенного в диссертационной работе моделирования реометрических течений сдвигового типа для жидкости, описываемой MVP-моделью, не удалось установить эксперименты, в ходе которых возможно явно (т.е. без аппроксимации данных) определить значения всех параметров модели: η_s , η_{po} , τ_0 , κ и β . Кроме того, отмечено, что в случае экспериментальных данных с гистерезисной петлей, немонотонностью или плато не корректно оценивать параметры

модели по предварительно преобразованным в кривую течения экспериментальным данным.

В связи с этим предложен алгоритм определения всех параметров модели по экспериментальным данным капиллярного вискозиметра, в основе которого лежит аппроксимация исходных (не обработанных) экспериментальных данных. Для этой цели используются полученные в диссертации решения задачи, моделирующей реометрическое течение в щели под действием перепада давления, и результаты исследования влияния параметров модели на форму кривой течения. Показано, что наличие на расходно-напорной зависимости гистерезисной петли или немонотонности позволяет существенно сузить область поиска параметров модели (κ, β, τ_0) , тем самым повысить эффективность метода зондирования пространства параметров. Продемонстрировано отличие кривых течения, полученных на основе стандартного подхода и с помощью предложенного в диссертации алгоритма.

Заключение

Итоги диссертационной работы

В диссертационной работе выполнен анализ и верификация нелинейного мезоструктурного реологического определяющего соотношения модифицированной модели Виноградова–Покровского в области параметров, обеспечивающих немонотонность кривой течения, в приложении к описанию реометрических течений полимерных жидкостей с учетом сдвигового расслоения потока.

Основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе, заключаются в следующем:

1. Найдены аналитические соотношения для зависимостей от скорости сдвига основных реологических характеристик полимерных жидкостей и переменных, моделирующих состояние ее мезоструктуры.
2. Определен диапазон параметров MVP-модели, обеспечивающих немонотонность кривой течения.
3. Показано, что реологические характеристики полимерных жидкостей, построенные на основе MVP-модели с немонотонной кривой течения, качественно согласуются с экспериментальными данными полимерных жидкостей.
4. Получены аналитические решения задач, моделирующих сдвиговые реометрические течения жидкости, описываемой MVP-моделью. Установлено, что для параметров модели, обеспечивающих немонотонность кривой течения, каждая задача имеет несколько решений, и одно из них всегда соответствует расслоенному потоку.
5. Обнаружено, что MVP-модель с немонотонной кривой течения предсказывает наблюдаемые в натурных экспериментах на полимерных жидкостях эффекты, такие как: расслоение потока в сдвиговом течении; уменьшение сдвиговой вязкости и первой разности нормальных напряжений при увеличении скорости сдвига; ненулевое значение второй разности нормальных напряжений; монотонные зависимости с плато для характеристик, измеряемых в сдвиговых течениях с контролируемой скоростью движения границы, и гистерезис на измеряемых зависимостях в условиях контролируемого напряжения.
6. Показано существование критической скорости сдвига, превышение которой приводит к неустойчивости линейного профиля скорости, формируе-

мого в куэттовском течении жидкости, описываемой MVP-моделью с немонотонной кривой течения.

7. Продемонстрирована возможность определения значений трех параметров MVP-модели (η_{po} , η_s и τ_0) по экспериментальным данным, полученным в режиме осциллирующего сдвига с малой амплитудой колебания.
8. Установлено, что в реометрических испытаниях необходимо учитывать время выхода на заданную аппаратную скорость сдвига, поскольку данный параметр может качественно менять вид экспериментально измеряемых характеристик.
9. Показано, что в случае определения параметров модели по экспериментальным данным с плато, гистерезисной петлей или немонотонностью, не корректно применять стандартный подход, при котором измеренные на реометрах зависимости первоначально преобразуют в кривую течения $\sigma_{xy}(\dot{\gamma})$. Для таких экспериментальных данных в диссертационной работе предложен алгоритм определения параметров MVP-модели, основанный на аппроксимации исходных – необработанных – данных, который базируется на полученных в работе аналитических решениях задачи, моделирующей реометрическое течение в канале под действием перепада давления, и исследованиях области параметров модели, обеспечивающих немонотонность кривой течения.

Полученные в диссертации результаты позволяют сделать вывод о возможности расширения области применимости MVP-модели за счет использования параметров, обеспечивающих немонотонность кривой течения, для описания поведения класса жидкостей, проявляющих эффект разделения сдвигового потока на слои и связанные с ним явления гистерезиса и формирования плато на зависимостях, измеряемых в реометрических экспериментах.

Результаты исследований дают основу для корректировки стандартной, общепринятой в большинстве реометров методики обработки экспериментальных данных реологических испытаний жидкотекучих сред с изменяющейся в процессе течения структурой и проявляющих такие аномалии, как немонотонность кривой течения, гистерезис расходно-напорной характеристики.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Для дальнейшего расширения прикладного использования MVP-модели при описании течений вязкоупругих жидкостей требуется провести исследования, направленные на устранение ограничений применения данной модели для чис-

ленного моделирования различных течений, которые вызваны неустойчивостью решений системы эволюционных уравнений. Одним из вариантов решения данной проблемы может стать введение дополнительного диффузионного слагаемого в уравнение, описывающего эволюцию структуры (36).

Кроме того, в настоящей работе остались не рассмотренными задачи, моделирующие реометрические продольные течения, в частности, течение одноосного растяжения, которое имеет широкое прикладное значение на этапе переработки полимерных жидкостей. Проверка адекватности реологических характеристик, предсказываемых MVP-моделью в такого рода течениях, позволит не только оценить ее работоспособность, но и даст дополнительные критерии для определения параметров MVP-модели.

Список литературы

1. Denn M. M. Extrusion instabilities and wall slip // Annual Review of Fluid Mechanics. — 2001. — Vol. 33. — P. 265–287.
2. Tapadia P., Wang S.-Q. Direct Visualization of Continuous Simple Shear in Non-Newtonian Polymeric Fluids // Physical Review Letters. — 2006.— Vol. 96, Is.1. — P. 016001.
3. Boukany P. E., Wang S.-Q. Shear Banding or Not in Entangled DNA Solutions // Macromolecules. — 2010. — Vol. 43, Is. 17. — P. 6950–6952.
4. Алтухов Ю. А., Гусев А. С., Пышнограй Г. В. Введение в мезоскопическую теорию текучих полимерных систем. — Барнаул : Алт. гос. пед. акад., 2012. — С. 121.
5. Пышнограй Г. В. Структурно-кинематический подход в теории течения растворов и расплавов линейных полимеров // Прикладная механика и техническая физика. — 1997. — Т. 38, № 3. — С. 122–130.
6. Покровский В. Н., Пышнограй Г. В. Зависимость вязкоупругости концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров от концентрации полимеров и длины макромолекул // Высокомолекулярные соединения. — 1988. — Т. 30, № 1. — С. 35–39.
7. Головичева И. Э., Зинович С. А., Пышнограй Г. В. Влияние молекулярной массы на сдвиговую и продольную вязкость линейных полимеров // Прикладная механика и техническая физика. — 2000. — Т. 41, № 2. — С. 154–160.
8. Зинович С. А. Полидисперсность в мезоскопической теории вязкоупругости линейных полимеров / Дисс. канд. физ.-мат. наук: 05.13.18. — Барнаул, 2001. — 97с.
9. Гусев А. С., Пышнограй И. Г., Пышнограй Г. В., Ярмолинская В. В. Об определении поля скоростей полимерной жидкости в плоскопараллельном течении // Электронный физико-технический журнал. — 2008. — Т. 3. — С. 6–16.
10. Аль Джода Х. Н. А. Математическое моделирование процесса формирования пленок из расплава полимера / Дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.02.05. — Барнаул, 2013. — 122с.

11. Кузнецова Ю. Л., Скульский О. И., Пышнограй Г. В. Течение нелинейной упруговязкой жидкости в плоском канале под действием заданного градиента давления // Вычислительная механика сплошных сред. — 2010. — Т. 3, № 2. — С. 55—69.
12. Кузнецова Ю. Л., Скульский О. И. Расслоение потока жидкости с немонотонной зависимостью напряжения течения от скорости деформации // Вычислительная механика сплошных сред. — 2018. — Т. 11, №1. — С.68—78.
13. Кузнецова Ю. Л., Скульский О. И. Влияние расслоения потока полимерных жидкостей на форму реологических характеристик // Вычислительная механика сплошных сред. — 2018. — Т. 11, № 4. — С. 429—437.
14. Kuznetsova J. L., Skulskiy O. I. Verification of mesoscopic models of viscoelastic fluids with a non-monotonic flow curve // Korea-Australia Rheology Journal. — 2016. — Vol. 28, no. 1. — P. 33–40.
15. Славнов Е. В., Скульский О. И., Шакиров Н. В., Судаков А. И., Кузнецова Ю. Л., Кряжевских О. В. Реологическое поведение сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Инженерно-физический журнал. — 2018.— Т. 91, № 5. — С. 1392—1401.
16. Кузнецова Ю. Л., Скульский О. И. Влияние режимов течения на расслоение сдвигового потока жидкости с немонотонной кривой течения // Прикладная механика и техническая физика. — 2019. — Т. 60, №1. — С. 27—36.
17. Кузнецова Ю. Л., Скульский О. И. Сдвиговое течение нелинейной упруговязкой жидкости // Вестник Пермского университета. Математика. Механика. Информатика. — 2011. — Т. 8, № 4. — С. 18—26.
18. Кузнецова Ю. Л., Скульский О. И. Течение растяжения нелинейной упруговязкой жидкости // Материалы XIX Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь, ИМСС УрО РАН, 24-27 февраля 2015. — Пермь: ИМСС УрО РАН. — 2015. — С. 129.
19. Кузнецова Ю. Л., Скульский О. И. Мезоструктурный подход к описанию течения полимерных жидкостей с немонотонной кривой течения // Материалы XX Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь, ИМСС УрО РАН, 13-16 февраля 2017. — Пермь: ИМСС УрО РАН. — 2017. — С. 188.

20. Кузнецова Ю. Л., Скульский О. И. Течение жидкости с немонотонной кривой течения между коаксиальными цилиндрами // Материалы XXI Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь, ИМСС УрО РАН, 18-22 февраля 2019. – Пермь: ИМСС УрО РАН. — 2019. — С. 168.
21. Кузнецова Ю. Л., Скульский О. И. Расслоение потока жидкости при сложном сдвиге // Материалы XXI Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь, ИМСС УрО РАН, 18-22 февраля 2019. – Пермь: ИМСС УрО РАН. — 2019. — С. 269.
22. Хан Ч. Д. Реология в процессах переработки полимеров. — Москва : Химия, 1979. — С. 368.
23. Jose Perez-Gonzalez, Benjamin M. Marin-Santibanez, Francisco Rodriguez-Gonzalez and Jose G. Gonzalez-Santos Rheo-Particle image velocimetry for the analysis of the flow of polymer melts // The Particle Image Velocimetry. Characteristics, Limits and Possible Applications. — 2012. — P. 203–228.
24. Wang S.-Q., Ravindranath S. Steady state measurements in stress plateau region of entangled polymer solutions: Controlled-rate and controlled-stress modes // Journal of Rheology. — 2008. — Vol. 52, Is. 4. — P. 957–980.
25. Vinogradov G. V., Malkin A. Y. Comparative description of peculiarities of deformation of polymer and plastic disperse systems // Rheological Acta. — 1966. — Vol. 5, Is. 3. — P. 188–193.
26. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Yanovskii Yu. G., Borisenkova E. K., Yarlykov B. V., Berezhnaya G. V. Viscoelastic properties and flow of narrow polybutadienes and polyisoprenes // Journal of Polymer Science: Part A-2. — 1972. — Vol. 10, no. 6. — P. 1061–1084.
27. Абитова А. Ж. Реологические особенности некоторых неньютоновских нефтей месторождений западного Казахстана // Socar Proceedings. — 2011. — Т. 3. — С. 48–51.
28. Silva A. F., Alves M. A., Oliveira M. S. N. Rheological behaviour of vitreous humour // Rheological Acta. — 2017. — Vol. 56, Is. 4. — P. 377–386.
29. Ильин С. О., Куличихин В. Г., Малкин А. Я. Необычные реологические эффекты, наблюдаемые в растворах полиакрилонитрила // Высокомолекулярные соединения, Серия А. — 2013. — Т. 55, № 8. — С. 1071–1077.

30. Tapadia P., Wang S.-Q. Yieldlike constitutive transition in shear flow of entangled polymeric fluids // *Physical Review Letters*. — 2003. — Vol. 91, Is. 19. — P. 198301–198304.
31. Sui C., McKenna G. B. Instability of entangled polymers in cone and plate rheometry // *Rheological Acta*. — 2007. — Vol. 46, Is. 6. — P. 877–888.
32. Robert L., Demay Y., Vergnes B. Stick-slip flow of high density polyethylene in a transparent slit die investigated by laser Doppler velocimetry // *Rheological Acta*. — 2004. — Vol. 43, Is. 1. — P. 89–98.
33. Boukany P. E., Wang S.-Q. A correlation between velocity profile and molecular weight distribution in sheared entangled polymer solutions // *Journal of Rheology*. — 2007. — Vol. 51, Is. 2. — P. 217–233.
34. Jaradat S., Harveyab M., Waigh T. A. Shear-banding in polyacrylamide solutions revealed via optical coherence tomography velocimetry // *Soft Matter*. — 2012. — Vol. 8. — P. 11677–11686.
35. Boukany P. E., Hu Y. T., Wang S.-Q. Observations of wall slip and shear banding in an entangled DNA solution // *Macromolecules*. — 2008. — Vol. 41, Is. 7. — P. 2644–2650.
36. Boukany P. E., Wang S.-Q. Shear banding or not in entangled DNA solutions depending on the level of entanglement // *Journal of Rheology*. — 2009. — Vol. 53, Is. 1. — P. 73–83.
37. Boukany P. E., Wang S.-Q. Exploring the transition from wall slip to bulk shearing banding in well-entangled DNA solutions // *Soft Matter*. — 2009. — Vol. 5. — P. 780–789.
38. Boukany P. E., Wang S.-Q., Wang X. Universal scaling behavior in startup shear of entangled linear polymer melts // *Journal of Rheology*. — 2009. — Vol. 53, Is. 3. — P. 617–629.
39. Fang Y., Wang G., Tian N., Wang X., Zhu X., Lin P., Ma G., Li L. Shear inhomogeneity in poly(ethylene oxide) melts // *Journal of Rheology*. — 2011. — Vol. 55, Is. 5. — P. 939–949.
40. Ravindranath S., Wang S.-Q., Olechnowicz M., Quirk R. P. Banding in simple steady shear of entangled polymer solutions // *Macromolecules*. — 2008. — Vol. 41, Is. 7. — P. 2663–2670.

41. Boukany P. E., Wang S.-Q., Ravindranath S., Lee L. J. Shear banding in entangled polymers in the micron scale gap: a confocal-rheoscopic study // *Soft Matter*. — 2015. — Vol. 11. — P. 8058–8068.
42. Hayes K. A., Buckley M. R., Cohen I., Archer L. A. High resolution shear profile measurements in entangled polymers // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101, Is. 21. — P. 218301.
43. Hu Y. T. Steady-state shear banding in entangled polymers? // *Journal of Rheology*. — 2010. — Vol. 54, Is. 6. — P. 1307–1323.
44. Zhu X., Yang W., Wang S.-Q. Exploring shear yielding and strain localization at the die entry during extrusion of entangled melts // *Journal of Rheology*. — 2013. — Vol. 57, Is. 1. — P. 349–364.
45. Cheng S., Wang S.-Q. Is shear banding a metastable property of well-entangled polymer solutions? // *Journal of Rheology*. — 2012. — Vol. 56, Is. 6. — P. 1413–1428.
46. Li Y., Hu M., McKenna G. B. Flow field visualization of entangled polybutadiene solutions under nonlinear viscoelastic flow conditions // *Journal of Rheology*. — 2013. — Vol. 57, Is. 5. — P. 1411–1428.
47. Li Y., Hu M., McKenna G. B. Response to: sufficiently entangled polymers do show shear strain localization at high enough Weissenberg numbers // *Journal of Rheology*. — 2014. — Vol. 58, Is. 4. — P. 1071–1082.
48. Li Y., McKenna G. B. Startup shear of a highly entangled polystyrene solution deep into the nonlinear viscoelastic regime // *Rheological Acta*. — 2015. — Vol. 54, Is. 9/10. — P. 771–777.
49. Tapadia P., Wang S.-Q. Nonlinear flow behavior of entangled polymer solutions: Yieldlike entanglement-disentanglement transition // *Macromolecules*. — 2004. — Vol. 37, Is. 24. — P. 9083–9095.
50. Wang S.-Q., Liu G., Cheng S., Boukany P. E., Wang Y., Li X. Letter to the editor: Sufficiently entangled polymers do show shear strain localization at high enough Weissenberg numbers // *Journal of Rheology*. — 2014.— Vol. 58, no. 4. — P. 1059–1069.

51. Coleman B. D., Noll W. Recent results in the continuum theory of viscoelastic fluids // *Annals of the New York Academy of Sciences*. — 1961. — Vol. 89, no. 4. — P. 672–714.
52. Coleman B. D. Kinematical concepts with applications in the mechanics and thermodynamics of incompressible viscoelastic fluids // *Archive for Rational Mechanics and Analysis*. — 1962. — Vol. 9. — P. 273–300.
53. Скульский О. И., Аристов С. Н. *Механика аномально-вязких жидкостей*. — Москва-Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003. — С. 156.
54. Астарита Д., Марруччи Д. *Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей*. — Москва : Мир, 1978. — С. 309.
55. Bird R. B., Wiest J. M. Constitutive equations for polymeric liquids // *Annual Review of Fluid Mechanics*. — 1995. — Vol. 27. — P. 169–193.
56. Johnson M., Segalman D. A model for viscoelastic fluid behavior which allows non-affine deformation // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 1977. — Vol. 2, Is. 3. — P. 255–270.
57. Phan-Thien N., Tanner R. I. A new constitutive equation derived from network theory // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 1977. — Vol. 2, Is. 4. — P. 353–365.
58. Phan-Thien N. A linear network viscoelastic model // *Journal of Rheology*. — 1978. — Vol. 22, Is. 3. — P. 259–283.
59. Bird R. B., Dotson P. J., Johnson N. L. Polymer solution rheology based on a finitely extensible bead-spring chain model // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 1980. — Vol. 7, Is. 2/3. — P. 213–235.
60. Chilcott M. D., Rallison J. M. Creeping flow of dilute polymer solutions past cylinders and spheres // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 1988. — Vol. 29, Is. 1–3. — P. 381–432.
61. Remmelgas J., Harrison G., Leal L. G. A differential constitutive equation for entangled polymer solutions // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 1999. — Vol. 80, Is. 2. — P. 115–134.
62. Покровский В. Н. *Статистическая механика разбавленных суспензий*. — Москва : Наука, 1978. — С. 135.

63. Giesekus H. A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 1982. — Vol. 11, Is. 1/2. — P. 69–109.
64. Pyshnograï G., Merzlikina D., Filip P., Pivokonsky R. Mesoscopic single and multi-mode rheological models for polymeric melts viscometric flow description // *WSEAS transactions on heat and mass transfer*. — 2018. — Vol. 13. — P. 49–65.
65. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико химии полимеров. — Москва : Химия, 1967. — С. 231.
66. Zimm B. H. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss // *Journal of Chemical Physics*. — 1956. — Vol. 24, no. 2. — P. 269.
67. De Gennes P. G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles // *The Journal of Chemical Physics*. American Institute of Physics. — 1971. — Vol. 55, no. 2. — P. 572.
68. Doi M., Edwards S. F. *The theory of polymer dynamics*. — Oxford : Clarendon Press, 1989. — P. 391.
69. Marrucci G., Grizzuti N. Fast flows of concentrated polymers: predictions of the tube model on chain stretching // *Gazzetta Chimica Italiana*. — 1988. — Vol. 118. — P. 179–185.
70. Алтухов Ю. А. Определяющее уравнение растворов полимеров на основе динамики невзаимодействующих релаксаторов // *Прикладная механика и техническая физика*. — 1986. — Т. 27, № 3. — С. 101–105.
71. Espaniol P., Yuan X. F., Ball R. C. Shear banding flow in the Johnson-Segalman fluid // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 1996. — Vol. 65, Is. 1. — P. 93–109.
72. Greco F., Ball R. C. Shear-band formation in a non-Newtonian fluid model with a constitutive instability // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 1997. — Vol. 69, Is. 2/3. — P. 195–206.
73. Georgiou G. C., Vlassopoulos D. On the stability of the simple shear flow of a Johnson–Segalman fluid // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 1998. — Vol. 75, Is. 1. — P. 77–97.

74. Fyrillasa M. M., Georgioua G. C., Vlassopoulos D. Time-dependent plane Poiseuille flow of a Johnson-Segalman fluid // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 1999. — Vol. 82, Is. 1. — P. 105–123.
75. Liberatore M. W., Nettesheim F., Vasquez P. A., Helgeson M. E., Wagner N. J., Kaler E. W., Cook L. P., Porcar L., Hu Y. T. Microstructure and shear rheology of entangled wormlike micelles in solution // *Journal of Rheology*. — 2009. — Vol. 53, Is. 2. — P. 441–458.
76. Olmsted P. D., Radulescu O., Lu C.-Y. D. The Johnson-Segalman model with a diffusion term in cylindrical Couette flow // *Journal of Rheology*. — 2000. — Vol. 44. — P. 257–275.
77. Wilson H. J., Fielding S. M. Linear instability of planar shear banded flow of both diffusive and non-diffusive Johnson-Segalman fluids // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 2006. — Vol. 138, Is. 2/3. — P. 181–196.
78. Helgeson M. E., Reichert M. D., Hu Y. T., Wagner N. J. Relating shear banding, structure, and phase behavior in wormlike micellar solutions // *Soft Matter*. — 2009. — Vol. 5, Is. 20. — P. 3858–3869.
79. Helgeson M. E., Vasquez P. A., Kaler E. W., Wagner N. J. Rheology and spatially resolved structure of cetyltrimethylammonium bromide wormlike micelles through the shear banding transition // *Journal of Rheology*. — 2009. — Vol. 53, Is. 3. — P. 727.
80. Germann N., Gurnon A. K., Zhou L., Cook L. P., Beris A. N., Wagner N. J. Validation of constitutive modeling of shear banding, threadlike wormlike micellar fluids // *Journal of Rheology*. — 2016. — Vol. 60, Is. 5. — P. 983–999.
81. Cromer M., Fredrickson G. H., Leal L. G. A study of shear banding in polymer solutions // *Physics of Fluids*. — 2014. — Vol. 26, no. 6. — P. 063101.
82. Cromer M., Villet M. C., Fredrickson G. H., Leal L. G., Stepanyan R., Bulters M. J. H. Concentration fluctuations in polymer solutions under extensional flow // *Journal of Rheology*. — 2013. — Vol. 57, Is. 4. — P. 1211–1236.
83. Cromer M., Villet M. C., Fredrickson G. H., Leal L. G. Shear banding in polymer solutions // *Physics of Fluids*. — 2013. — Vol. 25, Is. 5. — P. 51703–51709.
84. Helfand E., Fredrickson G. H. Large fluctuations in polymer solutions under shear // *Physical Review Letters*. — 1989. — Vol. 62, Is. 21–22. — P. 2468–2471.

85. Zhou L., Vasquez P. A., Cook L. P., McKinley G. H. Modeling the inhomogeneous response and formation of shear bands in steady and transient flows of entangled liquids // *Journal of Rheology*. — 2008. — Vol. 52, Is. 2. — P. 591–623.
86. Трегубова Ю. Б. Исследование диффузионных механизмов массопереноса в концентрированных полимерных системах / Дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. — Барнаул, 2016. — 134с.
87. Кузнецов А. Е. Влияние реологических характеристик полимерного расплава на структуру вихревого течения в сходящемся канале с прямоугольным сечением / Дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.02.05. — Барнаул, 2018. — 121с.
88. Пышнограй Г. В., Алтухов Ю. А. Микроструктурный подход в теории течения линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе // *Высокомолекулярные соединения, серия А*. — 1996. — Т. 38, № 7. — С. 1185–1193.
89. Pyshnograï G. V., Gusev A. S., Pokrovskii V. N. Constitutive equations for weakly entangled linear polymers // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 2009. — Vol. 163, Is. 1–3. — P. 17–28.
90. Пышнограй Г. В., Гусев А. С. Частотные зависимости динамических характеристик линейных полимеров при простом сдвиге // *Механика композиционных материалов и конструкций*. — 2001. — Т. 7, № 2. — С. 236–246.
91. Алтухов Ю. А., Гусев А. С., Макарова М. А., Пышнограй Г. В. Обобщение закона Пуазейля для плоскопараллельного течения вязкоупругих сред // *Механика композиционных материалов и конструкций*. — 2007. — Т. 13, № 4. — С. 581–590.
92. Третьяков И. В. Математическое моделирование процесса формования полимерных пленок в условиях двухосного растяжения с учетом теплопереноса / Дисс. канд. физ.-мат. наук : 01.04.14. — Барнаул, 2014. — 109с.
93. Аль Джода Х. Н. А., Афонин Г. Л., Мерзликина Д. А., Пивоконский Р., Пышнограй Г. В., Филип П. Модификация закона внутреннего трения в мезоскопической теории текучих полимерных сред // *Механика композитных материалов и конструкций*. — 2013. — Т. 19, № 1. — С. 128–140.
94. Blonce L. Linear stability of giesekus fluid in poiseuille flow // *Mechanics research communications*. — 1997. — Vol. 24, no. 2. — P. 223–228.

95. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явление переноса. — Москва : Химия, 1974. — С. 688.
96. Соболев И. М., Статников Р. Б. Выбор оптимальных параметров в задачах с многими критериями. — Москва : Дрофа, 2006. — С. 175.