

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

На правах рукописи



Черпакова Надежда Анатольевна

НЕЛИНЕЙНОЕ ПОВЕДЕНИЕ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ БОЛЬШИХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ

01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор Пышнограй Григорий Владимирович

Барнаул – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕКУЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ	13
1.1 Экспериментальные методы в реологии.....	14
1.2 Вискозиметрические течения	18
1.3 Методы испытаний с малой и с большой амплитудами скорости сдвига	22
1.3.1 Компоненты динамического модуля.....	23
1.3.2 Правило Кокса–Мерца	23
1.3.3 Особенности исследования деформаций с большой амплитудой	24
1.4 Реологические модели для описания вискозиметрических течений.....	25
1.4.1 Модель Максвелла	27
1.4.2 Модель К-ВКЗ	29
1.4.3 Модель Леонова–Прокунина.....	30
1.4.4 Модель Гизекуса	31
1.4.5 Модель Pom-Pom.....	32
2 МОДИФИЦИРОВАННАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВИНОГРАДОВА– ПОКРОВСКОГО	38
2.1 Законы сохранения в механике сплошных сред.....	38
2.1.1 Сохранение импульса	38
2.1.2 Сохранение массы.....	41
2.1.3 Сохранение энергии	42
2.1.4 Принципы формулировки определяющих уравнений	45

2.2 Уравнения динамики суспензии нелинейных невзаимодействующих гантелей	48
2.3 Реологическая модель Виноградова–Покровского	52
3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЙ	56
3.1 Многомодовое приближение модели Виноградова–Покровского	56
3.2 Численный эксперимент	62
3.3 Нелинейные нестационарные эффекты в случае сдвига и одноосного растяжения.....	65
3. 4 Метод малоамплитудного динамического сдвига.....	69
4 ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛА В РЕЖИМЕ БОЛЬШИХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ	79
4.1 Основные методы исследования	79
4.2 Моделирование сдвигового напряжения	83
4.2.1 Влияние параметров модели.....	89
4.2.2 Первая и вторая разности нормальных напряжений	93
4.3 Сравнение результатов моделирования с экспериментом	94
4.3.1 Оценка параметров модели.....	95
4.3.1 Сдвиговые напряжения при различных амплитудах деформирования ...	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	104
Приложение А. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. На сегодняшний день полимеры занимают доминирующую позицию среди используемых обществом материалов. Они находят применение в широком спектре отраслей, таких как: строительство, производство гаджетов и компьютерной техники, бытовых товаров, а также в автомобилестроении, аэрокосмической промышленности и многих других. Производство полимерных материалов растет с каждым годом, увеличивается число видов полимеров, улучшаются их свойства. Всё это обусловлено эксплуатационными свойствами полимерных материалов, которые становится возможным варьировать в зависимости от сформулированных целей.

Все это стимулирует развитие экспериментальных исследований реологических свойств вязкопластических жидкостей, которые производят с помощью различных измерительных приборов. Для определения основных реологических параметров используют вискозиметры [1-4]. При этом теоретические методы исследования играют также немаловажную роль, так как позволяют построить адекватную математическую модель, которая может стать основой для управления техническим процессом переработки полимеров и определения их оптимальных параметров.

Сложные реологические свойства полимерных материалов оказывают существенное влияние на их поведение в условиях эксплуатации и переработки, а корректные и физически обоснованные оценки этих свойств обеспечивают надежные режимы функционирования перерабатываемых образцов. Многообразие видов полимеров обуславливает и многообразие их свойств, исследование которых несомненно является важнейшей задачей, потому что именно они и определяют область применения и особенности их переработки [5-7]. Наиболее распространённым способом исследования реологических свойств материала как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения является метод малоамплитудного динамического сдвига [8-10]. Данный способ на сегодняшний день достаточно хорошо изучен. В случае с малой амплитудой отклик материала

пропорционален приложенной деформации и легко может быть рассчитан аналитически [8-10].

Ситуация значительно усложняется, когда амплитуда деформирования увеличивается и перестает быть правильной гармоникой. Это позволяет сделать предположение, что при малых деформациях (линейная область) в эксперименте структура образца остается неизменной, а в режиме больших гармонических колебаний (нелинейная область) происходят периодические изменения структуры образца. Изучение поведения течений растворов полимеров в области нелинейной вязкоупругости позволяет более точно оценить адекватность реологических моделей и подробнее описать реологические свойства материала.

Существует большое количество реологических моделей различного типа, некоторые из них уже потеряли свою актуальность [5-6], другие же используются до сих пор. При их изучении использовались по большей части испытания в линейной области вязкоупругости, и многие модели (особенно их многомодальные приближения) хорошо описывают поведение материалов в этой области. В настоящее время возникает необходимость оценки точности реологических моделей в режиме больших периодических деформаций [6]. Не все реологические модели показывают в этом случае такой же результат, что и при малых периодических деформациях, однако самые распространённые модели достаточно хорошо справляются с поставленной задачей.

На сегодняшний день все больше работ посвящается практическому и теоретическому исследованию поведения полимерных материалов в режиме больших периодических деформаций. Достоинство данного метода заключается в том, что он позволяет наиболее полно отразить свойства материалов.

Многие из биологических и промышленных процессов, связанные с такими материалами как биополимеры, гели и другие сложные вещества, не могут быть описаны устойчивым потоком, механическим сдвигом, ни линейными вязкоупругими деформациями, ни вынужденными малыми амплитудами деформации (SAOS). Метод периодических деформаций с большой амплитудой (LAOS) предлагает способ количественного перехода от линейного к нелинейному

реологическому поведению путем увеличения амплитуды деформации при любой заданной частоте [5].

Сдвиг в режиме больших периодических деформаций (LAOS) представляет собой метод испытаний, который позволяет объединить характеристики материала, такие как вязкость стационарного потока, компоненты динамического модуля сдвига, а также нелинейные вязкоупругие свойства, то есть позволяет одновременно охарактеризовать нелинейные вязкие и упругие эффекты. Испытания LAOS полностью определяются двумя входными параметрами, частотой и амплитудой [6].

Методы анализа, которые включают в себя LAOS это: построение фигур Лиссажу в координатах отклик-деформация или отклик-скорость деформации, Фурье преобразование вязкоупругого отклика, гармонический анализ напряжений, включающий разложение изучаемых зависимостей в ряд Фурье, вычисление вязкоупругих компонент динамического модуля сдвига, а также анализ влияния параметров модели и параметров осциллирующего сдвига на изучаемые зависимости. В работах [5,6] подробно рассмотрено применение некоторых из этих методов к исследованию нелинейных вязкоупругих свойств материалов. При этом было указано, что построение фигур Лиссажу дает визуальное представление реакции полимерного образца на большие периодические деформации. Так же метод исследования в рамках кривых Лиссажу с деформацией, скоростью деформации, и напряжением в качестве координатных осей, в сочетании с количественным анализом соответствующего поведения предельного цикла позволяет исследовать свойства материала, характеризующие податливость реакции, которая зависит как от амплитуды деформации, так и от ее частоты.

Степень разработанности темы. Метод LAOS стал применяться в экспериментальной реологии сравнительно недавно. Уже в ранних публикациях [7-17], относящихся к 1960-70, годам были предложены основные концепции анализа сдвиговых напряжений при больших осцилляциях. Это непосредственный анализ формы нелинейного вязкоупругого отклика и применение преобразования Фурье [8-15]. Сначала этим методом исследовали течения растворов и расплавов

линейных полимеров, а также наполненных систем [7]. В дальнейшем он применялся к смесям, гелям, расплавам полимеров, биополимерам, полиэлектролитам, суспензиям [9,16]. Уже тогда исследователи отмечали, что с ростом амплитуды колебаний происходит уменьшение компонент динамического модуля сдвига, которые являются первыми гармониками исследуемого сигнала. Так как гармонический анализ основанный на использовании рядов Фурье требует измерения амплитуд гармоник более высокого порядка, а многие технические проблемы тогда еще не были решены и затрудняли прогресс в данной области, то ряд исследователей стали применять для исследования нелинейного вязкоупругого поведения фигуры Лиссажу, которые легко воспроизводились на экранах осциллографов [14]. Как показано в [5], нелинейные вязкоупругие свойства, проявляющиеся при исследовании поведения полимерного материала при больших деформациях, можно интерпретировать, например, с помощью построения фигур Лиссажу, либо непосредственно анализируя временные зависимости сдвиговых напряжений, полученных при различных степенях деформации. При этом увеличение амплитуды деформирования является причиной увеличения нелинейности отклика образца. С середины 1990 годов многие технические трудности экспериментального характера удалось преодолеть и теперь метод LAOS является надежным инструментом, как экспериментальных, так и теоретических исследований [16-19].

Цель диссертационной работы можно определить следующим образом: изучение нелинейного характера поведения концентрированных растворов полимерных материалов в режиме больших сдвиговых периодических деформаций.

Для достижения этой цели потребовалось решить следующие задачи:

1. Проанализировать способы исследования нелинейности материалов в режиме больших периодических сдвиговых деформаций.
2. Построить математическую модель на основе модифицированной реологической модели Виноградова–Покровского.

3. Выполнить моделирование компонент тензора напряжений в различных режимах деформирования.

4. Сравнить результаты моделирования с экспериментальными данными и уже существующими реологическими моделями.

5. Проверить адекватность модифицированной реологической модели Виноградова–Покровского в области нелинейной вязкоупругости.

Объектом исследования являются реальные течения полимерных растворов в вискозиметрах различных конструкций.

Предметом исследования является математическая модель Виноградова–Покровского и нелинейные эффекты описанные на ее основе.

Методы исследования. При получении реологического определяющего соотношения использовались современные модельные представления о динамике полимерных цепей. А именно, «одномолекулярное приближение», когда вместо общей массы макромолекул рассматривается одна выделенная макромолекула, которая движется в среде образованной растворителем или другими макромолекулами. При моделировании необходим учёт «внутренней» вязкости, обусловленной наличием топологических ограничений при движении выбранной макромолекулы. При разработке численных методов использовались экономичные разностные схемы для решения систем дифференциальных уравнений, а также применялось современное, проблемно-ориентированное математическое обеспечение. Автомодельное решение задачи находилось путем установления.

Научной новизной обладают следующие результаты исследования:

1. Выполнено математическое моделирование нелинейных эффектов в полимерных жидкостях при больших осциллирующих сдвиговых деформациях.

2. Обнаружено увеличение несимметричности фронтов напряжения при увеличении амплитуды деформирования, а также выявлено появление «ступеньки» на одном из фронтов отклика.

3. Проведена верификация модифицированной реологической модели Виноградова–Покровского для моделирования течений в режиме больших периодических деформаций.

4. Обнаружены осцилляции первой и второй разностей нормальных напряжений с удвоенной частотой относительно сдвигового напряжения.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Форма нелинейного отклика в режиме больших периодических сдвиговых деформаций, появление «ступеньки» на зависимости напряжения от времени.

2. Применимость модифицированной модели Виноградова–Покровского к описанию периодических сдвиговых деформаций с большой амплитудой.

3. Связь формы и размеров фазовых траекторий с параметрами воздействия и параметрами реологической модели.

4. Временные зависимости сдвигового напряжения и первой и второй разностей нормальных напряжений.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическую значимость данного исследования составляет расширение методов математического моделирования, которые применяются в реологии полимеров. Практическая ценность исследований данной работы заключается в уменьшении расходов, затрачиваемых на проведение экспериментальных исследований, при которых применяется математическое моделирование, целью которых является получение характеристик раствора или расплава полимерной смеси. Так же исследования в нелинейной области позволяют более подробно описать характеристики материала, которые используются при переработке полимерных материалов. Кроме обозначенного, реологическая модель, рассмотренная в работе, может быть использована для проведения расчетов в более сложных видах течений, вследствие чего, данную модель возможно использовать при описании процессов, которые происходят в существующем технологическом оборудовании.

Обоснованность и достоверность научных заключений и результатов, полученных в диссертации, обеспечена четкостью и точностью постановок задач исследований, использованием испытанных вычислительных методов и сопоставлением рассчитанных зависимостей с экспериментальными данными и расчётами на основе других реологических моделей. В работе был использован мезоскопический подход для формулировки уравнений динамики выбранной

макромолекулы и определяющих реологических соотношений. Он опирается на ранее описанные представления о релаксационном характере течения растворов полимеров на различных уровнях, и опирается на модели, которые так или иначе, принимают в расчёт строение полимера. Для исключения возможности неточности численного метода, задача была решена тремя различными методами, которые дали аналогичные результаты. Исходя из сказанного, в границах сделанных предположений, можно говорить о соответствии полученных результатов реальным течениям полимерных жидкостей.

Личный вклад автора в проведенное исследование. Постановка задач, рассмотренных в данной работе, получение математических моделей, программ, алгоритмов, обработка результатов исследований, формулировка выводов проводились при непосредственном участии автора исследования. Активное участие при постановке и обсуждении задач и методов исследований принимал профессор Пышнограй Г.В., как соавтор работ. Соавторы, принимавшие участие в проведении исследований в отдельных направлениях исследований, перечислены в списке публикаций. Результаты, которые имеют научную новизну и вынесены на защиту, автор получил лично.

Апробация работы. Перечень конференций на которых были представлены основные результаты диссертационной работы:

- 28-ой Симпозиум по реологии (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 2016);
- 6-ая Всероссийская научная конференция с международным участием им. И.Ф. Образцова и Ю.Г. Яновского «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред» (Москва, ИПРИМ РАН, 2016);
- VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» (Москва, 2017);
- V конференция молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем» (Москва, 2017);

- Всероссийская конференция «Математики – Алтайскому краю» (Барнаул, АГУ, 2017);
- «Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и техники» Международная конференция (Барнаул, 2017);
- The 3rd International Conference on Rheology and Modeling of Materials, Miskolc-Lillafüred (Hungary, 2017);
- Всероссийская конференция по математике с международным участием «Математики - Алтайскому краю». (Барнаул, 2018);
- «Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и техники» Международная конференция. (Барнаул, 2018);
- 5th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes Miskolc-Lillafüred (Hungary, 2018);
- I Коршаковская конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, 2019).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликована 21 работа, в том числе 3 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, 1 статья в электронном сборнике материалов конференции, представленном в издании, входящем в Scopus, 2 статьи в прочих научных журналах (из них 1 статья в зарубежном журнале), 14 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских, в том числе с международным участием, научных конференций, школ-конференций и симпозиума по реологии (из них 1 публикация в сборнике материалов зарубежной конференции, 1 статья в электронном сборнике), получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа содержит введение, 4 главы, заключение и список литературы, который содержит 96 наименований, и одно приложение. Введение включает в себя актуальность выбранной темы,

описание методов исследования, цели и задачи диссертации, положения, которые выносятся на защиту. Также отмечены научная новизна и практическая ценность полученных результатов, представлена апробация работы.

В первой главе описаны экспериментальные и теоретические подходы к изучению реологических свойств материалов, так же рассмотрены различные реологические модели, указаны их известные достоинства и недостатки.

Во второй главе перечислены основные принципы формулировки определяющих реологических соотношений и представлен вывод математической модели, которая в дальнейшем используется в исследовании.

В третьей главе представлено сравнение расчётов с экспериментальными данными для стационарных и нестационарных величин, так же представлено изучение SAOS на основе выбранной модели.

В главе 4 представлены основные методы исследования свойств материалов в режиме больших периодических деформаций. Выполнено моделирование LAOS на основании реологической модели Виноградова–Покровского и проанализированы полученные результаты.

В заключении описаны основные результаты диссертационной работы и сделаны выводы.

Работа финансировалась двумя грантами при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (18-31-00030,12-01-00033).

1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕКУЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Реология – наука, изучающая изменения и течения различных тел, а так же способы определения структурно-механических свойств материалов [3].

Используя инженерную реологию, органолептические, биохимические, физико-химические и биофизические показатели, достигают следующих целей: основательное понимание процессов, принимающих участие в образовании структуры функциональных продуктов, выявление нормативных структурно-механических качеств, характеризующих свойства изделий, для применения их в технологических документах, нахождение нужных для расчета данных и изготовления специализированных технологических машин. Подразделяется инженерная реология на два раздела: один из которых занимается изучением реологических (структурно-механических) качеств реальных тел, а второй исследует изменение положения в пространстве реальных тел в рабочих органах машин и аппаратов и создает инженерные способы их расчета.

При проведении реологических исследований необходимо свойства материалов выразить в виде математических моделей или уравнений, которые с различной степенью точности характеризуют изменение реального материала в процессе деформирования. В теоретической реологии основным недостатком является то, что простые и понятные модели малопригодны для практического использования, а удовлетворительные для практики модели – крайне сложны. Для четкого описания процессов течения и деформации различных материалов нужны составные комплексные модели теоретической реологии, а также соответствующие им дифференциальные уравнения, что может быть не приемлемым для практических целей. Выходом из ситуации служит нахождение приближенных решений на основе различных гипотез и соображений. По большей части, инженерная реология ориентируются на поиски более простых зависимостей, потому что в практике требуются только некоторые средние, суммарные характеристики. Создание и проведение экспериментов, а также обобщение их в

таком направлении приводят к получению физически обоснованных решений, применимых в практических целях.

1.1 Экспериментальные методы в реологии

Поведение материалов в условиях напряженного состояния характеризуется реологическими или структурно-механическими свойствами, которые дают возможность определить связь между напряжениями и деформацией или ее скоростью. Эти свойства подразделяются на три группы в зависимости от вида приложения деформации к материалу: сдвиговые, объемные и поверхностные.

При воздействии на реальные материалы с помощью касательных или нормальных напряжений проявляются структурно механические свойства этим материалов. Они зависят от состава материала и его внутреннего строения, характера взаимодействия между собой частиц или молекул, а так же от физико-химического состояния влаги в материале, т. е. от типа структуры.

Вискозиметр – прибор, служащий для определения вязкости различных веществ. Исходя из физико-математических положений, лежащих в основе принципа работы, приборы для измерения реологических свойств различных материалов подразделяют на три группы: относительные, абсолютные и условные. Приборами из абсолютной группы вычисляют численные показатели свойств в системе абсолютных единиц, опираясь на условия проведения опыта и геометрические размеры рабочего органа; приборам из относительной группы необходима предварительная калибровка с помощью эталонного материала, а итогом измерений получают относительные показатели, не имеющие размерности, которые легко перевести в абсолютные значения. При работе с приборами из условной группы, полученные значения измерений используются преимущественно только для сравнения каких-либо качественных показателей в указанном диапазоне изменений технологических характеристик продукта, так как данные измерения не могут использоваться в расчетах [1].

Также приборы бывают дифференциальными и интеграционными. С помощью первых можно проследить распределение скоростей и деформирований продукта в приборе в любой момент времени и при любом сечении трубопровода. Использование приборов второго вида позволяет найти итоговый, суммарный эффект измерения. Различают однородные поля скоростей и деформаций, т.е. изменяющиеся одинаково по всему сечению, и не однородные.

Существует несколько наиболее широко применяемых вискозиметров [2]:

- ротационные;
- с падающим шариком (цилиндром);
- капиллярные;
- вибрационные.

Эти вискозиметры способны обеспечить надежные количественные реологические данные, и их можно рассматривать как взаимно дополняющие друг друга, потому что каждый тип имеет свои характерные, присущие только ему преимущества. При существующем множестве различных конструкций вискозиметров для измерения вязкости жидкостей при нормальном атмосферном давлении число вискозиметров для определения вязкости при переменных температурах и высоких давлениях невелико, и их конструкции довольно сложны [1].

Ротационным вискозиметром называется прибор, в основу которого положено измерение крутящего момента, который передается с помощью анализируемой жидкости на чувствительный элемент, являющий собой функцию от ее вязкости [2].

В наше время известно большое количество приборных систем, осуществляющих принцип ротационного измерения вязкости. Отличительными признаками ротационных приборов являются устройство элементов измерительной ротационной системы и методы определения противодействующего момента. По данным признакам можно обозначить четыре типа ротационных измерительных систем [3], таких как: типа цилиндр-цилиндр,

типа диск-диск, типа диск-конус и система применяющая ротор (тело вращения), опускаемый в жидкость неограниченного объема.

Применение системы второго типа (диск-диск) создает постоянный промежуток между взаимодействующими телами, но возникает дополнительная погрешность из-за постоянного изменения радиусов мест трения. В телах третьей системы (диск-конус) изменению подвергаются и промежуток, и радиус, что является только негативным фактором. Когда же используется ротор, помещенный в неограниченный объем, возле него благодаря трению температура жидкости повышается и, как следствие, возникает циркуляция, вызывающая пульсирующую замену жидкости из основного объема, являющуюся причиной появления колебания измеряемых значений. В итоге, благодаря заключениям некоторых авторов, наиболее результативна в использовании система типа цилиндр-цилиндр [4]. Данный тип укомплектован измерительным устройством. В свою очередь, это устройство оснащено измерительными цилиндрами (наружным и внутренним), приводом, а так же датчиком угла поворота. В наружном цилиндре сделаны отверстия в стенках и дне, соединенные металлическими концентрическими трубками с помощью дугообразного двухпозиционного металлического капилляра, штуцера с объемным весом, а также с помощью гибкого соединяющего шланга. Техническая цель измерения величины вязкости вещества в потоке вискозиметром ограничена определением угла поворота измерительного цилиндра. Данный факт приводит к уменьшению точности измерений и истинности сведений о реологических свойствах испытуемого вещества и стабильности показаний. Следствием падения точности служит появление вороночного эффекта [4]. Однако же, точность у ротационного вискозиметра достаточно высока.

Вибрационный вискозиметр – прибор, основанный на измерении амплитуды или частоты вынужденных колебаний тела заданного объема и массы, связанного с исследуемой жидкостью, которые являются функцией вязкости исследуемой жидкости [2].

Сущность вибрационного метода заключается в запечатлении изменений параметров вынужденных колебаний зонда вибрационного вискозиметра (тела геометрически правильной формы), во время опускания его в рассматриваемую среду. Благодаря полученным параметрам появляется возможность определить вязкость данной среды. Достоверность результатов измерений реологических параметров (например, буровых растворов, смазок, используемых при обработке металлов давлением, и др.) обеспечивается только в условиях стационарного ламинарного течения. Поэтому методы измерений этих параметров должны давать возможность соблюдения условий стационарности потоков исследуемой жидкости и независимости получаемых результатов от размеров измерительной части прибора, а также исключения искажающих эффектов (концевых, пристенного скольжения, температурных и др.) [1].

При больших давлениях (свыше 150 Мпа) возникают сложности в использовании данных вискозиметров, по причине изменений у металла подвеса колебательных звеньев своих параметров при увеличении давления.

Капиллярный вискозиметр – прибор, который основан на измерении времени истечения определенного объема исследуемой жидкости или перепада давления на капиллярах при постоянном расходе жидкости через капилляр, которые являются функцией ее вязкости.

Строение данных приборов заключается в наличии одного или нескольких емкостей заданного объема, от которых ответвляются круглые трубки небольшого сечения или капилляры. Сами приборы необходимы для определения расхода конкретного объема жидкости через маленькое отверстие при заранее заданных параметрах температуры и изменениях на концах трубок давления. При изменении диаметра капилляров и прилагаемого давления, можно определить скорость сдвига в интервале от 0 до 10^6 с^{-1} . При очень сильном увеличении давления, жидкость в приборе начинает сжиматься. И вследствие данного факта обязательно вводить погрешность, которая приводит к сильному снижению точности измерений данным прибором, из-за чего он редко применяется [1].

Вискозиметры с капиллярной трубкой предпочтительнее, если полученные данные используются в задачах течения жидкости по трубам в виде кольцевого зазора. Для решения подобных задач был разработан вискозиметр, позволяющий определить вязкость и напряжение сдвига при переменных температурах и давлении [1].

1.2 Вискозиметрические течения

Течения, реализуемые в вискозиметрах различных конструкций, называются вискозиметрическими течениями, их особенностью является то, что тензор градиентов скорости является же известной заранее функцией от времени. Моделирование вискозиметрических течений осуществляется путем интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений по внутренним термодинамическим параметрам, что в общем случае является простой задачей.

В свою очередь течения, реализуемые в экспериментах с растворами и расплавами полимеров, достаточно разнообразны: нелинейные и линейные, стационарные и нестационарные, однородные и неоднородные. Для начала верификацию реологической модели стоит проводить на основе более простых течений. При этом стоит отметить, что расчеты более сложных течений – неоднородных стационарных и нестационарных (для которых требуется определение тензора градиентов скорости и поля скоростей полимерной жидкости) - достаточно трудоемки даже для самых простых моделей. В этом случае требуется применение численных методов решения уравнений в частных производных, именно поэтому подобные расчеты являются очень сложной математической задачей.

Для неньютоновских жидкостей обычно изучаются два типа течений: простой сдвиг и одноосное растяжение.

Для простого сдвигового течения имеется только одна компонента тензора градиентов скорости $v_{12}(t)$ отличная от нуля:

$$v_{ik} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} v_{12}(t).$$

Сдвиговое течение имеет место в различных промышленных процессах, а также является самым простым типом течений, создаваемым в лабораторных условиях. Простой сдвиг представляет собой равномерное течение: каждый элемент жидкости на одной линии потока испытывает одинаковую деформацию, и расстояние между ними остается неизменным (рисунок 1).

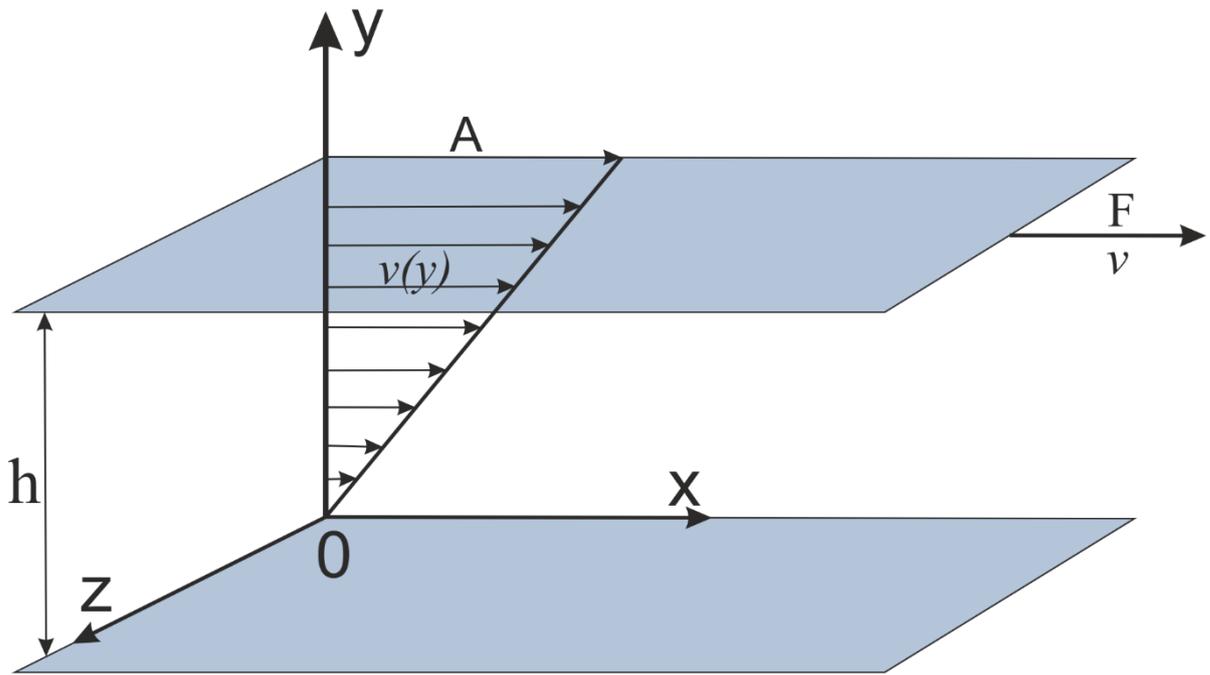


Рисунок 1 – Представление поля скоростей в простом сдвиговом течении

v – скорость пластины;

h – высота зазора;

F – сила, приложенная к движущейся пластине.

Термин вискозиметрические течения означает как однородное, простое сдвиговое течение, так и неравномерные сдвиговые течения, которые происходят в реометрии и общих процессах, и где поведение жидкости может регулироваться тремя функциями; вязкость, первый и второй коэффициенты нормального напряжения.

Поскольку расплавы полимеров в подавляющем большинстве случаев считаются несжимаемыми, нормальные напряжения являются изотропными и не вызывают деформации. Поэтому абсолютные значения нормальных напряжений не имеют реологического значения. Однако разница между нормальными напряжениями, действующими в разных направлениях, вызывает деформацию и значительна с реологической точки зрения.

Вискозиметрические функции такие как сдвиговая вязкость $-\eta$, первая разность нормальных напряжений $-N_1$, вторая разность нормальных напряжений $-N_2$ являются в общем случае функциями скорости сдвига и времени.

$$\eta = \frac{\sigma_{12}}{v_{12}},$$

где σ_{12} - сдвиговое напряжение;

$$\begin{aligned} N_1 &= \sigma_{11} - \sigma_{22} \\ N_2 &= \sigma_{22} - \sigma_{33} \end{aligned}$$

Зачастую удобнее рассматривать комбинации двух последних величин, такие как коэффициенты первой и второй разности нормальных напряжений:

$$\Psi_1 = \frac{N_1}{(\dot{\gamma})^2}; \quad \Psi_2 = \frac{N_2}{(\dot{\gamma})^2}.$$

Экспериментальные исследования сдвигового деформирования полимерных образцов показывают, что сдвиговая вязкость при увеличении скорости сдвига убывает; сдвиговое напряжение наоборот, возрастает при увеличении скорости сдвига; коэффициенты первой и второй разности нормальных напряжений являются убывающими функциями скорости сдвига; отношение второй разности нормальных напряжений к первой - достаточно малая величина, при этом ее зависимость от скорости сдвига недостаточно исследована в экспериментах [20].

Сдвиговые течения можно разделить на простое сдвиговое течение и напорное течение в зависимости от способа создания сдвига: простое сдвиговое течение создается сдвигом между двумя поверхностями, когда перемещается одна из поверхностей, при этом другая остается неподвижной, как показано рисунке 1.

В течении с напорным давлением происходит сдвиг из-за наличия градиента давления в замкнутом канале.

Течение в трубе или в капилляре представляет собой управляемый поток, который характеризуется перепадом или градиентом давления, наиболее часто используемый для измерения вязкости сдвига полимеров. Этот тип течений протекает по круговым каналам и щелям и может быть описан как телескопическое поведение жидких элементов, где скорость в центральной линии течения находится на самом высоком уровне и равна нулю рядом со стенкой, предполагая, что не происходит скольжения между стенками и раствором.

Помимо сдвигового течения раствор может испытывать растяжения во время обработки. Это означает, что материал подвергается растяжению вдоль линий течения в результате растягивающей деформации, а расстояние между частицами на одной и той же линии тока изменяется. Одноосное растяжение материала в одном направлении вызывает сжатие в двух других направлениях. В двухосном растяжении профиль скорости тот же, что и для одноосного растяжения, но скорость растяжения всегда отрицательная (сжатие), тогда как для одноосного растяжения всегда положительная (растягивающая). При плоском растяжении один размер материала расширяется, а второй поддерживается постоянным, а третий сжимается.

Реологическое поведение полимерной жидкости в этом случае характеризуется вязкостью при одноосном растяжении – λ , определяемой как

$$\lambda = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\nu_{11}}.$$

В отличии от простого сдвига тензор градиентов скорости для одноосного растяжения имеет ненулевые компоненты, стоящие на главной диагонали.

$$\nu_{ik} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix} \nu_{11}(t).$$

В данном случае вязкость может как возрастать, так и убывать при увеличении скорости растяжения.

В большинстве промышленных процессов расплава поток представляет собой комбинацию как растягивающих, так и сдвиговых течений: на некоторых участках процесса почти всегда растягивается вдоль линий тока. Например, при литьевом формовании на входе возникает растяжение и резкие изменения поперечного сечения потока, в котором ускоряется расплав. Однако сдвиг является доминирующим типом деформации в полости формы, где расплав течет вдоль стенки пресс-формы. Одноосное растяжение доминирует, например, в процессах пенообразования, выдувного формования и формования волокон.

Более детально поведение вискозиметрических функций будет рассмотрено далее, при сравнении рассчитанных зависимостей на основе модели с экспериментальными данными описанными ранее.

1.3 Методы испытаний с малой и с большой амплитудами скорости сдвига

Наиболее распространенным методом для исследования реологических свойств материалов, является метод малоамплитудного динамического сдвига. Под малой амплитудой понимается такая величина деформации, при которой возникающие в материале напряжения прямо ей пропорциональны.

Описание отклика материала в нелинейной области становится более сложным из-за необходимости учитывать деформацию и скорость деформации. Другими словами, свойство, такое как сдвиговая вязкость, всегда зависит от скорости сдвига, а величины, измеренные при разных скоростях деформации, не сопоставимы друг с другом. Кроме того, необходимо рассмотреть кинематику деформации; таким образом, поведение материала при растяжении не может быть получено из экспериментов по сдвигу или наоборот. Реальные явления, например, происходящие при переработке пластмасс, чаще всего связаны с быстрыми и большими деформациями, поэтому очевидна потребность в знаниях о нелинейном поведении.

1.3.1 Компоненты динамического модуля

Как упоминалось во введении, метод LAOS обычно применяется в качестве развертки амплитуды деформации на фиксированной частоте. Модуль упругости G' и модуль потерь G'' строго определены только в линейном вязкоупругом режиме, и поэтому их значения при большой амплитуде деформации могут иметь неоднозначный физический смысл [18-20].

1.3.2 Правило Кокса–Мерца

Эмпирическое правило, обнаруженное Коксом и Мерцем, создает связь между линейной и нелинейной величинами. Если применимо правило Кокса–Мерца, комплексная вязкость между экспериментом SAOS и установившейся вязкости сдвига может быть объединена, так что

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|, \text{ когда } \dot{\gamma} = \omega.$$

Первоначально было установлено правило соответствия между динамическими данными двух разных полистиролов и данными капиллярной реометрии. В капиллярной реометрии вопросы, такие как падение давления на входе и эффекты давления, могут ухудшить совместимость данных, поэтому применимость правила зависит от полимера, о котором идет речь, и должна в неясных случаях отдельно проверяться. Два вышеупомянутых фактора, естественно, не влияют на совместимость, если динамические данные объединены с данными постоянного сдвига от вращательного реометра [20].

Преимуществом применения правила Кокса–Мерца является меньшее количество экспериментов, необходимых для характеристики: как линейные вязкоупругие характеристики, так и нелинейные свойства потока могут быть извлечены из одних и тех же измерений. При этом поиск $\eta(\dot{\gamma})$ сопряжен с более высокими затратами на эксперимент, и поэтому имеется меньшее количество

экспериментальных данных. Так же это правило используется при подборе параметров модели в нелинейной области, ориентируясь на линейную область.

1.3.3 Особенности исследования деформаций с большой амплитудой

Интерес к анализу нелинейной вязкоупругости материалов с помощью метода больших периодических деформаций появился в 70-е годы XX века [15]. За прошедшее время предложен ряд методов для анализа негармонического отклика образцов [21]. Целью анализа нелинейного отклика образцов может быть нахождение их объективных реологических характеристик во взаимосвязи со структурой [22-26], выявление параметров модели, подходящей к их поведению [27-30] или наблюдение за физическими процессами при их деформировании [27,31-39]. Часть работ посвящена выбору режима деформирования [40,41], измерительной геометрии [42,43] и использованию метода микрореологии [44]. Для оценки нелинейности материалов применяют их объективные реологические характеристики, полученные при испытаниях в нелинейной области механического поведения.

Интегральный метод нахождения компонент динамического модуля при большой и малой деформации основанный на использовании фигур Лиссажу [18-19] может выступать альтернативой Фурье преобразованию отклика материала. Суть его заключается в том, что модуль потерь при большой деформации пропорционален площади фигуры Лиссажу, построенной в координатах напряжение–деформация, а модуль упругости при большой деформации пропорционален площади фигуры в координатах напряжения – скорость деформации.

Нахождение нелинейных компонент динамического модуля интегральным методом позволяет рассчитать меры упругой и вязкой нелинейности. Однако сами по себе фигуры Лиссажу также можно использовать для поиска альтернативных мер нелинейности по искажению формы эллипсов. Для этого следует разбить

фигуру Лиссажу на четыре части осью ординат и прямой линией, которая соединяет экспериментальные точки с амплитудной деформацией. Затем необходимо вычесть из площади секторов, отвечающих развитию деформации от нуля до амплитудного значения, площади противоположных секторов, где деформация снижается от амплитудного до нулевого значения. Отнесения такой полученной величины к общей площади фигуры Лиссажу и даст меру нелинейности [18-19].

1.4 Реологические модели для описания вискозиметрических течений

Различные модели используются для описания поведения течения различных растворов и расплавов. Подбирая параметры модели для более точного описания экспериментальных данных, можно предсказать поведение потока в большем диапазоне скоростей, чем диапазон в экспериментальных данных. Количество свободных параметров модели, а также возможности прогнозирования моделей варьируются. Типичная кривая вязкости при сдвиге для полимерного расплава с различными областями потока представлена на рисунке 2.

Основная проблема в моделировании течений полимеров состоит в том, чтобы получить правильное нелинейное поведение как при растяжении, так и при сдвиге. Большинство известных реологических моделей не могут преодолеть эту трудность. Главным условием при применении определяющих реологических соотношений является качественное описание поведения вискозиметрических функций. В случае когда градиенты скорости имеют малое значение, то есть в области линейной вязкоупругости, большая часть моделей, а именно их многомодальные приближения, показывают аналогичные результаты, это обосновано одинаковыми выражениями для модуля упругости и модуля потерь. Явные отличия в моделях можно наблюдать в области нелинейной вязкоупругости, в данном случае градиенты скорости уже не являются малыми. Все модели можно разделить на два принципиально разных класса, которые отличаются подходами к описанию процессов это феноменологический и микроструктурный подход [45-47].

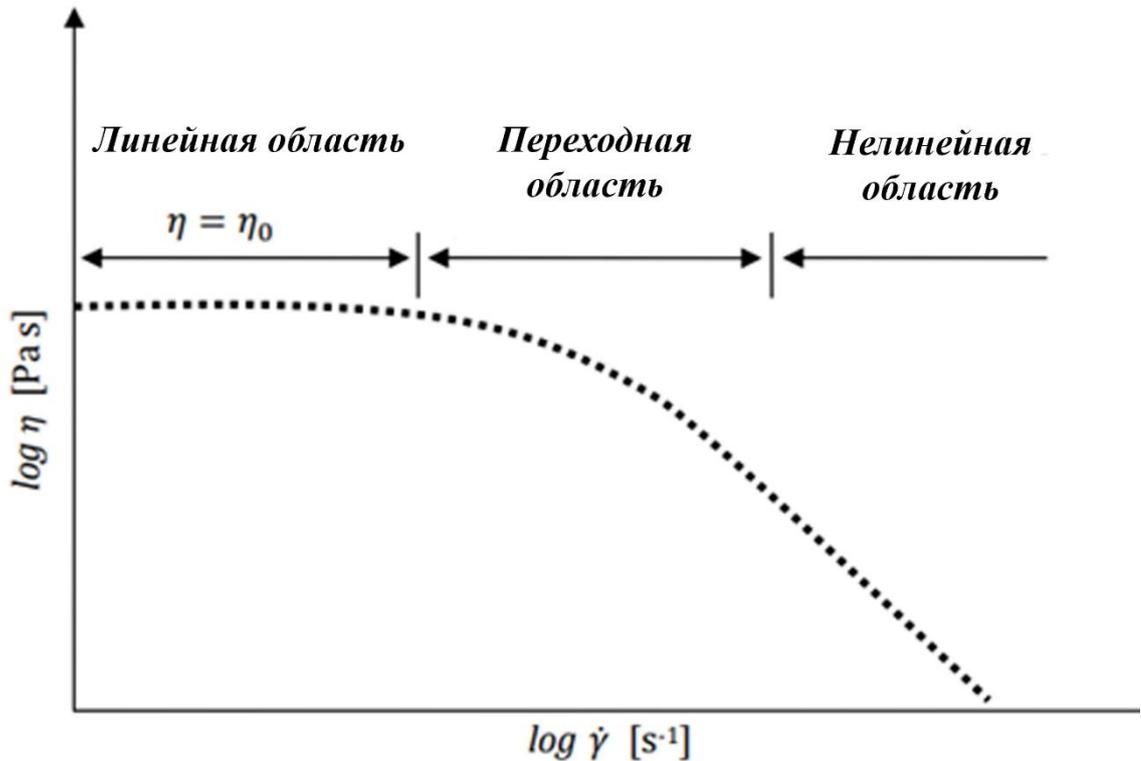


Рисунок 2 – Типичная кривая сдвиговой вязкости сдвига для раствора полимера

Феноменологические модели используют в тех случаях, когда нет сведений об основных свойствах рассматриваемой системы. При феноменологическом подходе рассматриваемый объект или же среду считают сплошным (непрерывным), физическая природа объекта не берется в расчёт. Учитывая это, предсказать реологические свойства объекта невозможно, и определить их в феноменологической реологии возможно только путём проведения эксперимента. При таком подходе рассматриваемый объект характеризуется некоторыми макроскопическими характеристиками. При данном подходе записывают выражения, соединяющие компоненты тензора напряжений и тензора, или скоростей деформации, включая в расчёт ограничения, которые ограничивают вид выражений, а также константы, соответствующие объекту. Реологическая модель не должна противоречить следствиям термодинамики неравновесных процессов, законам сохранения и принципу материальной объективности. Однако, на данный момент не создано последовательной теории вязкоупругого поведения полимерных

материалов, которая опиралась бы лишь на общие принципы и не дополнялась бы различными предположениями физического характера. К феноменологическим моделям относят модели Максвелла, Олдройда, Прокунина–Леонова, а также модель К-ВКЗ [47].

Вторым подходом для описания поведения материалов при внешнем воздействии является мезоскопическое приближение. В рамках мезоскопического подхода рассматривается движение одной выделенной макромолекулы среди остальных макромолекул, при этом макромолекулы перепутаны между собой. Уравнение динамики в линейной форме предоставляет возможность проверки разнообразных гипотез о законе затухания и функциях памяти среды. Применение закона затухания в экспоненциальном виде с одним временем релаксации позволяет сопоставить теорию и экспериментальные данные для растворов и расплавов сильно перепутанных полимеров. В этом случае результат моделирования, который отражает тепловое движение макромолекулы, согласовывается с представлениями о локализации макромолекулы. Можно так же заметить, что указанный подход включает в себя внутренний масштаб, который определяет длину макромолекулы между двумя соседними зацеплениями или диаметр трубки. В конечном итоге описание рассматриваемого материала для мезоскопического подхода и для феноменологического подхода должны быть одинаковы. Но при попытках реализации одного из подходов возникают как технические, так и принципиальные затруднения. На сегодняшний день эти два направления в теории исследования полимерных материалов существуют обособлено друг от друга. Далее рассмотрим некоторые реологические модели каждого из подходов подробнее.

1.4.1 Модель Максвелла

Деформация вязкого тела может быть описана с помощью поршня, помещенного в вязкую среду. Поршень движется внутри жидкости при приложении нагрузки, а жидкость сопротивляется этому движению и поэтому

двигается медленно. Спустя некоторое время достигается определенная деформация. Если убрать нагрузку, поршень останется в том же положении.

Если эту систему быстро нагрузить (дернуть), то вязкий элемент не успеет сдвинуться с места и будет вести себя, как замороженный, а деформацию возьмет на себя пружина – и модель ведет себя как упругое тело. Наоборот, при медленном нагружении, например, при постоянной силе, к некоторой небольшой постоянной деформации пружины прибавляется в принципе неограниченно возрастающая деформация вязкого элемента, то есть модель ведет себя как упругая жидкость. Эта жидкость не подчиняется закону вязкости Ньютона и поэтому называется неньютоновской жидкостью.

Можно построить модель вязкоупругого тела, как показано на рисунке 3, последовательно соединив упругий и вязкий элементы, по Максвеллу.



Рисунок 3 – Модель Максвелла

На рисунке 3 представлены следующие элементы: G – модуль упругости, который связан с пружиной η – вязкость среды, а σ – напряжение.

Вывод данной модели может быть представлен как сумма двух вкладов – вязкого и упругого, которая представляет собой полную деформацию вязкоупругого материала.

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon''.$$

Представленное выражение можно переписать как дифференциальное уравнение, если сделать предположение, что упругая деформация с напряжением по закону Гука, в то же время вязкая – законом Ньютона. Тогда получим следующее уравнение:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta_0},$$

где E – модуль упругости (модуль Юнга), η_0 – вязкость. Данное соотношение можно переписать, добавив понятие времени релаксации $\tau_0 = \eta_0 / E$.

$$T + \eta_0 \frac{\partial T}{\partial t} = -\eta_0 \dot{\gamma},$$

здесь $\dot{\gamma}$ – тензор скоростей деформации, T – тензор дополнительного напряжения.

Реологическое уравнение Максвелла пригодно только для описания процессов линейной вязкоупругости, например, процессов в стекловидных и полимерных материалах [47].

1.4.2 Модель К-ВКЗ

Модель К-ВКЗ [47] была предложена около пятидесяти лет назад, данная реологическая модель записана в интегральной форме и на сегодняшний день активно используется при исследованиях. Это обосновано высокой точностью описания вискозиметрических течений и достаточно простой процедурой записи численных схем, которые основаны на использовании вариационных принципов механики сплошных сред, при моделировании различных течений. Одним из недостатков данной модели является сложность определения ядра интегрального оператора, это зачастую является причиной низкой точности при описании сложных течений.

Реологическое уравнение состояния может быть записано в следующей форме:

$$\sigma_{ij} = 2 \int_{-\infty}^t \left(\frac{\partial \tilde{W}}{\partial I_1} C_{ij}^{-1}(t, t') - \frac{\partial \tilde{W}}{\partial I_2} C_{ij}(t, t') \right) dt',$$

где $\tilde{W}(I_1, I_2)$ – функция инвариантов I_1 и I_2 тензоров C_{ij} и C_{ij}^{-1} .

Здесь принимается, что упругий потенциал зависит от времени не только потому, что от времени зависит деформация, но и посредством функции памяти:

$$\tilde{W}(I_1, I_2) = m(t - t') W(I_1, I_2).$$

Введение функции $m(t-t')$ отражает концепцию затухающей памяти к влиянию предшествующей деформации; $W(I_1, I_2)$ – это упругий потенциал, причем предполагается, что он имеет одну и ту же форму для материалов любого типа.

Чтобы получить правильное описание поведения материала не только при сдвиге, но и при продольном растяжении, необходимо использовать следующую форму упругого потенциала:

$$W = \left(\frac{3}{2\xi} \right) \ln \left[1 + \frac{(I-3)\xi}{3} \right],$$

где $\xi = C_0 + C_2 \operatorname{arctg} \left[\frac{C_1(I_2 - I_1)^3}{1 + (I_2 - I_1)^2} \right];$

$$I = 2 + (1 - \alpha)(I_1 - 3) + [1 + 2\alpha(I_2 - 3)]^{1/2},$$

C_0, C_1, C_2 – численные эмпирические параметры.

Уравнения сложного строения довольно неудобно использовать в практических расчётах, хотя такие уравнения дают довольно общую картину нелинейного вязкоупругого поведения упругих жидкостей [47].

1.4.3 Модель Леонова–Прокунина

Такая модель, как модель Леонова–Прокунина, основана на основных принципах термодинамики неравновесных процессов [48-52], предполагает упругие деформации, возникающие при течении вязкоупругой жидкости. Данные деформации отвечают внутреннему равновесному термодинамическому состоянию материала. В то же время при использовании данной модели для описания трехмерных течений возникают некоторые сложности, в связи с этим ее использование на сегодняшний день довольно ограничено.

1.4.4 Модель Гизекуса

Из реологических моделей дифференциального типа чаще всего используются модель РТТ [53-56] и модель Гизекуса [57]. Подробнее остановимся на модели Гизекуса, она имеет всего один нелинейный параметр. Данная особенность существенно сужает круг возможных исследований на основе этой модели, не смотря на это на сегодняшний день проводятся исследования на базе модели Гизекуса.

В рамках данной модели молекулы полимера могут быть представлены как неразветвленные или разветвленные цепочки структурных элементов, называемых «шариками», соединенными либо упругими («пружины»), либо жесткими связями «стержни», которые сами подвергаются воздействию тепловых сил и броуновского движения. Потеря энергии при запутывании описывается зависящим от конфигурации неизотропным тензором подвижности (Гизекус, 1982) [57]. Окончательное уравнение выглядит следующим образом:

$$\left[\mathbf{I}_{ij} + \alpha \frac{\lambda}{\eta_1} \tau_{ij}^1 \right] \tau_{ij}^1 + \lambda \overset{\nabla}{\tau}_{ij}^1 = 2\eta_1 \dot{\gamma}_{ij},$$

где $\tau_{ij}^2 = 2\eta \dot{\gamma}_{ij}$ чисто Ньютоновская компонента, $\dot{\gamma}_{ij}$ - тензор скорости деформации и

$\overset{\nabla}{\tau}_{ij}^1$ - верхняя конвективная производная. Эта модель имеет четыре параметра:

η_1, η_2, λ и α . Параметр α контролирует вязкость при растяжении и отношение второй разности нормальных напряжений к первой. При $\alpha > 0$, наблюдается уменьшение вязкости при сдвиге. Слагаемое, включающее α , представляет собой фактор подвижности, который может быть связан с анизотропным броуновским движением и анизотропным гидродинамическим сопротивлением составляющих молекул полимера. Все свойства модели Гизекуса были получены численно из-за крайне нелинейной природы модельного уравнения.

1.4.5 Модель Pom-Pom

Модель Pom-Pom, являлась прорывом в области реологических определяющих соотношений. С помощью этой модели достигается корректное моделирование нелинейного поведения как при растяжении, так и при сдвиге. Исходные дифференциальные уравнения, улучшенные с помощью локального смещения точки ветвления, модифицированы для преодоления трех недостатков: решения в стационарном растяжении приводит к разрывным функциям, уравнение для тензора ориентации неограниченно для высоких скоростей деформации, модель прогнозирует нулевую разность нормальных напряжений при простом сдвиге, когда на самом деле она является малой величиной. Модифицированная расширенная модель Pom-Pom учитывает три недостатка и проста для реализации в математических пакетах, потому что она записана как одно уравнение. Данная модель показывает количественное соответствие экспериментальными данными по одноосному, плоскому, равноосному удлинению, а также сдвигу, обратному течению и периодическим деформациям[58].

Модель Pom-Pom была введена в 1998 году [59]. Модель основана на теории трубок и упрощенной топологии разветвленных молекул, состоит она из двух разобобщенных уравнений: одно для ориентации и одно для растяжения. Ключевой особенностью является разделение времен релаксации для этого растяжения и ориентации. Доступны как интегральная, так и дифференциальная форма данной модели. После ее внедрения модель интенсивно исследовалась, были проведены сравнения с экспериментальными данными, выполнены её модификации [58-62].

Для описания напряжений расплавов полимеров тензор напряжений Коши определяется как

$$\sigma = -pI + 2\eta_s D + \sum_{i=1}^M \tau_i.$$

Здесь p - давления, I - единичный тензор, η_s обозначает вязкость растворителя, $D = 1/2(L + L^T)$ – тензор скорости деформации, в котором $L = (\nabla u)^T$

- тензор градиента скорости, а L^T обозначает транспонирование тензора. Вязкоупругий вклад i -ой моды релаксации обозначается через τ_i , а M - общее число различных мод.

Поведение одной моды вязкоупругого вклада описывается дифференциальной моделью Ром-Ром. Модель разработана, в основном, для длинноцепочечных разветвленных полимеров. Многоразветвленная молекула может быть разбита на несколько отдельных мод. Каждая мода представлена магистралью между двумя точками ветвления, которая ограничена трубкой с множеством ответвлений на каждом конце. Первоначальная дифференциальная форма [60], улучшенная с помощью локального смещения точки ветвления [58], записывается в виде двух разделенных уравнений:

$$\nabla_A + \frac{1}{\lambda_{0b}} \left(A - \frac{1}{3} I \right) = 0, \quad S = \frac{A}{I_A}, \quad (1.1)$$

$$\Lambda = \Lambda(D:S) - \frac{1}{\lambda_s} (\Lambda - 1), \quad \lambda_s = \lambda_{0s} e^{-\nu(\Lambda-1)} \quad \forall \Lambda \leq q, \quad (1.2)$$

$$\tau = \sigma - G_0 I = G_0 (3\Lambda^2 S - I). \quad (1.3)$$

Выражение (1.3) для дополнительного напряжения. Уравнения 1.1 и 1.2 являются тензорами ориентации S и протяженности магистральной трубки L соответственно. A - является вспомогательным тензором для получения тензора ориентации магистральной трубки S . λ_{0b} - время релаксации ориентации магистральной трубки, он получается из спектра линейной релаксации, определяемой динамическими измерениями. I_A - первый инвариант тензора A , определенный как след тензора: $I_A = tr(A)$. Протяженность Λ магистральной трубки определяется как длина магистральной трубки, деленная на длину в равновесии. λ_0 время релаксации для растяжения, а ν - параметр, который принимается равным $2/q$, где q - количество ответвлений на конце магистрали. Так же n можно рассматривать как меру влияния окружающих полимерных цепей на растяжение магистральной трубки. Наконец, значение G_0 - модуля на плато,

также получено из спектра линейной релаксации. Верхняя конвективная производная по времени вспомогательного тензора определяется как

$$\frac{\nabla}{A} = \dot{A} - L \cdot A - A \cdot L^T = \frac{\partial A}{\partial t} + u \nabla A - LA - AL^T.$$

Причина введения вспомогательного тензора A в формуле 1.1 заключается в получении тензора ориентации S , который имитирует поведение реальной ориентации трубки. Для уточнения, а также для более простого сравнения с нашими модельными модификациями, уравнение (1.1) переписано в терминах S :

$$\frac{\nabla}{S} + 2(D:S)S + \frac{1}{\lambda_{ob}} \left(S - \frac{1}{3}I \right) = 0.$$

Расширенная Rom-Rom модель основана на учете молекулярных эффектов в исходной модели. В частности, поддерживаются различные релаксационные процессы для растяжения и ориентации. Молекулы расплава полимера будут представлены соединительными векторами R_i . Часть магистральной трубки молекулы определяется как безразмерный вектор R_i соединённый с безразмерной длиной или растяжением Λ_i и направлением n_i :

$$R_i = \Lambda_i n_i.$$

Индекс i введен, чтобы различать разные части макромолекулы. Для удобства он будет опущен в дальнейшем. Уравнение движения для вектора R выражается как

$$R = (L - B)R \Rightarrow n = (L - B):(nn)n,$$

где тензор второго порядка B представляет собой еще не определенную функцию усредненных макроскопических переменных, то есть напряжения, деформации или скорости деформации и называется тензором скольжения. Теперь определим тензор ориентации S как

$$S = \langle nn \rangle,$$

где $\langle nn \rangle$ обозначает среднее значение по пространству распределения. Затем

берется его производная по времени. Используя приближение замыкания $\langle nnnn \rangle = \langle nn \rangle \langle nn \rangle$, это дает

$$\nabla_S + B \cdot S + S \cdot B^T + 2[(D - B) : S]S = 0.$$

Аналогичным образом возьмем изменение во времени длины произвольного усредненного вектора $|R|$:

$$|\dot{R}| = \dot{\Lambda} = \Lambda(D - B) : \langle nn \rangle \Leftrightarrow \dot{\Lambda} = \Lambda(D - B) : S,$$

Тензор скольжения B , выбирается как функция от усредненного макроскопического напряжения σ :

$$B = c_1 \sigma + c_2 I - c_3 \sigma^{-1} = c_1 3G_0 \Lambda^2 S + c_2 I - \frac{c_3}{3G_0 \Lambda^2} S^{-1}.$$

Параметры c_1, c_2, c_3 определены следующим образом:

$$c_1 = \frac{\alpha}{2G_0 \lambda_{0b}}, \quad c_2 = \frac{1 - \alpha - 3\alpha \Lambda^4 I_{S \cdot S}}{2\lambda_{0b} \Lambda^2} + \frac{1}{\lambda_s} \left(1 - \frac{1}{\Lambda}\right), \quad c_3 = \frac{G_0(1 - \alpha)}{2\lambda_{0b}}.$$

Тензор скольжения с данными коэффициентами принимает вид:

$$B = \frac{3\alpha \Lambda^2}{2\lambda_{0b}} S + \left[\frac{1 - \alpha - 3\alpha \Lambda^4 I_{S \cdot S}}{2\lambda_{0b} \Lambda^2} + \frac{1}{\lambda_s} \left(1 - \frac{1}{\Lambda}\right) \right] I - \frac{(1 - \alpha)}{6\lambda_{0b} \Lambda^2} S^{-1}. \quad (1.4)$$

Теперь можно записать измененные уравнения для ориентации и растяжения

$$\nabla_S + 2(D : S)S + \frac{1}{\lambda_{0b} \Lambda^2} \left[3\alpha \Lambda^4 S \cdot S + (1 - \alpha - 3\alpha \Lambda^4 I_{S \cdot S})S - \frac{(1 - \alpha)}{3} I \right] = 0, \quad (1.5)$$

и

$$\dot{\Lambda} = \Lambda(D : S) - \frac{1}{\lambda_s}(\Lambda), \quad \lambda_s = \lambda_{0s} e^{-\nu(\Lambda-1)}, \quad \nu = \frac{2}{q}. \quad (1.6)$$

Для ненулевого α прогнозируется ненулевой второй коэффициент нормального напряжения.

Предыдущая модель может быть переформулирована в одно уравнение. Для этого уравнение тензора дополнительных напряжений τ будет записано в терминах тензора скольжения B . Будем работать с тензором c , который является средним значением всех векторов R .

$$c = \Lambda^2,$$

$$\tau = 3G_0 c - G_0 I = 3G_0 \langle RR \rangle - G_0 I = 3G_0 \Lambda^2 S - G_0 I.$$

Из предыдущего следует:

$$\overset{\nabla}{\tau} = B \cdot \tau + \tau \cdot B^T + G_0 (B + B^T) = 2G_0 D. \quad (1.7)$$

Подставляя уравнение (1.4) в уравнение (1.7) получим единое уравнение для

τ :

$$\overset{\nabla}{\tau} + \lambda(\tau)^{-1} \tau = 2G_0 D,$$

где

$$\lambda(\tau)^{-1} = \frac{1}{\lambda_{0b}} \left\{ \frac{\alpha}{G_0} \tau + f(\tau)^{-1} I + G_0 \underbrace{\left[f(\tau)^{-1} - 1 \right]}_{(a)} \tau^{-1} \right\},$$

$$\frac{1}{\lambda_{0b}} f(\tau)^{-1} = \underbrace{\frac{2}{\lambda_s} \left(1 - \frac{1}{\Lambda} \right)}_{(b)} + \underbrace{\frac{1}{\lambda_{0b} \Lambda^2} \left(1 - \frac{\infty T_{\tau\tau}}{3G_0^2} \right)}_{(c)},$$

$$\Lambda = \sqrt{1 + \frac{I_\tau}{3G_0}}, \quad \lambda_s = \lambda_{0s} e^{-v(\Lambda-1)}, \quad v = \frac{2}{q}.$$

Уравнения (1.5), (1.6), и (1.3) или уравнение (1.5) называется расширенной Ром-Ром (ХРР) моделью, так как, выбирая $\alpha \neq 0$, модель прогнозирует ненулевую разность нормальных напряжений. В последнее время Öttinger исследовал термодинамическую допустимость модели Ром-Ром [62]. Он сосредоточился на дифференциальной версии, поскольку она более естественно вписывается в современные рамки неравновесной термодинамики. Он предложил модификацию для уравнения ориентации, которая также имеет квадратичный член в тензоре ориентации.

В целом можно отметить, что для расчета течений полимеров заложена хорошая базовая основа с помощью многомодовой дифференциальной модели Ром-Ром, но все еще есть возможности для улучшения [58].

В главе первой рассмотрены экспериментальные и теоретические способы исследования свойств полимерных материалов. Ни экспериментальные методы, ни теоретические расчеты не могут существовать обособлено друг от друга. Так же рассмотрены различные реологические модели, у каждой модели есть свои преимущества и свои недостатки, и ни одна из перечисленных моделей не принята за эталон. Модель, которую мы используем при наших исследованиях, представлена в следующей главе.

2 МОДИФИЦИРОВАННАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВИНОГРАДОВА–ПОКРОВСКОГО

2.1 Законы сохранения в механике сплошных сред

Классическая механика сплошных сред является одной из вех реологии. Действительно, реология, изучающая свойства материала, рассматривает эти свойства как отношения между напряжениями и деформациями, которые являются фундаментальными понятиями механики сплошных сред.

Понятие сплошной среды, а также математические операции, используемые в механике, предполагают непрерывный переход при движении от точки к точке. В этом случае «точка» понимается как математический объект бесконечно малого размера.

Приоритетным является убеждение, что материя состоит из молекул и межмолекулярного пустого пространства, это означает, что на самом деле любое материальное тело неоднородно. В то же время с точки зрения наблюдателя материальное тело выглядит как однородная непрерывная масса без дыр и пустот (если не применять специальные оптические методы).

Центральной целью в механике сплошных сред является поиск пространственных распределений смещений (или компонентов скорости), давления и температуры в деформированной (или текущей) среде. Это реализуется путем решения системы дифференциальных уравнений, отражающих некоторые фундаментальные законы: сохранение импульса, массы и энергии, дополненное граничными условиями и определяющим реологическим уравнением, которое задает свойства рассматриваемого материала [47,63].

2.1.1 Сохранение импульса

Распределение напряжений по всему телу описывается уравнениями равновесия (или баланса), сформулированными в классических работах Навье, Пуассона и Коши (публикации 1827-1829 гг.). По сути, эти уравнения представляют

собой обобщенную форму второго закона Ньютона (1687), написанную для точки континуума, поскольку они утверждают, что сумма всех сил в точке равна произведению массы этой точки на ускорение.

«Точка» в теоретическом анализе - это элементарный (бесконечно малый) куб (рисунок 4), стороны которого ориентированы вдоль ортогональных координатных осей. Идея анализа состоит в проекции всех внешних сил на грани куба по трем координатным осям и их сумма должна быть равна нулю [47].

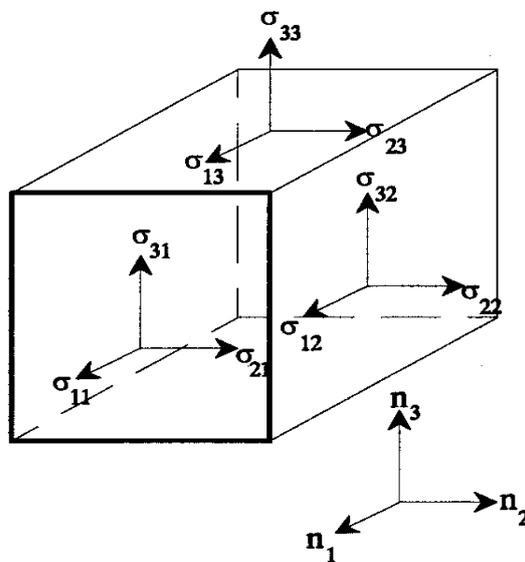


Рисунок 4 – Трехмерное напряженное состояние - определение компонентов тензора напряжений

Силы непрерывно меняются на бесконечно малом расстоянии вдоль оси. В большинстве случаев считается, что сила на левой грани куба (как на рисунке 4) равна σ_{21} , а на дальней грани равна σ_{12} .

Помимо поверхностных напряжений, существуют и другие силы, которые необходимо учитывать при формулировке уравнений баланса. Это различные силы тела, представленные вектором X (X_1, X_2, X_3), которые должны быть отнесены к единице объема, а силы инерции равны (на единицу объема) ρa , где ρ - плотность вещества и (a_1, a_2, a_3) - вектор ускорения. Происхождение сил тела связано с

взаимодействиями на расстоянии, такими как гравитационные или электромагнитные силы. Они всегда должны быть выражены как сила на единицу объема тела.

Затем, записывая сумму проекции всех сил, можно прийти к уравнениям равновесия (или баланса) или уравнениям сохранения импульса. Для всех трех декартовых координатных осей этот подход дает следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial x_3} + X_1 = \rho a_1 \\ \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial x_3} + X_2 = \rho a_2 \\ \frac{\partial \sigma_{31}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_3} + X_3 = \rho a_3 \end{cases} \quad (2.1)$$

Для многих реологических применений целесообразно рассматривать проблемы, ограниченные статическим равновесием, и в этом случае $a = 0$. Существование сил тела важно в ситуациях, когда движение происходит под действием силы тяжести: например, в провисающих красках или герметиках с вертикальных или наклонных поверхностей, скольжения ледников и т. д. Однако во многих случаях влияние этих сил незначительно, и можно предположить, что $X = 0$.

Затем можно опустить последние два члена в уравнениях баланса и упростить систему уравнений. Эта упрощенная (и обычно используемая) система уравнений баланса записывается следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial x_3} = 0 \\ \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial x_3} = 0 \\ \frac{\partial \sigma_{31}}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial x_2} + \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial x_3} = 0 \end{cases} \quad (2.2)$$

Равновесие может быть рассмотрено в отношении различных систем координат, но не ограничено декартовой системой. Выбор координат является лишь вопросом удобства при решении конкретной краевой задачи.

Система уравнений баланса содержит 6 неизвестных пространственных функций (формально они содержат 9 компонент тензора напряжений, но использование правила Коши уменьшает это число до 6), то есть компоненты напряжения зависят от пространственных координат в неоднородном поле напряжений. Чтобы закрыть систему уравнений, чтобы она была завершённой, необходимо добавить определяющее уравнение, связывающее компоненты напряжений с деформациями (и скоростями деформации).

2.1.2 Сохранение массы

Следующее уравнение баланса утверждает, что масса материала в точке не может появиться или исчезнуть. Это уравнение сохранения массы. Краткая формулировка этого уравнения

$$\frac{dm}{dt} = 0. \quad (2.3)$$

Аргументация совершенно та же, что была использована при выводе уравнения (2.1), рассматривая разницу потоков материалов через граничные поверхности единичного куба с размерами dx_1, dx_2, dx_3 . Его масса m равна $m = \rho dx_1 dx_2 dx_3$.

Тогда уравнение (2.3) можно записать как

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\partial m}{\partial t} dx_1 dx_2 dx_3 + \partial(\rho v_1) dx_2 dx_3 + \partial(\rho v_2) dx_1 dx_3 + \partial(\rho v_3) dx_1 dx_2 = 0,$$

или в виде следующего уравнения баланса

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_1)}{\partial x_1} + \frac{\partial(\rho v_2)}{\partial x_2} + \frac{\partial(\rho v_3)}{\partial x_3} = 0. \quad (2.4)$$

Изменение плотности ρ - довольно редкий случай. Поэтому уравнение сохранения массы часто записывается следующим образом:

$$\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} = 0$$

2.1.3 Сохранение энергии

Последнее уравнение сохранения основано на принципе баланса энергии, то есть баланса потоков энергии в любой точке. Фактически это одна из форм Первого принципа термодинамики. Обычно оно записывается как уравнение для распределения температуры в пространстве. Метод формулировки этого уравнения по существу аналогичен аргументам, используемым в формулировке уравнения 2.1.

Окончательный вид уравнения сохранения энергии, записанного для пространственного распределения температуры $T(x_1, x_2, x_3)$:

$$c_p \rho \frac{dT}{dt} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_3^2} \right) + \frac{E}{J},$$

где $\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + v_1 \frac{\partial T}{\partial x_1} + v_2 \frac{\partial T}{\partial x_2} + v_3 \frac{\partial T}{\partial x_3}$.

Здесь c_p - теплоемкость (при постоянном давлении), ρ - плотность, λ - коэффициент теплопроводности, E - энергия, произведенная в точке, и J - тепловой эквивалент механической работы. Это уравнение можно также рассматривать как одну из форм закона Фика для теплообмена.

Это уравнение означает, что изменение температуры тела обусловлено наличием градиента температур и теплообменом с окружающей средой.

Существует два основных источника производства тепла. Первый источник, который является наиболее важным для реологии, связан с течением жидкости. Любое движение создается внешней силой и работой, выполняемой этой силой. Эта работа рассеивается в потоке, или, другими словами, механическая работа превращается в тепло.

Выражение для рассеивания тепла, W (или выполненная работа):

$$W = \sum_{i,j} \sigma_{ij} \dot{\gamma}_{ij}.$$

Кроме того, источником тепла может быть химическая реакции или физическое преобразование в определенной точке. Символ E_0 будет использоваться для этой тепловой мощности. Это значение появляется из-за не реологических причин, но отражает отдельное физическое явление.

Суммируя все сказанное выше, можно записать следующее уравнение для сохранения энергии:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_1 \frac{\partial T}{\partial x_1} + v_2 \frac{\partial T}{\partial x_2} + v_3 \frac{\partial T}{\partial x_3} = \frac{\lambda}{c_p \rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_3^2} \right) + \frac{1}{c_p \rho J} \left(\sum_{i,j} \sigma_{ij} \dot{\gamma}_{ij} + E_0 \right). \quad (2.5)$$

Это уравнение выглядит довольно громоздким, но его физический смысл вполне очевиден.

Следует обратить внимание, что это уравнение (2.5) не является отдельным уравнением для температурного поля. Действительно, с одной стороны, механические факторы (напряжения и скорости деформации) входят в это уравнение. С другой стороны, температура также влияет на соотношение между напряжениями и деформациями (скоростями деформации), потому что свойства среды зависят от температуры. Поэтому систему уравнений баланса (вместе с определяющими реологическими уравнениями) следует рассматривать как систему ограниченных уравнений, которые могут быть решены все вместе, хотя в некоторых простейших ситуациях эта система может быть разбита на отдельные уравнения.

Итак, существует пять уравнений - три уравнения 2.1, уравнения 2.4 и 2.5 - и они должны определять пространственные распределения пяти неизвестных функций. На первый взгляд, число неизвестных функций превышает пять.

Включение давления (или гидростатического давления) в список переменных заслуживает некоторых комментариев. Можно заметить, что наложение гидростатического давления не меняет ситуацию равновесия, представленную на рисунке 4. Это верно для несжимаемых материалов. Между тем гидростатическое давление является пространственно-распределенной переменной и должно быть найдено в результате решения системы уравнений баланса.

Эта особая роль гидростатического давления иногда отмечается введением концепции дополнительных напряжений σ'_{ij} , выраженной как

$$\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} - p\delta_{ij},$$

где δ_{ij} , как и прежде - дельта Кронекера.

Однако на самом деле мы имеем дело с пятью независимыми функциями, и это становится очевидным, если вспомнить о определяющих уравнениях, задающих свойства среды. Добавление этих уравнений делает систему уравнений механики сплошной среды замкнутой. Действительно, применение определяющих уравнений означает, что напряжения заменяются компонентами тензора деформации (или скорости деформации). Последние выражаются через компоненты вектора - вектора смещения или вектора скорости, причем любой из них содержит только три компонента (проекции координатных осей) и их производные по пространству и времени.

Итак, наконец, мы имеем дело с пятью пространственно распределенными функциями - тремя компонентами смещения, давления и температуры, и это число точно соответствует числу определяющих уравнений.

Система уравнений баланса должна дополняться граничными условиями, что естественно для решения любого дифференциального уравнения. Эти граничные условия представляют собой значения скорости и температуры поверхностей, ограничивающих объем пространства, для которых компоненты скорости и температуры вычисляются из балансовых и реологических определяющих уравнений.

В некоторых важных случаях возможны аналитические решения обсуждаемой системы уравнений. Но, вообще говоря, прикладные задачи могут быть решены только на основе численных расчетов. Теперь даже довольно сложные проблемы можно решить с желаемой точностью, используя современные вычислительные методы и мощные компьютеры [47].

2.1.4 Принципы формулировки определяющих уравнений

Система уравнений баланса используется для поиска пространственных распределений компонентов скорости, давления и температуры. Между тем, как было сказано выше, эту систему следует закрыть, добавив реологическое уравнение состояния (или определяющие уравнения), которое связывает напряжения с деформациями (и скоростями деформаций).

Формулировка определяющих уравнений является центральной проблемой реологии, потому что эти уравнения индивидуализируют реологические свойства вещества. Между тем, человек не свободен в формулировке реологических уравнений состояния. Есть несколько фундаментальных принципов, которые следует взять за основу для построения конститутивных реологических уравнений.

Прежде всего, определяющее уравнение - это физический закон, описывающий поведение материала. Действительно, свойства вещества не должны зависеть от произвольного выбора системы координат. Таким образом, как и любой физический закон, формулировка определяющего уравнения должна быть инвариантной относительно системы координат. Это называется принципом координатной инвариантности. Этот принцип реализуется путем формулирования реологических свойств как отношения между тензорными значениями.

Любой материал обладает эффектом памяти, причем память имеет затухающий характер. При этом состояние материала на данный момент определяется тем, что с ним происходило до этого, но не зависит от того что с ним будет происходить. Это изменение напряжения относительно истории предыдущей нагрузки называется принципом детерминизма.

И, наконец, принцип материальной объективности играет важную роль в реологии протекающих сред. Его физический смысл состоит в требовании независимости поведения материала от того, движется ли наблюдатель (который измеряет свойства материала) вместе с материалом или остается в своем исходном положении.

Механика сплошных сред любого материала оперирует некоторыми фундаментальными понятиями, характеризующими динамическую (напряжения), геометрическую (деформации) и кинематическую (скорости деформации) ситуацию в точке. При таком подходе «точка» всегда понимается в математическом смысле как бесконечно малые маленькие объекты. Все эти понятия являются физическими объектами (физическими реальностями), существующими независимо от выбора системы координат.

Напряжение - это мера сил, действующих в точке, и определяется как относительная сила или сила, относящаяся к площади единицы. Значения напряжений зависят от направления приложенной силы и ориентации поверхности, для которой рассматриваются силы, действующие на эту поверхность внутри тела. Именно поэтому напряжение является объектом тензорной природы.

Напряжения определяют деформацию материи и в предельных случаях - когда они преодолевают некоторый порог - приводят к различным переходам и, как результат, к разрыву материала.

Напряжения могут быть нормальными (ортогональными) и сдвиговыми (направленными по касательной) к поверхности, на которой они действуют.

Тензор напряжений записывается через его составляющие - проекции силы на оси координат.

Всегда можно рассчитать компоненты тензора напряжений для любого направления и найти такие главные направления и главные нормальные напряжения, которые являются экстремальными, а сдвиговые напряжения отсутствуют в этих направлениях.

Существуют три конкретные комбинации любого произвольного тензора, которые не зависят от выбора ориентации осей в пространстве. Эти комбинации называются инвариантами. Независимость этих комбинаций компонентов напряжения от выбора системы координат является свидетельством существования напряжения как физического объекта независимо от системы координат.

Тензор напряжений можно разделить на две части, одна из которых (так называемая сферическая), будучи гидростатическим давлением, отвечает за

изменения объема, а другая часть (называемая девиаторной) отвечает за изменения формы тела. Сферическая часть тензора напряжений (или первый инвариант этого тензора) определяет гидростатическое давление (всенаправленное, трехосное сжатие, действующее на тело).

По разным причинам и, в частности, из-за действия внешних сил точки в теле могут перемещаться в пространстве, и это рассматривается как смещение. Если смещения неоднородны по всему телу (то есть отличаются в соседних точках), появляются относительные смещения, которые приводят к деформациям, которые определяются как изменения бесконечно малых расстояний между точками внутри тела.

Смещение является вектором, но относительное смещение, а также деформация, подобная напряжению, являются величинами тензорной природы, поскольку для представления любого из них необходимо оперировать двумя векторами. Относительное смещение описывается радиус-векторами двух точек, для которых рассматривается смещение, а деформация характеризуется вектором смещения и радиус-вектором точки, в которой происходит смещение.

Деформация является лишь частью относительного смещения, последнее также включает вращение элементов тела в целом.

Деформации могут быть небольшими (или бесконечно малыми) или большими (или конечными). Граница между ними определяется величиной относительного смещения, которая является безразмерной величиной. Если это значение мало, разумно пренебречь квадратом этого значения по сравнению с самим значением. Таким образом, можно пренебречь всеми квадратичными терминами, включенными в определение деформации. В этом случае деформации можно рассматривать как бесконечно малые.

2.2 Уравнения динамики суспензии нелинейных невзаимодействующих гантелей

При получении реологического определяющего соотношения был использован подход, позволяющий проследить связь между макро- и микрохарактеристиками исследуемого образца, или другими словами – микроструктурный подход [64-72]. В виду этого, рассматривается единственная макромалекула, движение которой происходит в эффективной среде, которая образуется благодаря растворителю и иным макромалекулам. Именно это рассматривается во всей совокупности макромалекул, среди всего объема. Такова суть эффективного в рамках реологии одномолекулярного приближения [66-68]. Чтобы изучить сравнительно медленные движения, допустимо использовать модель Каргина–Слонимского–Рауза. Суть ее составляет модель молекулы, которая формируется из бусинок, которые соединены пружинками. Броуновские частицы (бусинки) представляются как довольно крупные участки полимерной цепи. Пружинами, в данной модели, выступает энтропийная упругость макромалекулы. Воздействуя на бусины, смоделированная молекула полимера вынуждена деформироваться и параллельно с этим релаксировать. Это происходит из-за сил упругости, которые воздействуют на макромолекулу. Беря в учет все вышеописанное можно утвердить следующее: уравнения описывающие динамику взаимодействующих гантелей, которые двигаются в релаксирующей среде и уравнения движения броуновских частиц, связанные упругими силами - сходны [69]:

$$m \frac{d}{dt} u_i^\alpha = P_i^\alpha + F_i^\alpha + \Phi_i^\alpha, \quad \alpha = \overline{0, N}, \quad (2.6)$$

где m - это масса бусинки; r_i^α, u_i^α - декартова координата и скорость частицы для номера α ; P_i^α - сила гидродинамического увлечения частицы; F_i^α - упругая сила; Φ_i^α - случайная, броуновская сила. Взяв всё это во внимания, можно утверждать,

что произведение массы выбранной бусины на ее ускорение равно совокупной сумме сил, действующих на нее. Так же стоит заметить, что общая сумма сил определяется свойствами той среды, в которой находится частица.

Силу гидродинамического увлечения в конкретно данной ситуации можно определить законом трения Стокса:

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

Данный закон описывает прямую зависимость силы гидродинамического увлечения разности двух скоростей: скорости α -той частицы и скорости невозмущенной частицы растворителя в точке её местонахождения.

Здесь r_j^α - тая компонента радиус-вектора бусинки с номером α . При этом предполагается, что коэффициент трения бусинки ζ это скалярная величина, которая в общем случае равна $\zeta = 6\pi R\rho$, где R – радиус этой частицы, ρ – вязкость растворителя. В рамках данного закона рассматривается только вязкость внешней среды, которая определена трением частей цепочки о окружающую среду.

Упругую силу запишем уравнением:

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

это сила, взаимодействия двух соседних частицы цепочки макромолекулы, в первом приближении она пропорциональна расстоянию между частицами. При этом с права $2T\mu$ – это коэффициент упругости пружинки, которая соединяет бусинки, $A_{\alpha\gamma}$ – силовая матрица, μ – коэффициент пропорциональности.

При этом, теория не сильно концентрированных растворов говорит о том, что распределение скоростей Максвелла, соответственно в среднем при тепловом равновесии не следует изменения количества макромолекул соответственно к скорости растворителя к центру масс молекулы полимера. Исходя из этого, можно записать следующую формулу, которая определит броуновскую силу для данной ситуации [66]:

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

где W – функция распределения плотности вероятности нахождения отдельных частей полимерной цепи в заданной последовательности, T – температура.

Имеет смысл упомянуть следующее: использование такой тактики приводит к реологическим определяющим соотношениям разной степени сложности. Работы в этом направлении и сравнение их с иными подходами можно найти в [65,67]. Упрощенная реологическая модель [64,65], допускает моделирование стационарные вискозиметрические течения растворов и расплавов линейных полимеров качественно и количественно. В виду этих причин, рассмотрим данную модель подробнее. В данной ситуации будем моделировать динамику макромолекулы упругой гантелью. Это соответственно рассмотрению единственного (наиболее медлительного) релаксационного процесса полимерной цепи.

При ситуации, когда инерция отсутствует ($m=0$), уравнение динамики макромолекулы (2.6) внутри лабораторной системы координат обращаются в следующий вид [73]:

$$\begin{aligned} \dot{r}_i'' &= \nu_{ij} r_j'' - 2T\mu \zeta_{ij}^{-1} (r_j'' - r_j') + \zeta_{ij}^{-1} f_j'', \\ \dot{r}_i' &= \nu_{ij} r_j' - 2T\mu \zeta_{ij}^{-1} (r_j' - r_j'') + \zeta_{ij}^{-1} f_j'. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Здесь r_i' , r_i'' - i -тая декартова компонента радиуса - вектора первой и второй бусинок соответственно; ζ_{ij} - коэффициент трения в тензорной форме; $\nu_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$ - тензор градиентов скорости; v_i - i -тая компонента вектора скорости сплошной среды; f_i' и f_i'' - i -тая компонента вектора случайной силы, для определения статистических свойств которой используются флуктуационно-диссипативные соотношения.

Рассмотрим ситуацию, при которой анизотропия конкретной полимерной системы определяется симметричным тензором второго ранга a_{ij} , то для тензора трения ζ_{ij} будем использовать следующее выражение:

$$\zeta_{ij} = B\zeta \left(\delta_{ij} + 3\beta \left(a_{ij} - \frac{a_{ll}}{3} \delta_{ij} \right) + \kappa a_{ll} \delta_{ij} \right)^{-1}, \quad (2.8)$$

где ζ - коэффициент трения бусинок в «мономерной» жидкости; B - мера увеличения коэффициента трения; β и κ - коэффициенты отвечающие за анизотропию материала, которые учитывают соответственно изотропный и анизотропный вклады в зависимость ζ_{ij} от a_{ij} .

Толковать данное уравнение можно следующим образом: в случае малой деформации полимерной системы, ей выгоднее изменить свою форму в тех направлениях, которые будут определены тензором a_{ij} , что в итоге приведет к снижению трения. Само собой, в тех ситуациях, когда деформация увеличиться, данное соотношение будет считать ложным (тензор трения может быть отрицательным). Для этого существует обобщение (2.8). Конечно, данное обобщение не берет в учет всей совокупности особенностей процессов, которые происходят в случае больших деформаций. Более наглядной будет та ситуация, когда переменные β и κ являются зависимыми от тензора анизотропии или его же инвариантов. Исследования на первых стадиях продемонстрировали, что β и κ обязаны являться постепенно увеличивающимися функциями первого инварианта тензора $I = a_{ij}$. Теперь рассмотрим тот момент, при котором в качестве зависимости используется подобное выражение:

$$\beta(I) = \frac{\beta_0 + pI}{1 + pI}; \quad \kappa(I) = \frac{\kappa_0 + pI}{1 + pI}, \quad (2.9)$$

где β_0 и κ_0 - начальные значения параметров анизотропии, p - параметр, который учитывает влияние первого инварианта I на β и κ .

2.3 Реологическая модель Виноградова–Покровского

Теперь получим реологическое определяющее соотношение. При его выводе удобно перейти к новым координатам по формулам:

$$\rho_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (r'_i - r_i''), \quad \rho_i^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r'_i + r_i''). \quad (2.10)$$

Координата ρ_i^0 в данном случае отвечает описание движения центра тяжести моделируемой гантели, а ρ_i - за движение бусинок относительно друг друга. Тогда уравнения (2.7) в координатах (2.10) примут вид

$$\dot{\rho}_i = v_{ij} \rho_j - 4T\mu \zeta_{ij}^{-1} \rho_j + f_i,$$

$$(2.11)$$

$$\dot{\rho}_i^0 = v_{ij} \rho_j^0 + f_i^0.$$

Выведем теперь уравнения которые описывают корреляционный момент $m_{ik} = \langle \rho_i \rho_k \rangle$, где усреднение производится по всевозможным реализациям случайной силы \vec{f} . Дифференцируя m_{ik} по времени и используя (2.11), получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_{ik} = & v_{ij} m_{jk} + v_{kj} m_{ji} - 4T\mu \zeta_{ij}^{-1} m_{jk} - \\ & - 4T\mu \zeta_{kj}^{-1} m_{ji} + \langle f_i \rho_k \rangle + \langle f_k \rho_i \rangle. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Не определенные в (2.12) корреляционные моменты $\langle f_i \rho_k \rangle$ можно найти при помощи соответствующих флуктуационно-диссипативных соотношений, но можно поступить иначе. Заметим, что равновесное (когда $v_{ik} = 0$) значение корреляционного момента m_{ik} было определено ранее [73] $m_{ik}^0 = \delta_{ik} / (4\mu)$. Кроме того уравнения (2.12) линейны по m_{ik} , поэтому влияние момента $\langle f_i \rho_k \rangle$ скажется, таким образом, что там, где m_{ik} не имеет сомножителем тензора градиентов скорости, необходимо m_{ik} заменить на $(m_{ik} - m_{ik}^0)$. Тогда вместо (2.12) получим

$$\frac{d}{dt} m_{ik} = v_{ij} m_{jk} + v_{kj} m_{ji} - 4T\mu \left[\zeta_{ij}^{-1} \left(m_{jk} - \frac{1}{4\mu} \delta_{jk} \right) + \zeta_{kj}^{-1} \left(m_{ij} - \frac{1}{4\mu} \delta_{ij} \right) \right]. \quad (2.13)$$

Заметим теперь, что тензор m_{ik} описывает форму и размеры макромолекулярного клубка, и так как анизотропные свойства полимерной среды определяются размерами и формой запутанных макромолекул, то тензор анизотропии a_{ik} , который описывает разность текущего состояния статистически неравновесной системы и состояния равновесия, можно записать как

$$a_{ik} = \frac{\langle \rho_i \rho_k \rangle}{\langle \rho^2 \rangle_{\text{равн}}} - \frac{1}{3} \delta_{ik} = \frac{4\mu}{3} m_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik}. \quad (2.14)$$

Тогда, используя (2.8), уравнения (2.13) можно переписать в виде

$$\frac{d}{dt} a_{ik} - v_{ij} a_{jk} - v_{kj} a_{ji} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0} a_{ik} = \frac{2}{3} \gamma_{ik} - \frac{3\beta}{\tau_0} a_{ij} a_{jk}, \quad (2.15)$$

где $\tau_0 = \zeta / (8T\mu)$ - начальное время релаксации; γ_{ik} - симметризованный тензор градиентов скорости; $I = a_{jj}$.

Для сравнения расчётов на основе (2.15) с экспериментальными данными необходимо выражение для тензора напряжений полимерного образца, которое уже было получено в работах [66-69] и в обобщенных координатах (2.10) имеет вид

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

Используя обозначение (2.14), последнее выражение можно записать в виде

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\frac{\eta_0}{\tau_0} a_{ik}, \quad (2.16)$$

где $p = nT$ - гидростатическое давление; $\eta_0 = nT\tau_0$ - начальное значение коэффициента сдвиговой вязкости.

В итоге выражения (2.10), (2.15), (2.16) образуют определяющее реологическое соотношение для нелинейной анизотропной вязкоупругой жидкости с параметрами: $\tau_0, \eta_0, \kappa_0, \beta_0$ и p , которые зависят от молекулярной массы образца M и его концентрации c . Так, например, размерные параметры τ_0, η_0 можно оценивать по формулам [68]

$$\eta_0 = \eta_0(c^*, M^*) \left(\frac{c}{c^*} \right)^{4,5} \left(\frac{M}{M^*} \right)^{3,4}, \quad \tau_0 = \frac{\eta_0}{nT}, \quad (2.17)$$

где c^* , M^* - некоторые фиксированные значения молекулярной массы и концентрации при которых начальные значения вязкости и времени релаксации известны.

Что касается параметров наведенной анизотропии κ_0, β_0 и ρ , то есть основания полагать, что для линейных полимеров они не зависят ни от молекулярного веса, ни от концентрации [67,68].

Ранее это реологическое определяющее соотношение, было проверено на соответствие течениям реальных полимерных жидкостей (рисунок 5) [71].

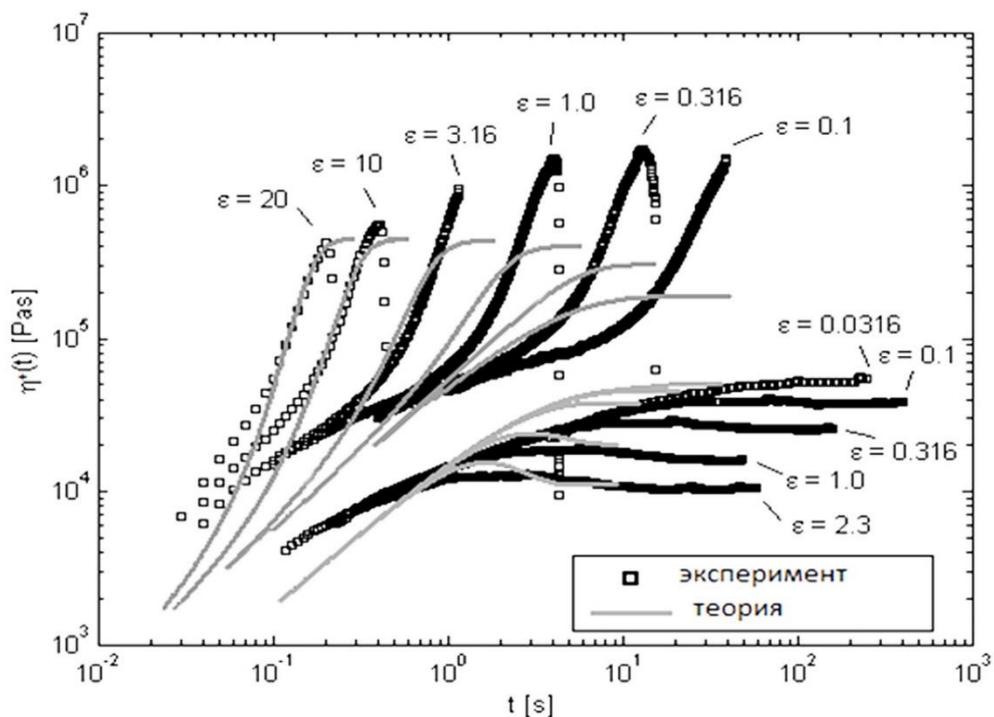


Рисунок 5 – Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей по установлению сдвиговой вязкости и вязкости при одноосном растяжении

Результаты моделирования вискозиметрических функций при течении показывают качественное соответствие расчётов на основе модели реальному поведению растворов и расплавов линейных полимеров.

Конечно не стоит ожидать, что в эта модель будет адекватна реальным данным как качественно, так и количественно, так как анализируется только один релаксационный процесс. При этом уравнения (2.15), (2.16) не позволяли

рассчитать зависимость динамического модуля сдвига от частоты. Поэтому несомненный интерес представляло дальнейшее изучение реологической модели, учитывающей множественность времен релаксации.

Таким образом, в главе 2 рассмотрены законы сохранения в механике сплошных сред и принципы формулировки определяющих реологических соотношений. Выполнен вывод модифицированной реологической модели Виноградова–Покровского. Показано, что данная модель позволяет качественно описывать реальные течения полимерных материалов.

3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЙ

3.1 Многомодовое приближение модели Виноградова–Покровского

Многомодовый характер деформации и течений полимерных сред или, иначе говоря, множественность релаксационных процессов проявляет себя уже при исследовании течений разбавленных растворов гибкоцепных монодисперсных полимеров. Главным образом это связано с особенностями строения полимерных молекул, а именно с их цепным характером. Полученные при этом функции величины времен релаксации от порядка моды имеют затухающий характер, который обратно пропорционален квадрату номера моды.

Изменение концентрации полимера в образце в сторону увеличения приводит к появлению зацеплений макромолекул, их динамика усложняется, между частями макромолекулы возникают «длинномасштабные» взаимодействия, что в свою очередь приводит к появлению в тензоре напряжений полимерного образца дополнительных слагаемых или к необходимости учета дополнительных релаксационных процессов с очень медленными временами релаксации.

Очевидно, что при записи уравнений динамики полимерного образца, когда макромолекула имеет разветвленную структуру, множественность релаксационных процессов имеет очень важную роль.

Однако зависимость свойств определенного релаксационного процесса уже не будет иметь «рауззоподобного» характера и нуждается в обобщении.

Отличительной чертой модели Виноградова–Покровского является учет тензорного характера коэффициента трения бусинок, связанного с наведенной анизотропией сдвигового потока.

Данный вид анизотропии определяется размерами и формой макромолекулярного клубка, что приводит к появлению в уравнениях динамики соответствующих коэффициентов. Обобщенный вид этой модели на многомодовый случай предложен в работе [68] и имеет вид:

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\sum_{\alpha=1}^n \frac{\eta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ik}^{\alpha}, \quad (3.1)$$

$$\frac{d}{dt} a_{ik}^{\alpha} - v_{ij} a_{jk}^{\alpha} - v_{kj} a_{ji}^{\alpha} + \frac{1 + (\kappa_{\alpha} - \beta_{\alpha}) a_{jj}^{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ik}^{\alpha} = \frac{2}{3} \gamma_{ik} - \frac{3\beta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ij}^{\alpha} a_{jk}^{\alpha},$$

где σ_{ik} - тензор напряжений полимерной системы; p - гидростатическое давление; v_{ik} - тензор градиентов скорости; γ_{ik} - симметризованный тензор градиентов скорости; n - количество учитываемых релаксационных мод или процессов; α - порядковый номер моды; a_{ik}^{α} - безразмерный тензор дополнительных напряжений, соответствующих вкладу с номером α ; η_{α} - коэффициент сдвиговой вязкости моды с номером α ; τ_{α} - время релаксации моды с номером α ; $\kappa_{\alpha} = \kappa_{\alpha}(a_{jj}^{\alpha})$ и $\beta_{\alpha} = \beta_{\alpha}(a_{jj}^{\alpha})$ - параметры наведенной анизотропии, определяемые выражениями

$$\beta_{\alpha}(x) = \frac{g_{\alpha} + p_{\alpha}x}{1 + p_{\alpha}x}; \quad \kappa_{\alpha}(x) = 1,2\beta_{\alpha}(x). \quad (3.2)$$

В статьях [74,75] определяющие уравнения первоначально формулируются в многомодовом приближении, а затем упрощаются. Изначально для выражений (3.2) было предположено, что номер моды никак не влияет на параметры наведенной анизотропии, но сравнение с экспериментальными данными показало некорректность данного утверждения. Именно поэтому было принято решение вернуться к многомодовому приближению.

В виду того, что влияние каждой определенной моды, на параметры наведенной анизотропии не одинаково, то рассматривается каждая мода отдельно, как показано в записи (3.2). Для нахождения κ_{α} использовалось соотношение $\kappa_{\alpha} = 1,2\beta_{\alpha}$, взятое из работы [68].

В связи с этим, система уравнений (3.1, 3.2) определена с точностью до параметров: η_{α} , τ_{α} , g_{α} , p_{α} , q_{α} , которые можно определить из экспериментов. При большом числе мод, число этих параметров особенно велико. Поэтому имеет смысл рассмотреть процедуру их определения более внимательно.

Параметры g_α и p_α зависят от номера моды, в связи с этим возникает большое количество переменных, поэтому нужно подобрать выражения зависимостей g_α и p_α , которые позволяли бы упростить расчет параметров модели.

Для подбора значений параметров анизотропии были рассмотрены четыре вида зависимостей параметров g_α и p_α от номера моды α :

$$g_\alpha = \frac{B}{1 + (\alpha - \alpha_0)^2}; \quad p_\alpha = \frac{P}{1 + (\alpha - \alpha_0)^2}, \quad (3.3)$$

$$g_\alpha = \frac{B \cdot (\alpha - \alpha_0)^2}{1 + (\alpha - \alpha_0)^2}; \quad p_\alpha = \frac{P \cdot (\alpha - \alpha_0)^2}{1 + (\alpha - \alpha_0)^2}, \quad (3.4)$$

$$g_\alpha = B \cdot \frac{3 + 2 \arctg(\alpha - \alpha_0)}{6}; \quad p_\alpha = P \cdot \frac{3 + 2 \arctg(\alpha - \alpha_0)}{6}, \quad (3.5)$$

$$g_\alpha = B \cdot \frac{3 - 2 \arctg(\alpha - \alpha_0)}{6}; \quad p_\alpha = P \cdot \frac{3 - 2 \arctg(\alpha - \alpha_0)}{6}. \quad (3.6)$$

Зависимости (3.3) и (3.6) показали наилучший результат при подстановке в выражения зависимости стационарной вязкости при растяжении и при их сравнении с экспериментальными данными.

Зависимость (3.3) изображена на рисунке 6. Изначально параметры g_α и p_α , возрастают при росте α , потом начинают убывать. Максимумы данных зависимостей попадают на середину интервала изменения, которую обозначим α_0 . График сравнения зависимости стационарной вязкости при растяжении с экспериментальными данными изображен на рисунке 7.

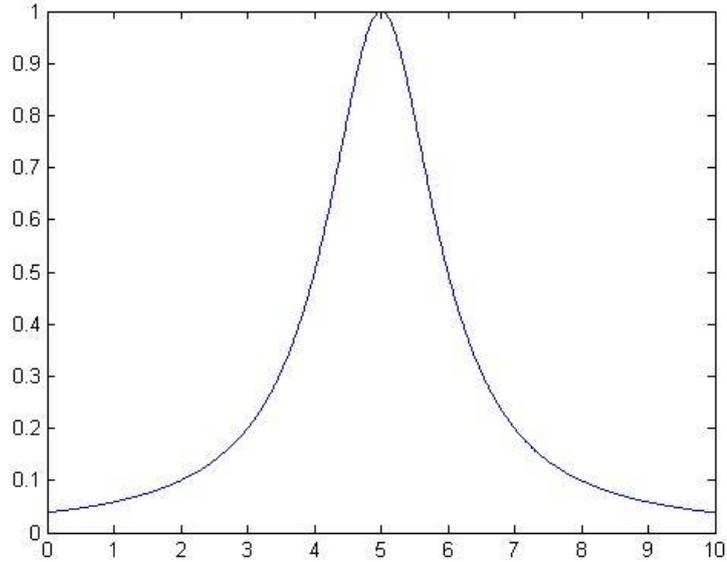


Рисунок 6 – Зависимость параметров g_α и p_α от номера моды α

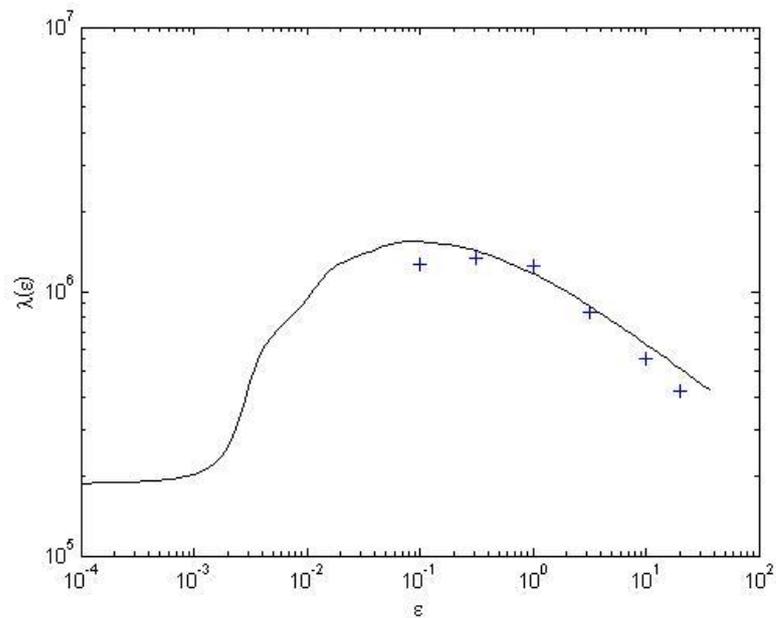


Рисунок 7 – Сравнение с экспериментальными данными зависимости вязкости при растяжении от скорости растяжения

Рассмотрим, как влияют введенные в выражения (3.3) параметры B и P на вид зависимости стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига. Расчеты для вискозиметрических функций как стационарных, так и нестационарных при простом сдвиге и одноосном растяжении по многомодовой модели выполняются

аналогично методам, изложенным в работе [68] для одномодовой модели. Поэтому рассмотрим только итоговые результаты представленные на рисунках 8-9.

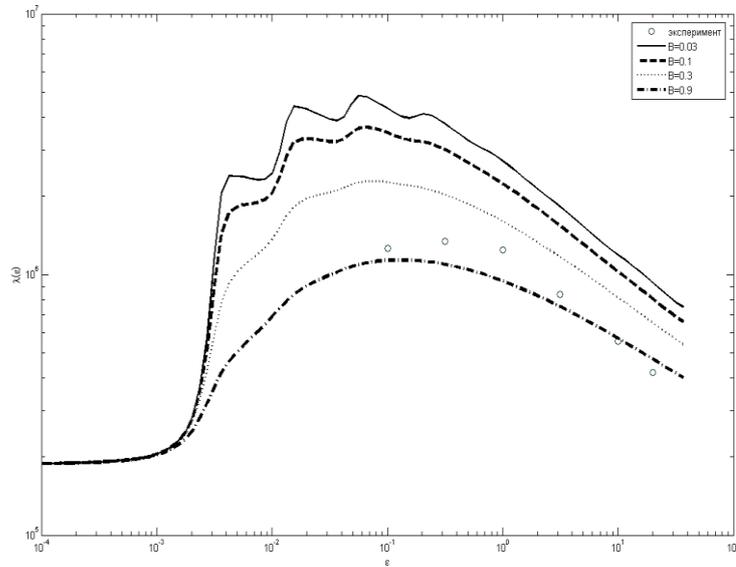


Рисунок 8 – Влияние параметра B на зависимость стационарной вязкости при растяжении (при $P=0,001$)

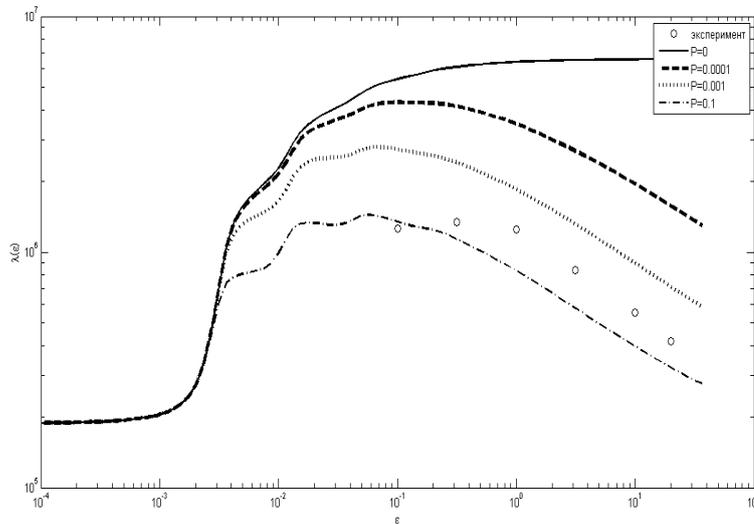


Рисунок 9 – Влияние параметра P на зависимость стационарной вязкости при растяжении (при $B=0,2$)

Аналогично рассмотрим, как влияют введенные в выражения (3.3) параметры B и P на вид зависимости стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига (рисунки 10-11).

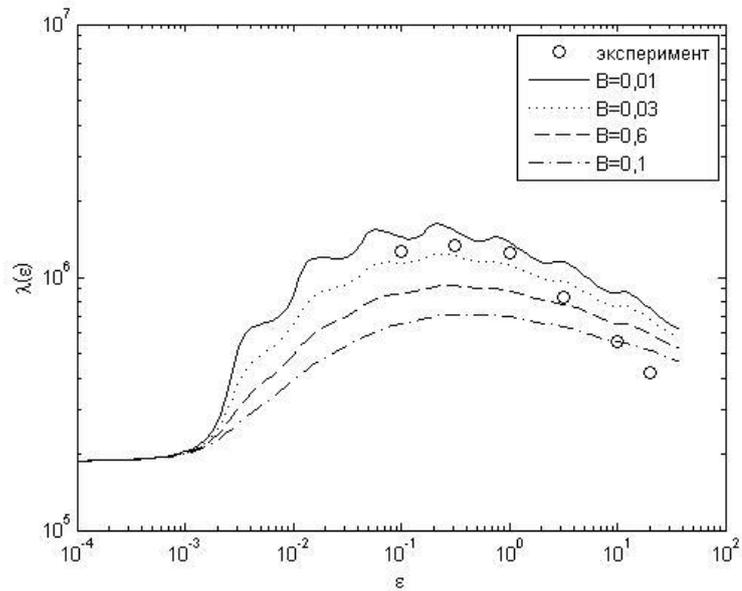


Рисунок 10 – Влияние параметра B на зависимость стационарной вязкости при растяжении от скорости растяжения (при $P=0,008$)

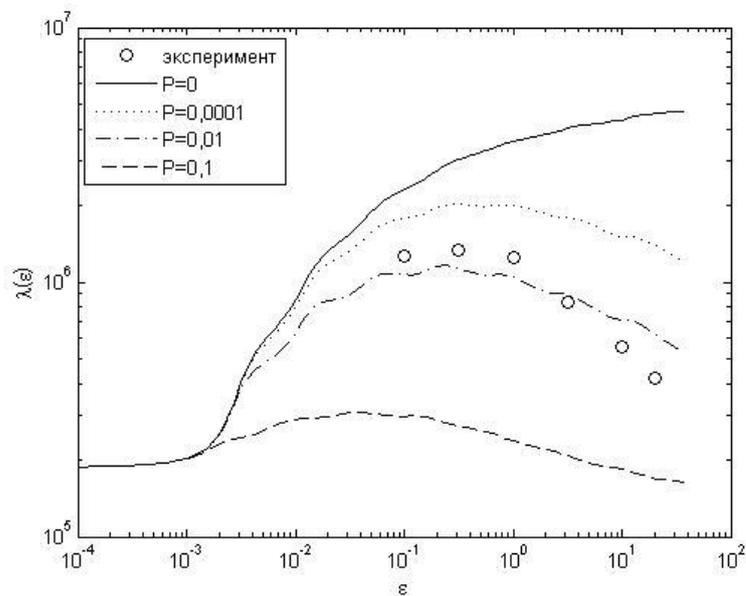


Рисунок 11 – Влияние параметра P на зависимость стационарной вязкости при растяжении от скорости растяжения (при $B=0,03$)

Из рисунков 8-11 можно заметить, что зависимость стационарной вязкости при растяжении имеет немонотонный характер с одной или несколькими точками перегиба. Для зависимости (3.3), с увеличением параметра B значение максимума на этой зависимости уменьшается. При $P = 0$ зависимость принимает монотонный характер. Это означает, что подбором параметров B и P можно в определенной степени точно описать зависимость стационарной вязкости. С помощью найденных для стационарной вязкости при растяжении значений параметров B и P можно описать и нестационарные эффекты при простом сдвиге и одноосном растяжении.

3.2 Численный эксперимент

Модель Виноградова–Покровского, как для одноосного растяжения, так и для прямого сдвига представляется с помощью систем обыкновенных дифференциальных уравнений.

Для одноосного растяжения получается следующая система дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} a_{11} - 2\varepsilon a_{12} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0} a_{11} &= \frac{2}{3} \varepsilon - \frac{3\beta}{\tau_0} (a_{11}^2 + a_{12}^2), \\ \frac{d}{dt} a_{12} - \varepsilon a_{22} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0} a_{12} &= -\frac{1}{3} \varepsilon - \frac{3\beta}{\tau_0} a_{12} (a_{11} + a_{22} + a_{33}), \\ \frac{d}{dt} a_{22} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0} a_{22} &= -\frac{3\beta}{\tau_0} (a_{12}^2 + a_{22}^2). \end{aligned}$$

Для простого сдвига имеем аналогичную систему, но с большим количеством уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} a_{11} - 2\varepsilon a_{11} + \frac{1+(\kappa-\beta)I}{\tau_0} a_{11} &= \frac{2}{3} \varepsilon - \frac{3\beta}{\tau_0} (a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2), \\ \frac{d}{dt} a_{12} + \frac{1+(\kappa-\beta)I}{\tau_0} a_{12} &= -\frac{3\beta}{\tau_0} (a_{11}a_{12} + a_{12}a_{22} + a_{13}a_{23}), \\ \frac{d}{dt} a_{13} - \frac{\varepsilon}{2} a_{13} + \frac{1+(\kappa-\beta)I}{\tau_0} a_{13} &= -\frac{3\beta}{\tau_0} (a_{11}a_{13} + a_{12}a_{23} + a_{13}a_{33}), \\ \frac{d}{dt} a_{22} + \varepsilon a_{22} + \frac{1+(\kappa-\beta)I}{\tau_0} a_{22} &= -\frac{\varepsilon}{3} - \frac{3\beta}{\tau_0} (a_{12}^2 + a_{22}^2 + a_{23}^2), \\ \frac{d}{dt} a_{23} + \varepsilon a_{23} + \frac{1+(\kappa-\beta)I}{\tau_0} a_{23} &= -\frac{3\beta}{\tau_0} (a_{12}a_{13} + a_{22}a_{23} + a_{23}a_{33}), \\ \frac{d}{dt} a_{33} + \varepsilon a_{33} + \frac{1+(\kappa-\beta)I}{\tau_0} a_{33} &= -\frac{\varepsilon}{3} - \frac{3\beta}{\tau_0} (a_{13}^2 + a_{23}^2 + a_{33}^2). \end{aligned}$$

В работе данные системы уравнений были решены численно. В случае численного решения системы дифференциального уравнения искомую функцию $y = \varphi(x)$ нужно находить не в качестве формул, а в качестве таблицы значений в некоторых точках необходимого интервала. Существует огромное количество численных методов для решения обыкновенных дифференциальных уравнений. Нами были использованы три различных численных метода: метод Адамса, метод Рунге-Кутты 2 порядка и метод Рунге-Кутты 5 порядка, но все они дали аналогичные результаты. В итоге для расчетов нами был выбран метод Рунге-Кутты 5 порядка.

Так как поставленную задачу решали численно, была выбрана среда разработки, которая обеспечивает удобство и доступность решения. Matlab является распространенным среди ученых и инженеров математическим пакетом. Данный пакет имеет большое количество заранее встроенных функций для расчета, оптимизации, моделирования и представления информации. Большая часть функций пакета Matlab представлена на собственном скриптовом языке, очень похожим на Си, Java и Fortran синтаксис. Язык Matlab – это высокоуровневый язык программирования. Он имеет в составе своей структуры данных, которые основаны на матрицах, а также большое количество встроенных функций для расчётов [77]. Данная среда языка имеет возможность для объектно-ориентированного программирования, и при этом есть возможность работать с интерфейсами программ, которые имеют платформу написанную на другом языке

программирования. Во время работы в Matlab есть возможность работать с двумя видами программ: скрипты и функции. Функция – это подпрограмма, которая имеет входные значения и выходные переменные, она имеет собственное рабочее пространство, которое предназначено для хранения внутренних переменных и промежуточных результатов вычислений. Подобного вида пространства нет у второго вида программ – скриптов.

Созданные на Matlab подпрограммы и программы сохраняются в текстовые файлы без необходимости компиляции в машинный код. Так же, есть возможность сохранить программы в альтернативном формате, он называется *pre-parsed*. Уникальность этих программ заключается в том, что они переписываются в удобный для дальнейшего исполнения вид, а, следовательно, могут быть выполнены значительно быстрее [78]. Для написания программного обеспечения по моделированию вискозиметрических течений нами был выбран именно пакет Matlab.

На основе выбранной модели был спроектирован программный комплекс и выполнена его программная реализация при помощи математического пакета Matlab. Комплекс содержит программы для вычисления следующих характеристик: зависимости стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига, зависимости стационарной вязкости при растяжении от скорости растяжения, установления вязкости при одноосном растяжении, установления вязкости при простом сдвиге, установления первой разности нормальных напряжений, динамического модуля сдвига, сдвигового напряжения при периодических деформациях. Так же реализованы модификации данных программ на многомодовый случай. Данный комплекс упрощает работу с моделью, и расширяет возможности исследования.

Все программы моделирования написаны в редакторе (Editor) и сохранены с расширением «*m*». В первую очередь в программах объявляются переменные, затем считываются данные, которые хранятся в текстовом файле формата *txt*. После этого задаются массивы исходных данных. Вычисление данных происходит

в циклах и с помощью встроенных функций и введенных формул. Все полученные в результате вычислений графики возможно экспортировать, как в векторном, так и в растровом форматах. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ приведено в приложении А.

3.3 Нелинейные нестационарные эффекты в случае сдвига и одноосного растяжения

На основе многомодовой реологической модели, было выполнено моделирование нелинейных эффектов при сдвиге и одноосном растяжении и их сравнение с экспериментальными данными.

Использовались экспериментальные данные, описанные в работе [79], где были исследованы два образца расплавов сильно разветвленного полиэтилена низкой плотности, который используется для изготовления пленок (LDPE Bralen RB0323, Slovnaft, Словакия и LDPE Escorene LD165BW1, Exxon, США). Эксперименты были проведены при температуре 200°C. В работе [79] были рассчитаны разнообразными способами установление напряжений, модули упругости и потерь, коэффициент первой разности нормальных напряжений и переходное и установившееся состояние сдвиговой вязкости. При получении экспериментальных данных для стационарного сдвига и коэффициентов первой разности нормальных напряжений при высоких скоростях сдвига был использован капиллярный реометр RH7 (Rosand Precision). С помощью метода, на основе определения выходного напряжения на целевой матрице были получены значения коэффициента первой разности нормальных напряжений. Вязкость при одноосном растяжении была измерена с помощью реометра ARES 2000, который оборудован универсальной тестирующей платформой типа SER (модель SER-HV-A01) от Xpansion Instruments. Более подробно эксперимент описан в работе [80].

На рисунке 12 показаны зависимости вязкостей при сдвиге и растяжении. По рисунку видно, что модель (3.1) с достаточно точно описывает особенности

поведения сдвиговой вязкости и немонотонную зависимость вязкости при растяжении. Так же видно, что для исследуемой модели выполняется правило Кокса–Мерца.

На рисунках 13 и 14 показаны нестационарные зависимости установления вязкости и коэффициента первой разности нормальных напряжений при простом сдвиге. По рисункам можно сделать вывод, что при не больших скоростях сдвига виден монотонный выход рассчитанных значений на стационар, а при достаточно больших скоростях сдвига эти зависимости уже начинают проходить через максимум.

На рисунке 15 приведены нестационарные зависимости установления вязкости при одноосном растяжении.

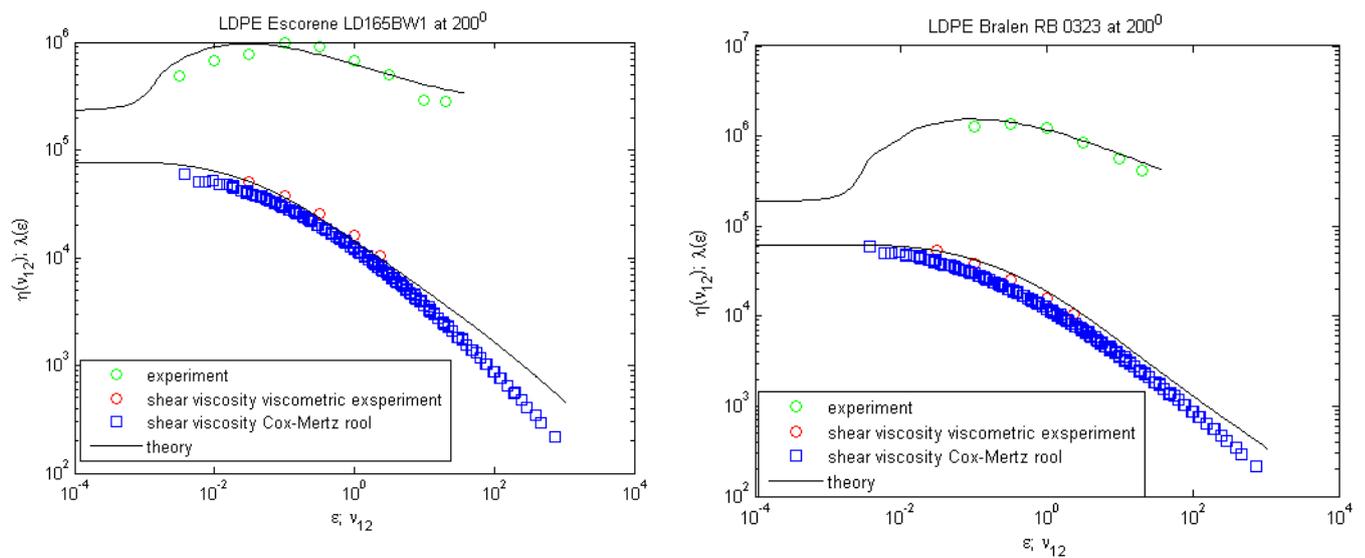


Рисунок 12 – Сравнение с экспериментальными данными зависимостей стационарных вязкостей при растяжении и простом сдвиге

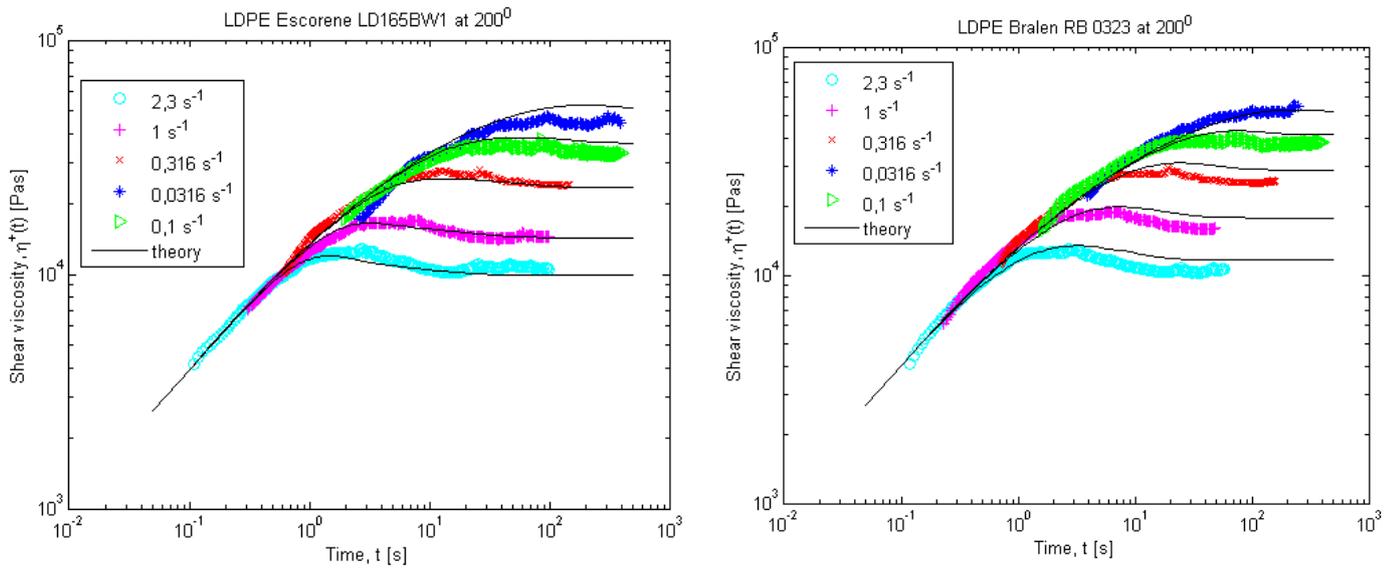


Рисунок 13 – Сравнение с экспериментальными данными зависимостей установления сдвиговой вязкости

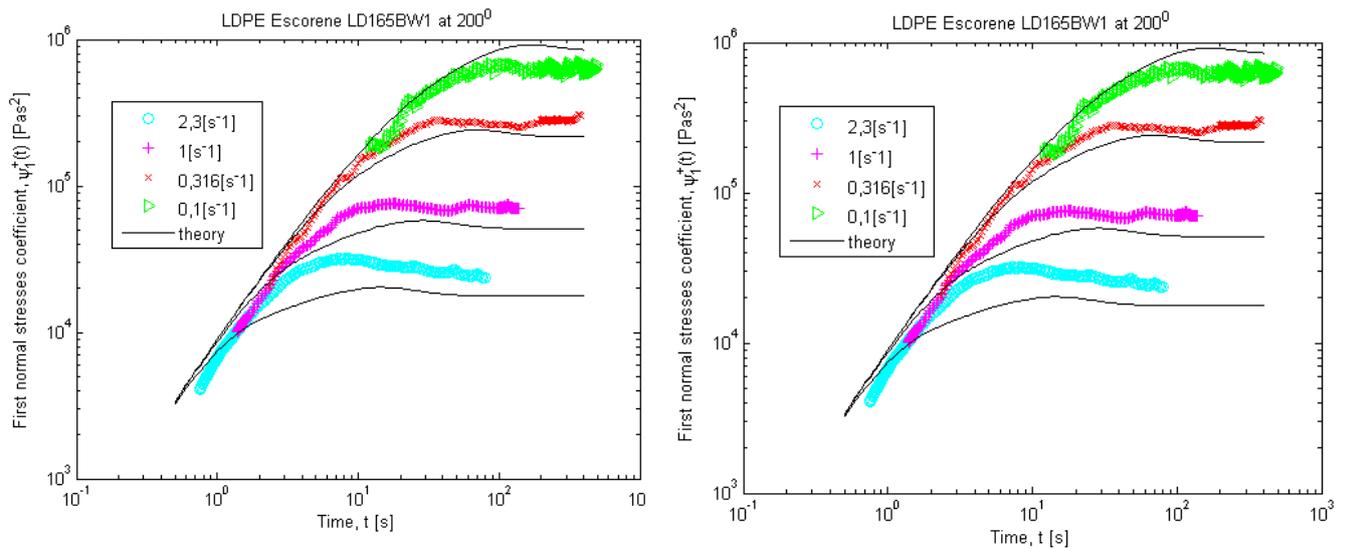


Рисунок 14 – Сравнение зависимостей с экспериментальными данными установления первой разности нормальных напряжений

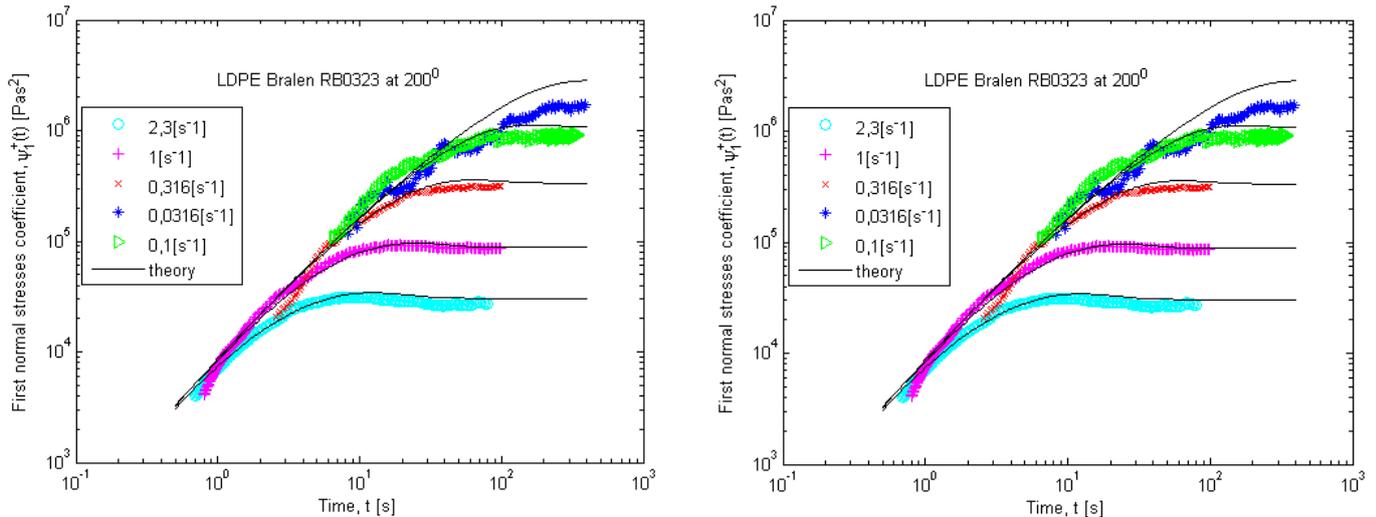


Рисунок 15 – Сравнение с экспериментальными данными зависимостей установления вязкости при одноосном растяжении

Расчёты в итоге демонстрируют монотонный выход вязкости на фиксированные значения, при этом значения максимума достигаются тем быстрее, чем выше скорость растяжения. Из приведенных расчётов по модели (3.1) можно сделать вывод, что она достаточно хорошо описывает начальный участок рассматриваемой зависимости. Однако в экспериментальных зависимостях наблюдается разрушение образцов при увеличении скорости растяжения. Именно это явление никак не учтено при формулировке модели (3.1), поэтому при больших временах поведение теоретических зависимостей и экспериментальных данных существенно отличаются. Стоит заметить, что аналогичный недостаток имеется и у других реологических моделей [75,76].

Отметим, что при проведении расчетов были использованы следующие значения, введенных в (3.3) параметров модели: для образца 1 $B = 0,65$; $P = 0,002$; $\alpha_0 = 5$ и для образца 2 $B = 0,85$; $P = 0,002$; $\alpha_0 = 6,5$

Из приведенных выше сравнений и расчетов можно сделать вывод, что приведенная многомодовая модель позволяет максимально точно описывать нестационарные и стационарные характеристики расплавов разветвленных полимеров. Так же можно предполагать, что модель (3.1) будет пригодной и для концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров. При этом есть

возможность использования этой модели для моделирования более сложных течений текучих полимерных сред.

3. 4 Метод малоамплитудного динамического сдвига

Рассмотрим две плоские параллельные пластины между которыми помещен полимерный образец. Нижняя пластина покоится, а верхняя совершает колебания, по гармоническому закону с частотой ω и амплитудой A . Расположим координатные оси XYZ как показано на рисунке 1. В результате в образце реализуются сдвиговые деформации, однако вдоль оси Z изменения не происходят, то есть OZ нейтральна к деформированию.

Если взять $y = h$, где h – расстояние между пластинами, то закон смещения верхней пластины или деформация образца будет иметь вид $x = A \sin \omega t$, где A – амплитуда деформирования. Тогда скорость деформации можно выразить следующим образом $V_x = dx / dt = A \omega \cos \omega t$. При расстоянии между пластинами сопоставимыми с амплитудой деформирования, распределение скоростей в зазоре будет иметь линейный характер (рисунок 1). Отсюда зависимость скорости в образце вдоль оси OX можно выразить как $V_x(y) = A \omega (y / h) \cos \omega t$, и взяв от нее производную по y найдем градиент скорости деформации, в данном случае он будет выглядеть следующим образом:

$$v_{12} = \frac{dV_x}{dy} = \frac{A}{h} \omega \cos \omega t = \gamma_0 \omega \cos \omega t, \quad (3.7)$$

где $\gamma_0 = A / h$ – относительная амплитуда деформации. Зависимость напряжений от скорости деформации v_{12} используется при исследовании

Таким образом, если деформирование образца происходит по синусоидальному закону, то скорость деформации будет иметь вид косинусоиды, а напряжения будут отставать от деформации на угол ϕ . Для напряжений в процессе деформирования можно наблюдать эффект запаздывания отклика полимерной системы от деформации или скорости деформации (рисунок 16).

$$\begin{aligned}
\sigma_{12}(t) &= G'(\omega)\gamma_0 \sin \omega t + G''(\omega)\gamma_0 \cos \omega t = \\
&= \gamma_0 \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \left(\frac{G'(\omega)}{\sqrt{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2}} \sin \omega t + \frac{G''(\omega)}{\sqrt{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2}} \cos \omega t \right) = \quad (3.8) \\
&= \gamma_0 \sqrt{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2} (\cos \varphi \sin \omega t + \sin \varphi \cos \omega t) = \\
&= \gamma_0 \sqrt{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2} \sin(\omega t + \varphi),
\end{aligned}$$

где $\varphi = \arctg(G''(\omega)/G'(\omega))$ – угол сдвига фаз или угол потерь.

Частотные зависимости компонент динамического модуля сдвига изучены достаточно хорошо [46,68, 81-85]. При различных частотах вязкие свойства материала могут преобладать над упругими и наоборот. Если ограничиться рассмотрением только одного релаксационного процесса с характерным временем τ_0 , то при $\omega \ll 1/\tau_0$ модуль потерь много больше модуля упругости ($G''(\omega) \gg G'(\omega)$), тогда материал ведет себя как вязкая жидкость. При этом $\varphi \approx \pi/2$.

При $\omega = 1/\tau_0$ модуль потерь равен модулю упругости ($G''(\omega) = G'(\omega)$) и $\varphi = \pi/4$.

Если $\omega \gg 1/\tau_0$ модуль потерь много меньше модуля упругости ($G''(\omega) \ll G'(\omega)$), и материал ведет себя как упругое тело. При этом $\varphi \rightarrow 0$.

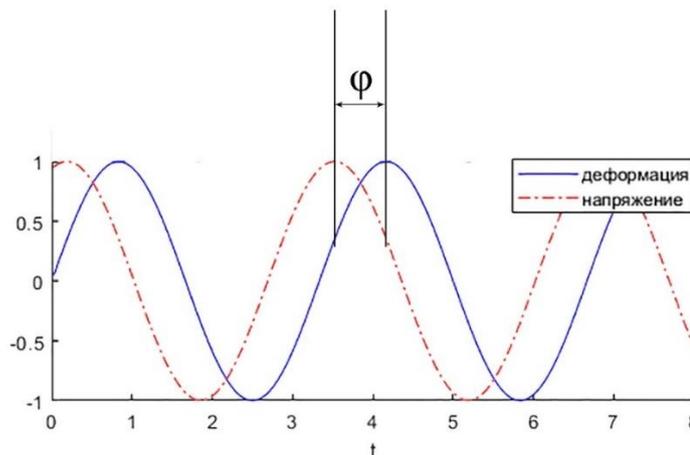


Рисунок 16 – Зависимость нормализованных напряжений и деформации от времени

Удобным способом визуального представления результатов служит отказ от использования времени как аргумента и построение фазового портрета зависимости напряжения от деформации. Такой портрет называется фигурой Лиссажу. Для области линейной вязкоупругости фигуры Лиссажу представляются эллипсами, а в нелинейной области происходит их отклонение от эллипсоидной формы [18,19]. В случае малых колебаний это легко показать аналитически, при больших амплитудах деформирования возможен только численный расчёт [85].

Убедимся в этом для случая малых осциллирующих колебаний. Для этого запишем связь между нормализованными сдвиговым напряжением и деформацией в параметрической форме:

$$\begin{cases} y = \cos \varphi \sin \omega t + \sin \varphi \cos \omega t \\ x = \sin \omega t \end{cases} .$$

$$\text{Тогда } y = \cos \varphi \cdot x + \sin \varphi \sqrt{1 - x^2} ;$$

$$y - \cos \varphi \cdot x = \sin \varphi \sqrt{1 - x^2} ;$$

$$y^2 - 2 \sin \varphi x y + \cos^2 \varphi x^2 = \sin^2 \varphi (1 - x^2) ;$$

$$x^2 - 2 \cos \varphi x y + y^2 = \sin^2 \varphi . \quad (3.9)$$

Таким образом, фазовой траекторией является кривая второго порядка (уравнение 3.9): $a_1 x^2 + 2a_2 xy + a_3 y^2 = a_4$, чтобы установить её тип, выполним поворот осей координат. Определения угла поворота воспользуемся выражением [86]:

$$\operatorname{ctg} 2\alpha = \frac{a_1 - a_3}{2a_2} = 0 .$$

То есть, поворот осей координат нужно выполнить на $\pi / 4$. Тогда, замена переменных для приведения кривой (3.9) к каноническому виду будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} x = \frac{\sqrt{2}}{2} X - \frac{\sqrt{2}}{2} Y \\ y = \frac{\sqrt{2}}{2} X + \frac{\sqrt{2}}{2} Y \end{cases},$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} X^2 - 2 \cdot \frac{1}{2} XY + \frac{1}{2} Y^2 + 2 \cos \varphi \frac{1}{2} (X^2 - Y^2) + \frac{1}{2} X^2 + 2 \cdot \frac{1}{2} XY + \frac{1}{2} Y^2 = \\ & = \sin^2 \varphi X^2 (1 + \cos \varphi) + Y^2 (1 - \cos \varphi) = \\ & = \sin^2 \varphi \frac{X^2}{\frac{\sin^2 \varphi}{1 - \cos \varphi}} + \frac{Y^2}{\frac{\sin^2 \varphi}{1 + \cos \varphi}} = 1. \end{aligned}$$

(3.10)

Уравнение (3.10) является каноническим уравнением эллипса, а его полуоси будут иметь следующий вид:

$$a = \sin \varphi / \sqrt{1 - \cos \varphi}; b = \sin \varphi / \sqrt{1 + \cos \varphi}, \text{ откуда видно, что } a \geq b.$$

При $\omega \ll 1 / \tau_0$, $\varphi \rightarrow \frac{\pi}{2}$, $a \rightarrow 1$ и $b \rightarrow 1$, тогда эллипс вырождается в

окружность.

При $\omega \gg 1 / \tau_0$, $a \rightarrow \sqrt{2}$ и $b \rightarrow 0$ и эллипс вырождается в отрезок по оси ОХ (рисунок 17).

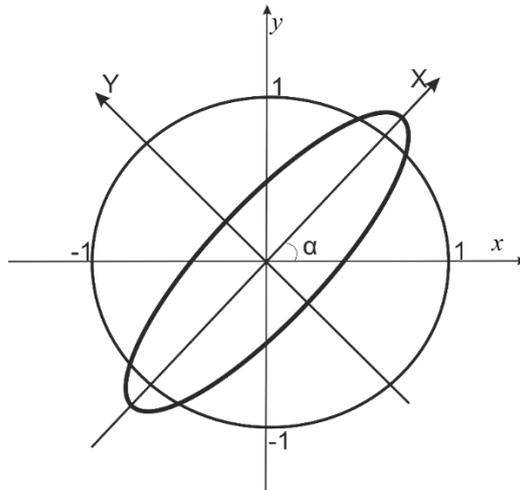


Рисунок 17 – Зависимость нормированных сдвиговых напряжений от нормированной деформации

Аналогично строится фазовый портрет в нормированных координатах: напряжения - скорость деформации. При этом система будет иметь вид:

$$\begin{cases} y = \cos\varphi \sin\omega t + \sin\varphi \cos\omega t \\ x = \cos\omega t \end{cases},$$

где y – нормированное напряжение, x – нормированная скорость деформации.

После аналогичных преобразований получим:

$$\frac{X^2}{\frac{\cos^2\varphi}{1+\sin\varphi}} + \frac{Y^2}{\frac{\cos^2\varphi}{1-\sin\varphi}} = 1.$$

Это так же эллипс с полуосями $a = \cos\varphi / \sqrt{1+\sin\varphi}$; $b = \cos\varphi / \sqrt{1-\sin\varphi}$, $a \leq b$.

При $\omega \ll 1/\tau_0$, $a \rightarrow 0$ и $b \rightarrow \sqrt{2}$, эллипс вырождается в отрезок по оси ОУ.

При $\omega \gg 1/\tau_0$, $a \rightarrow 1$ и $b \rightarrow 1$, и эллипс вырождается в окружность.

Отметим, что интерпретация отклика с помощью фазовых траекторий чаще используется при изучении нелинейных эффектов. В случае линейной вязкоупругости, рассматриваемой в этом разделе, поведение принято описывать с помощью частотных зависимостей, которые составляют динамический модуль сдвига: модуль упругости $G'(\omega)$ и модуль потерь $G''(\omega)$, которые были введены в (3.8). Выражения для которых были выведены в [68].

При рассмотрении простого осциллирующего сдвигового течения с частотой ω и не большой амплитудой, большая часть реологических моделей показывает аналогичный результат. При этом поведение полимерной системы можно охарактеризовать частотными зависимостями, составляющими динамический модуль сдвига, подробный вывод которых представлен в работе [68].

$$G'(\omega) = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\omega^2 \tau_{\alpha} \eta_{\alpha}}{1 + (\omega \tau_{\alpha})^2}, \quad G''(\omega) = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\omega \eta_{\alpha}}{1 + (\omega \tau_{\alpha})^2}. \quad (3.11)$$

Представленные соотношения одинаковы с результатами расчетов на основе других реологических моделей.

Есть возможность сравнить с экспериментом, вычисленные по уравнениям (3.11) компоненты динамического модуля, при этом расчеты были проведены для

10 мод. В таблице 1 приведены значения параметров модели, подобранные из условия наилучшего соответствия экспериментальных данных и расчетных зависимостей [68]. Значения параметра η_α были найдены по формуле $\eta_\alpha = g_\alpha \tau_\alpha$.

Были построены частотные зависимости компонент динамического модуля для десяти модового приближения и экспериментальных данных LDPE Escorene LD165BW1, Exxon, США. При этом расчеты показывают, что десятимодовое приближение позволяет адекватно описывать частотные зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ (рисунок 18).

Таблица 1 – Параметры g_α , τ_α и η_α для двух образцов

№	g_α , Па	τ_α , с	η_α , Па·с	g_α , Па	τ_α , с	η_α , Па·с
	LDPE Bralen RB0323			LDPE Escorene LD165BW1		
1	121440	0,00134	162,7	109430	0,00154	168,5
2	35292	0,0052	183,5	37350	0,00633	236,4
3	33443	0,0202	673,9	32409	0,026	843,3
4	19480	0,078	1520	15250	0,107	1630
5	11923	0,302	3604	11080	0,439	14710
6	5763.6	1,171	6749	4836	1,802	8704
7	2574.6	4,54	11680	1986,65	7,404	14710
8	800.9	17,57	14070	494,7	30,4	15046
9	213.4	68,07	14530	110,16	125	13760
10	34.69	263,7	9146	33,38	513	17126

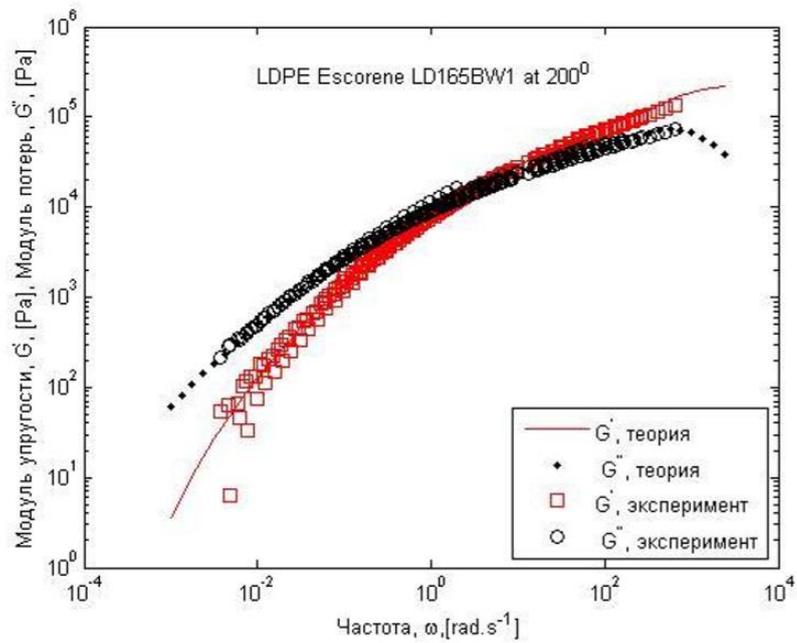


Рисунок 18 – Зависимость компонент динамического модуля от частоты для LDPE Escorene LD165BW1

Из полученного сравнения можно сделать вывод, что многомодовая модель позволяет достаточно точно описывать компоненты динамического модуля для расплава полимера.

На основе модели (3.1) было проанализировано поведения модуля упругости и модуля потерь, при увеличении амплитуды деформирования (рисунок 19-20).

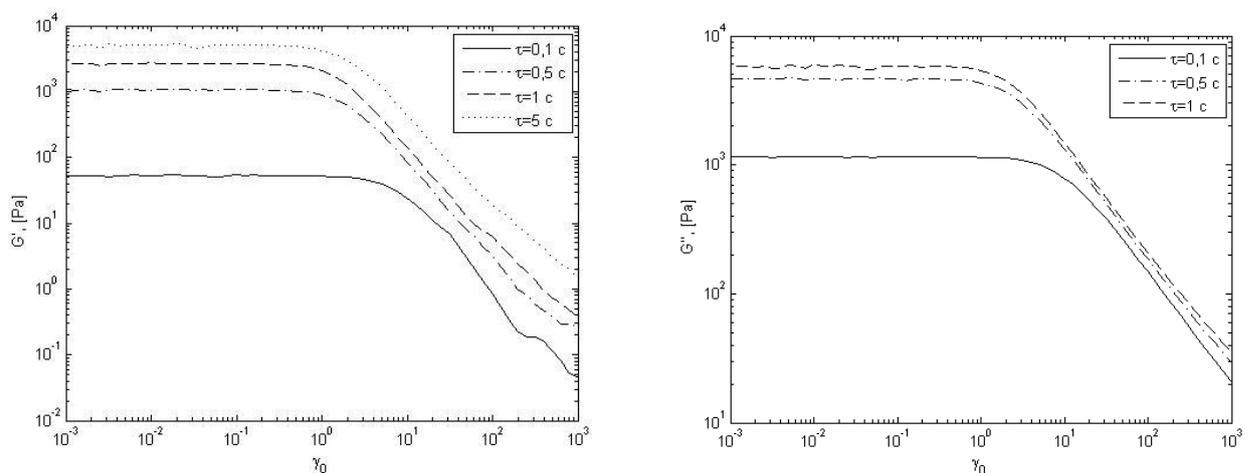


Рисунок 19 – Поведение компонент динамического модуля при изменении времени релаксации

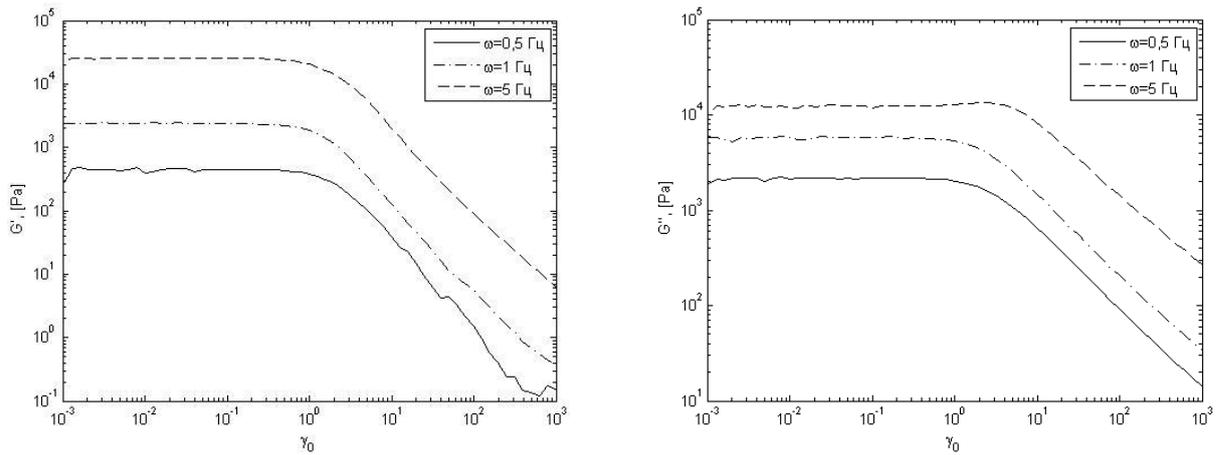


Рисунок 20 – Поведение компонент динамического модуля при изменении частоты

Из приведенных графиков можно увидеть, что при увеличении амплитуды деформирования поведение зависимостей компонент динамического модуля становится нестабильным.

Для компонент динамического модуля было выполнено сравнение с экспериментальным данным из работы [18]. В которой исследовались эксперименты с применением больших деформаций на примере полиизобутилена и полиизопрена, находящегося в вязкотекучем и высокоэластическом состоянии. Сравнение расчётных зависимостей и компонент динамического модуля показано на рисунках 21-23.

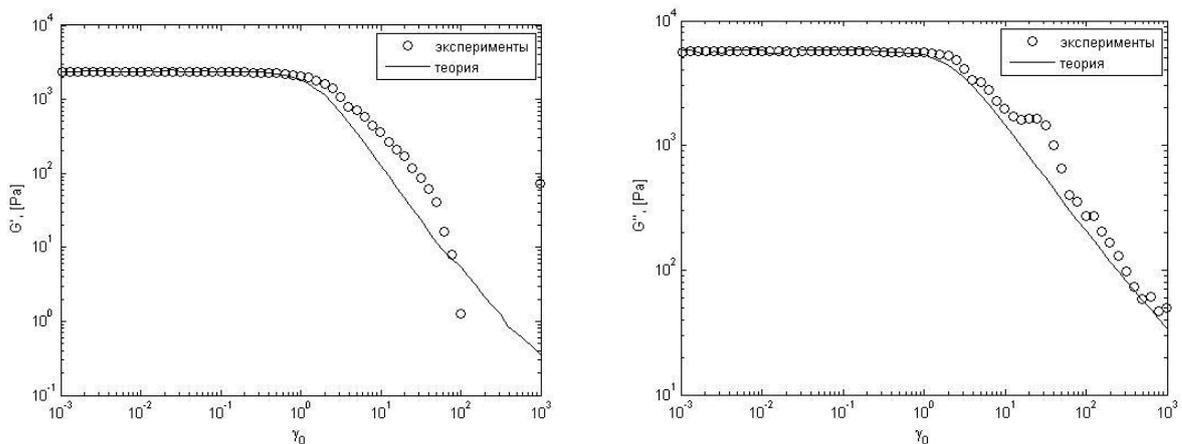


Рисунок 21 – Компоненты динамического модуля для полиизопрена при 20 °С и частоте 1 Гц

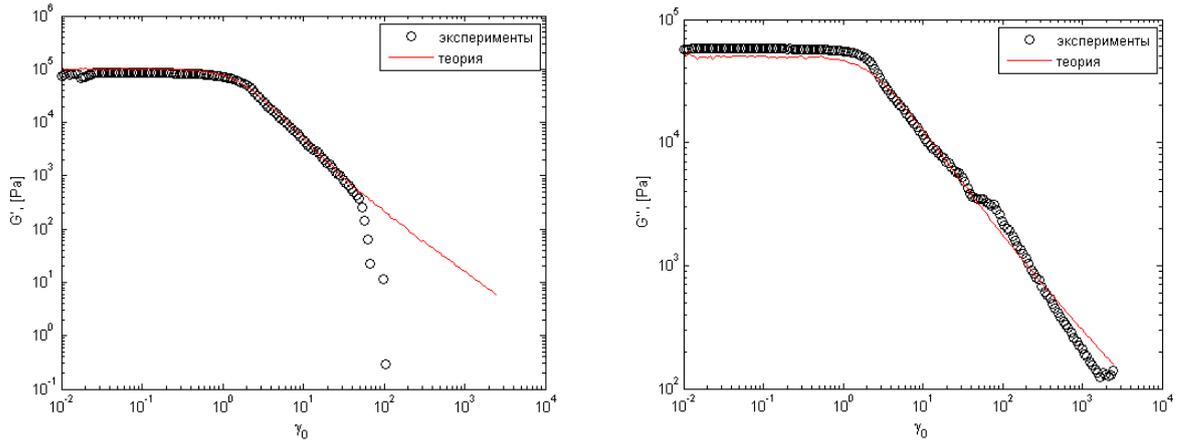


Рисунок 22 – Компоненты динамического модуля для полиизобутилена при 20 °С и частоте 1 Гц

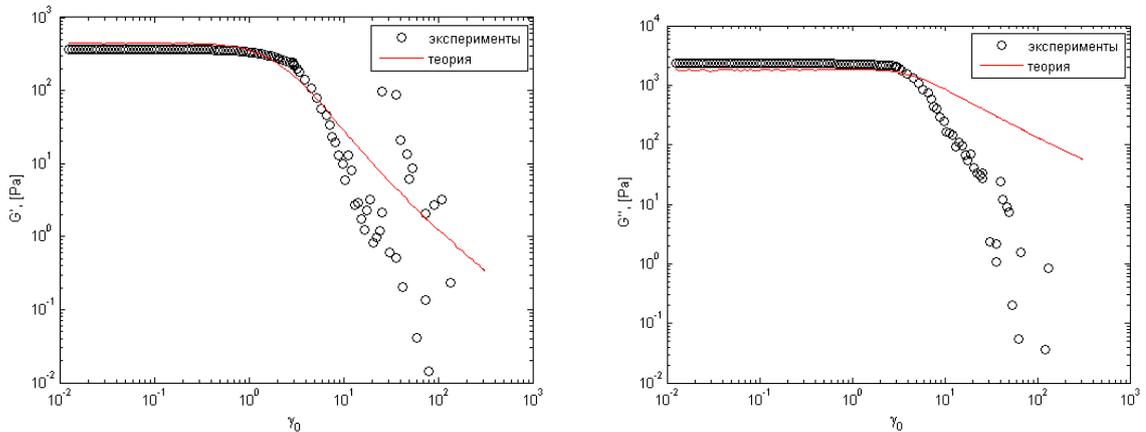


Рисунок 23 – Компоненты динамического модуля для полиизобутилена при 150 °С и частоте 3 Гц

Из полученных результатов можно сделать вывод, что при увеличении частоты компоненты динамического модуля уже не имеют вид постоянной зависимости и наблюдается рассеивание экспериментальных точек. Это сильнее всего наблюдается при высокой частоте колебаний. Так же можно заметить, что области больших амплитуд деформирования компоненты динамического модуля уже не могут характеризовать свойства материала. Поэтому для исследования свойств в данной области нами были рассмотрены другие методы.

В главе 3 рассмотрена модификация модифицированной реологической модели на многомодовый случай, на основе данной модификации было проведено моделирование вискозиметрических функций и выяснено влияние на них

параметров модели. На основе имеющихся экспериментальных данных было выполнено сравнение расчетов с экспериментами. Сравнение показало, как качественное, так и количественное соответствие расчетов реальным течениям полимерных материалов. Так же был исследован метод малоамплитудного динамического сдвига, установлена связь между свойствами материала и параметрами эллипса являющегося фазовой траекторией в координатах нормализованное сдвиговое напряжение – деформация. Выполнено сравнение компонент динамического модуля с экспериментальными данными, выяснено влияние на них параметров модели. Установлено, что при увеличении амплитуды деформирования значения компонент динамического модуля не могут характеризовать свойства материала.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛА В РЕЖИМЕ БОЛЬШИХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Испытания при периодических деформациях образца с большой амплитудой широко применяется для исследования нелинейного поведения сложных жидкостей. В случае LAOS напряжение уже не является правильной гармоникой, т.е. при исследовании отклик материала представляет собой различные искаженные синусоидальные волны для различных материалов. Это означает, что данный материал уже не в состоянии реагировать линейным образом на приложенные деформации. Отсюда следует, что материальные функции, такие как G' и G'' больше не имеют такого смысла, как при SAOS. Значительные усилия были приложены для получения полезной информации из экспериментов LAOS.

4.1 Основные методы исследования

Увеличение нелинейности отклика материала при увеличении амплитуды деформирования можно наблюдать в первую очередь при непосредственном анализе отклика материала, как зависимости напряжения от времени. В зависимости от свойств материала наблюдается изначально наклон в левую либо правую стороны, при дальнейшем увеличении можно наблюдать появление ступеньки на одном из фронтов. Для удобства и наглядности возможна нормализация отклика, однако данный метод не позволяет количественно оценить нелинейность и сделать вывод о изменении свойств материала при увеличении амплитуды деформирования. В некоторых работах проводилось исследование именно этим способом, и наблюдалось что, наклон напряжения «вперед» типичен для полимерных расплавов и растворов с линейной цепной структурой, тогда как форма наклона напряжения «назад» характерна для суспензий и расплавов полимера с разветвленными цепями.

Одним из методов исследования LAOS является интерпретация в терминах Фурье-анализа. В работах [6,87-94] представлено широкое применение анализа

Фурье для LAOS в различных системах. Преобразование Фурье представляет внутренние периодические вклады в зависящий от времени сигнал и отображает соответствующие амплитуды и фазы (или действительную и мнимую части) как функцию частоты. Чтобы реализовать этот метод, к сигналу напряжения сдвига $\sigma(t)$ применяется одностороннее дискретное комплексное преобразование Фурье.

В общем случае преобразование Фурье является обратимым линейным комплексным преобразованием на бесконечном интервале - это линейное математическое преобразование, определенное для любого сигнала, которое мы используем для количественной оценки механических нелинейностей. Предоставляя «монохроматическую» или единственную входную частоту ω , гарантируется, что любой выход из системы на частотах, отличных от ω , связан с нелинейностью в отклике системы. Любая линейная суперпозиция различных сигналов во временной области также приведет к линейной суперпозиции в частотной области, поскольку преобразование Фурье является математически линейной операцией.

Фурье-анализ по своей сути сложен, так как даже для набора данных реальной области времени это преобразование приводит к сложному спектру с действительными и мнимыми компонентами спектра [91].

Так же для описания нелинейного отклика очень часто используются графические представления, такие как фигуры Лиссажу (рисунок 24). Для случая линейного вязкоупругого поведения данные параметрические зависимости напряжения от деформации, либо напряжения от скорости деформации представляют собой эллипсы с малой осью, которая сужается с увеличением частоты, т.е. меньше энергии рассеивается в высокочастотной упругой области. При увеличении частоты деформирования, фигуры отклоняются от эллиптической формы. Изменение формы искаженных форм напряжения может быть связана с систематическими изменениями внутренней микроструктуры материала или топологии полимера (линейная или разветвленная цепь). При помощи анализа этих фигур можно сделать выводы о свойствах и характере поведения материала,

например, увеличение ширины фигуры указывает на преобладание вязких свойств над упругими и наоборот.

На рисунке 24 представлена диаграмма состояния зависимости сдвигового напряжения от скорости сдвига или от напряжения сдвига. Фигуры Лиссажу построенные в координатах напряжение – деформация представляют меру упругости материала, тогда как фигуры, построенные в координатах напряжение – скорость деформации, меру вязкости. Построение фигур Лиссажу в координатах напряжение, деформация, скорость деформации позволяет исследовать свойства материала как в зависимости от амплитуды деформирования, так и в зависимости от частоты.

Главным достоинством данного метода является наглядность представления результатов. На представленной диаграмме видны предельные состояния материала, то есть в абсолютно упругом и абсолютно вязком материале фигуры Лиссажу вырождаются в отрезок. Такой же результат показывают и модельные расчёты [95].

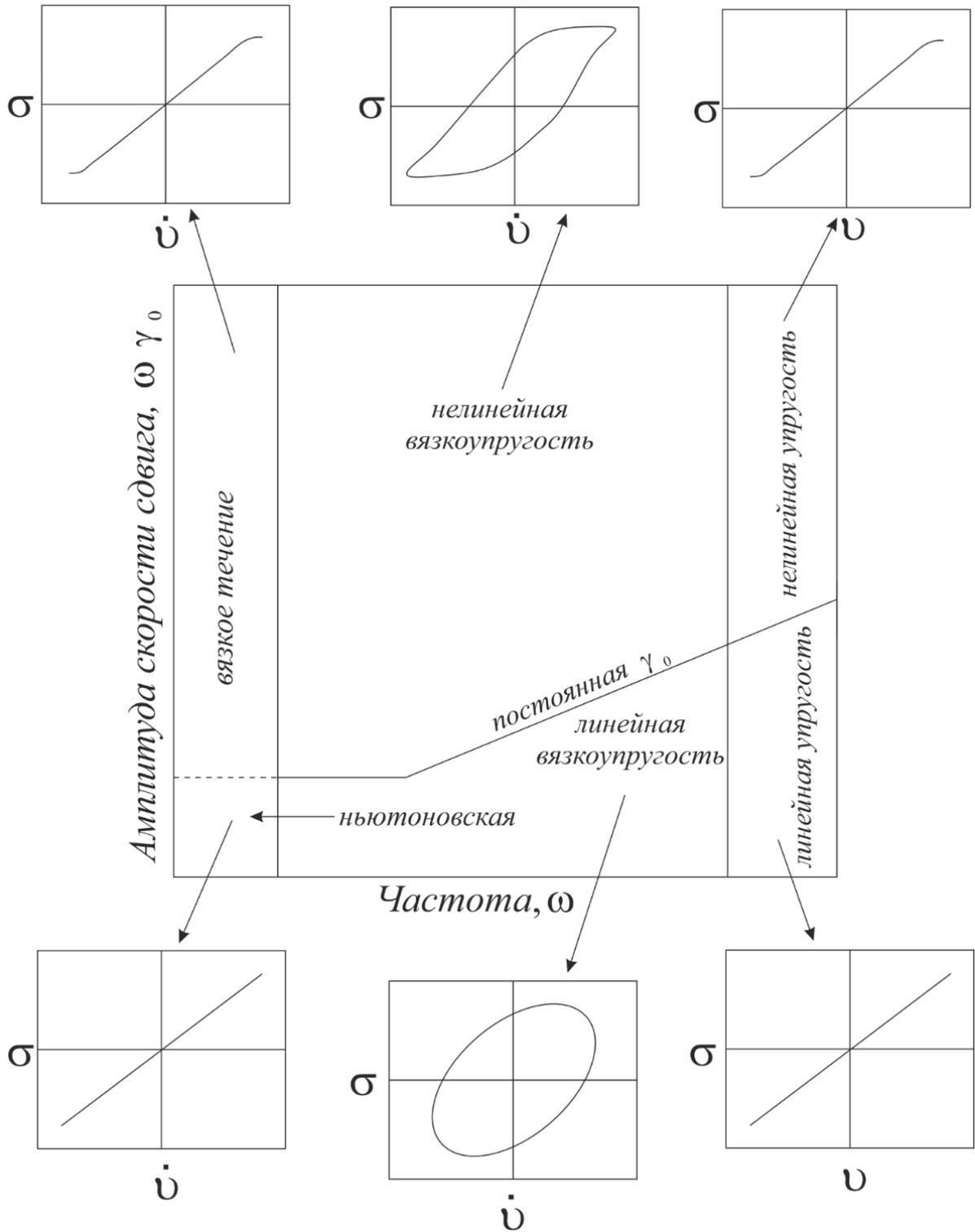


Рисунок 24 – Диаграмма состояния зависимости сдвигового напряжения от скорости сдвига (или от напряжения сдвига)

4.2 Моделирование сдвигового напряжения

На основе уравнений (2.15), (2.16) было проведено моделирование колебаний, как с большой, так и с малой амплитудой. Отклик материала представляет собой зависимость напряжения от времени. Как показали расчеты, при деформировании из состояния покоя ($\sigma_{ik}(0) = 0$) в полимерной системе достаточно быстро устанавливается периодический режим колебаний (рисунок 25). Решения полученной системы дифференциальных уравнений находили методом Рунге-Кутты 5 порядка.

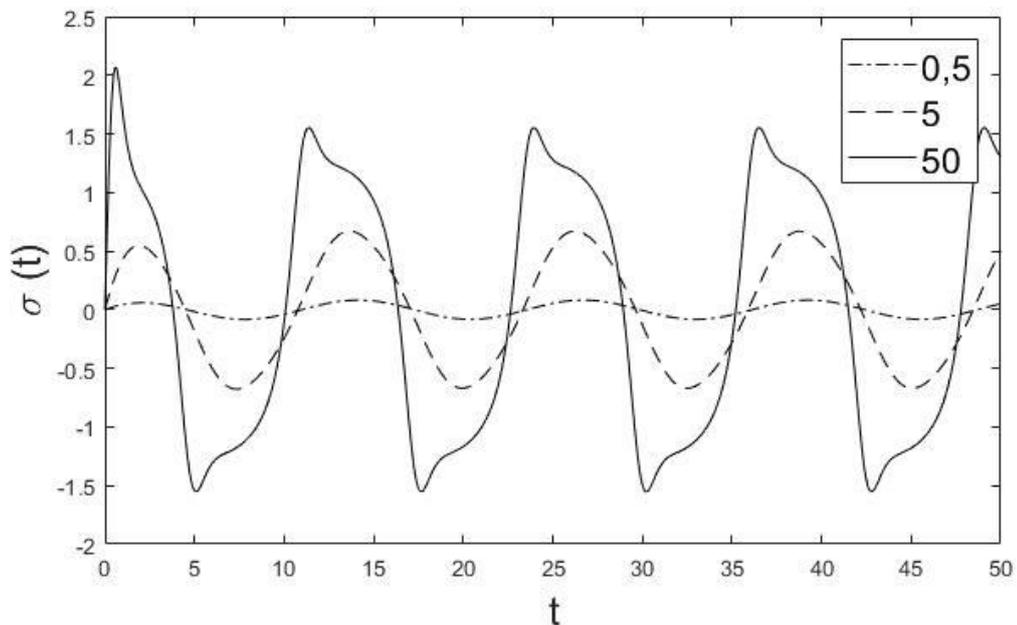


Рисунок 25 – Переходной процесс при выходе на установившийся режим колебаний напряжения в LAOS

Из приведенных графиков на рисунке 25 можно увидеть, что при малой деформации амплитуда напряжения на начальном участке ниже, чем в установившемся режиме. При увеличении амплитуды деформирования наблюдается существенное отклонение амплитуды отклика на начальном участке в большую сторону.

При малой амплитуде возникающие в материале сдвиговые напряжения прямо пропорциональны деформации, то есть представляет собой правильную гармонику, как показано на рисунке 26.

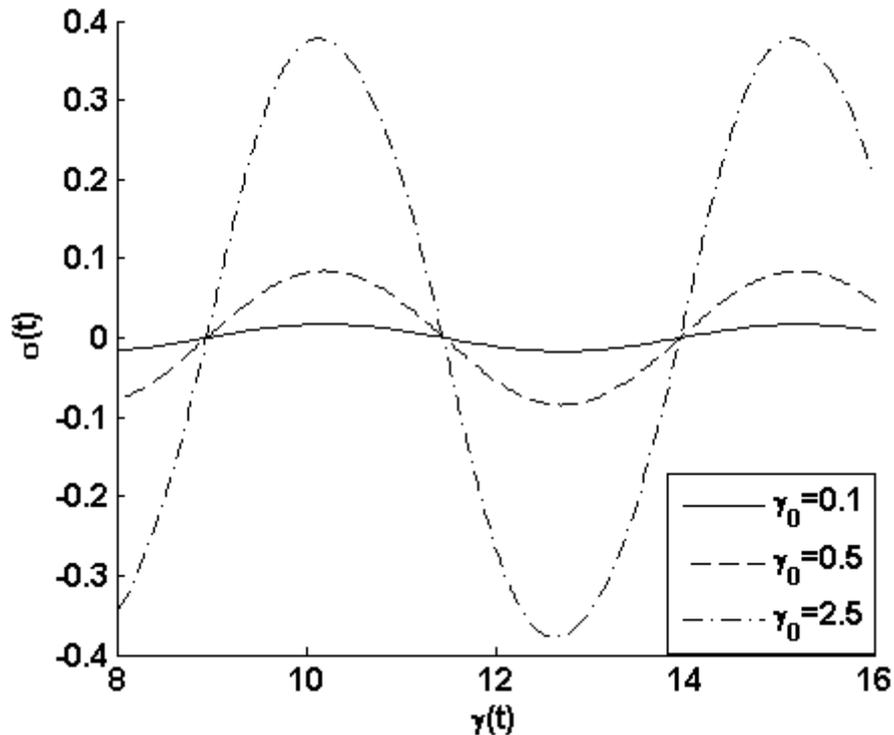


Рисунок 26 – Зависимость безразмерного сдвигового напряжения от времени при малых значениях амплитуды деформирования

При периодическом деформировании материала с большей амплитудой отклик перестает быть правильной гармоникой. Изначально отклик наклоняется в одну из сторон, при дальнейшем увеличении амплитуды деформирования можно наблюдать более явные отклонения. Это подтверждается как результатами моделирования (рисунок 27), так и экспериментами [7,8].

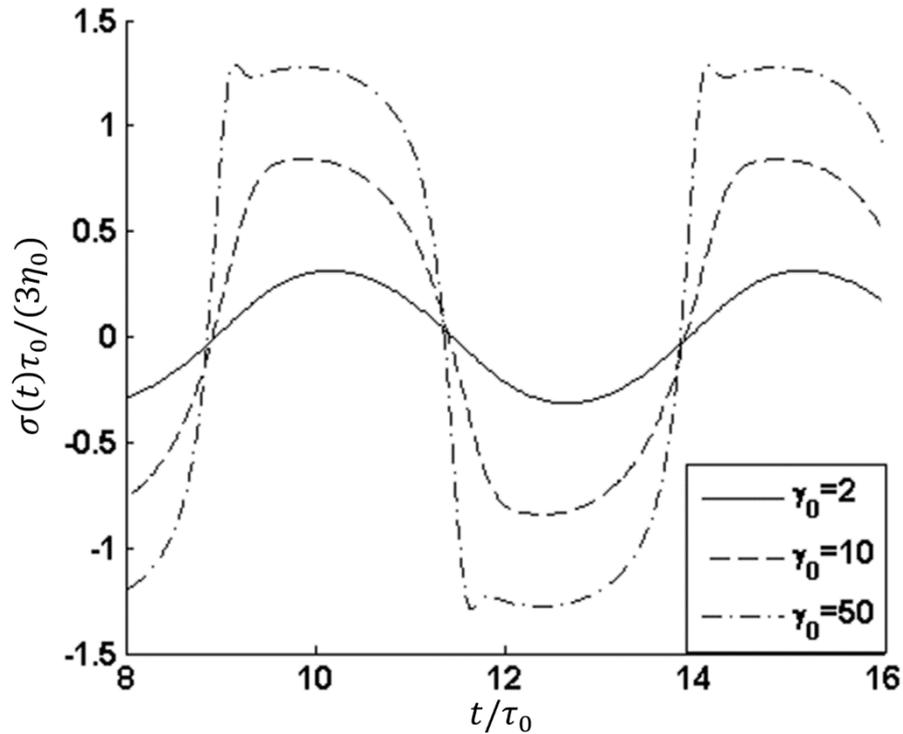


Рисунок 27 – Зависимость безразмерного сдвигового напряжения от времени при различных значениях амплитуды деформирования

На рисунке 28 представлены фигуры Лиссажу, построенные в координатах: нормализованные напряжения-сдвиговая деформация при различных значениях амплитуды и частоты. При малых значениях относительной амплитуды сдвиговых колебаний фазовые траектории имеют форму эллипса, с размером полуосей рассчитанным в 3 главе. Нелинейность механического поведения при больших деформациях отражается в неэллиптичности фигур Лиссажу. Из рисунка 28 видно, что при увеличении частоты происходит их сужение, что соответствует возрастанию упругих свойств образца по сравнению с вязкими. При увеличении амплитуды происходит преобразование фигуры Лиссажу ближе к прямоугольной или гистерезисной форме.

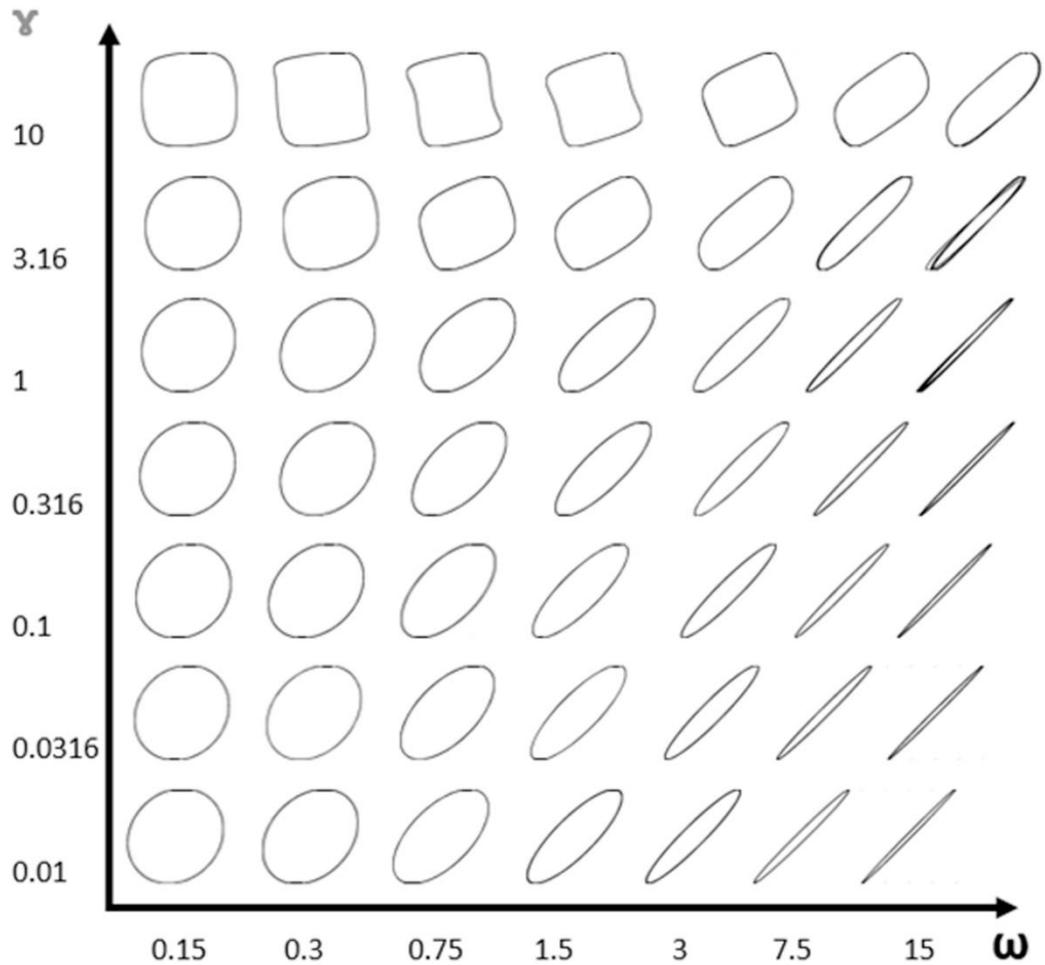


Рисунок 28 – Фигуры Лиссажу, полученные при изменении амплитуды и частоты колебаний в координатах напряжение – деформация

Так же можно сравнить данные моделирования с результатами других моделей, на рисунке 29 представлены фигуры Лиссажу из работы [93] построенные в координатах напряжения - деформация на основе модели Гизекуса. Из рисунков 28 и 29 можно наблюдать качественное совпадения поведения данных моделей.

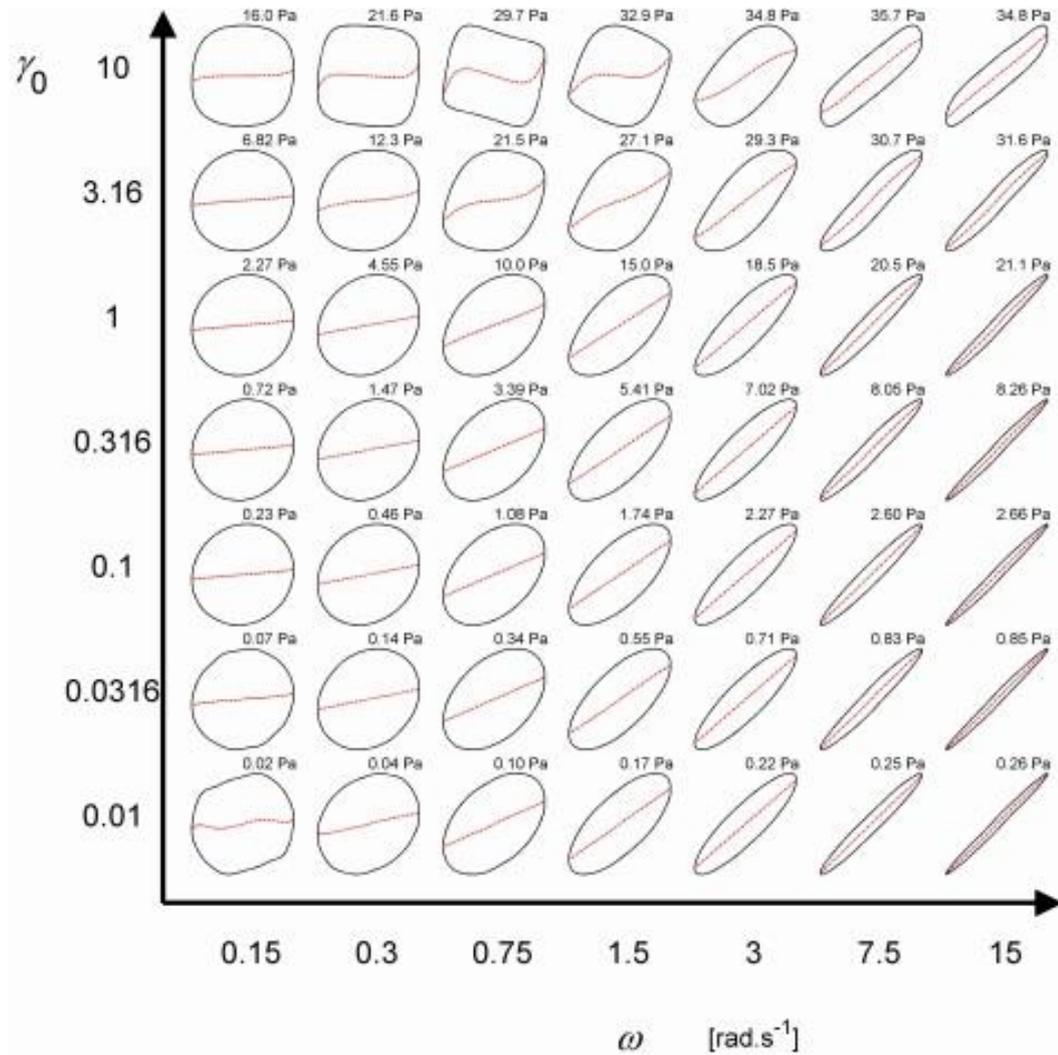


Рисунок 29 – Фигуры Лиссажу, полученные при изменении амплитуды и частоты колебаний в координатах напряжение – деформация по модели Гизекуса

При аналогичных частотах и амплитудах деформирования были построены фигуры в координатах напряжение-скорость деформации (рисунок 30). Пролеченный результат так же можно сравнить с моделью Гизекуса (рисунок 31).

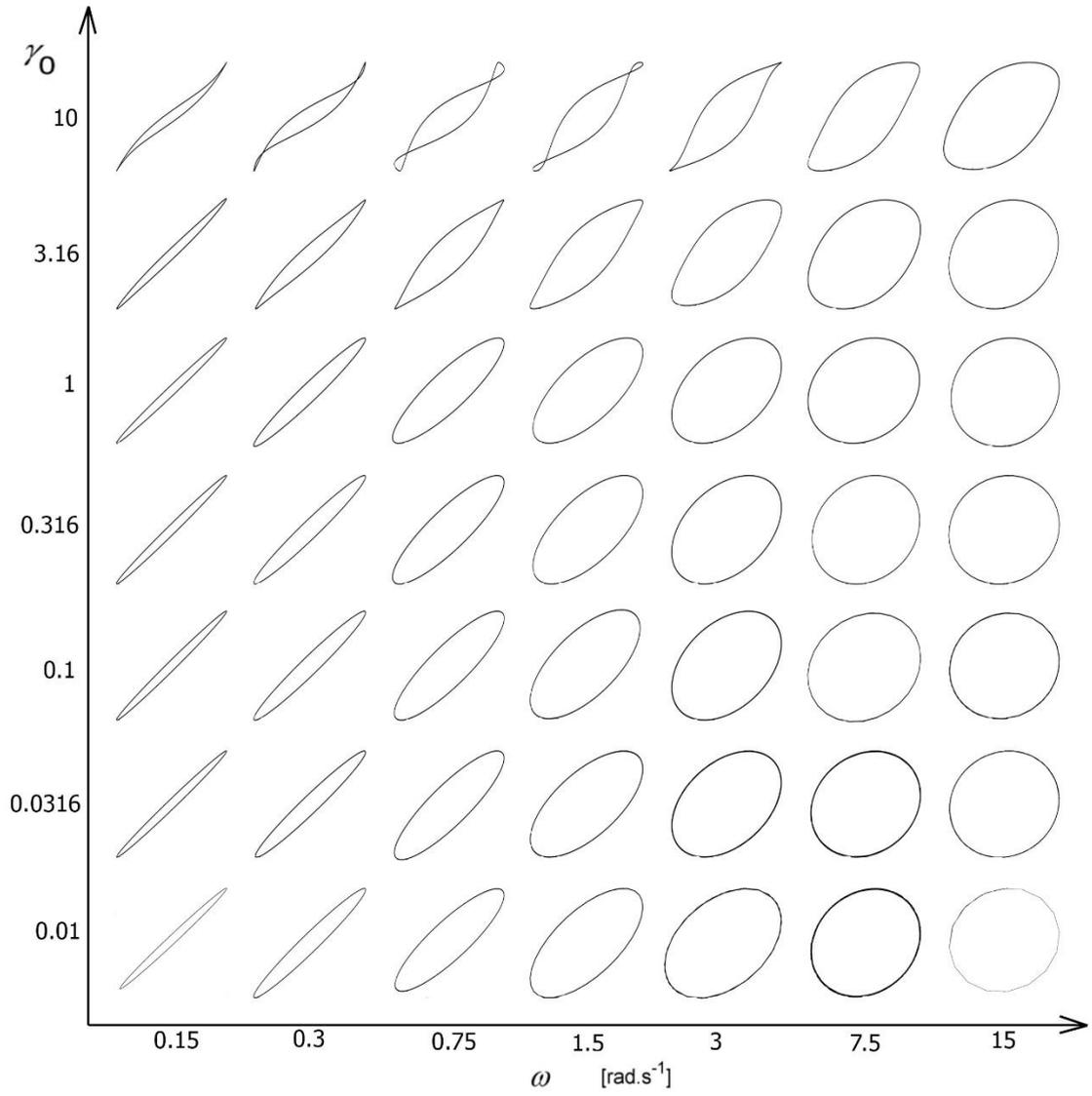


Рисунок 30 – Фигуры Лиссажу, полученные при изменении амплитуды и частоты колебаний в координатах напряжение – скорость деформации

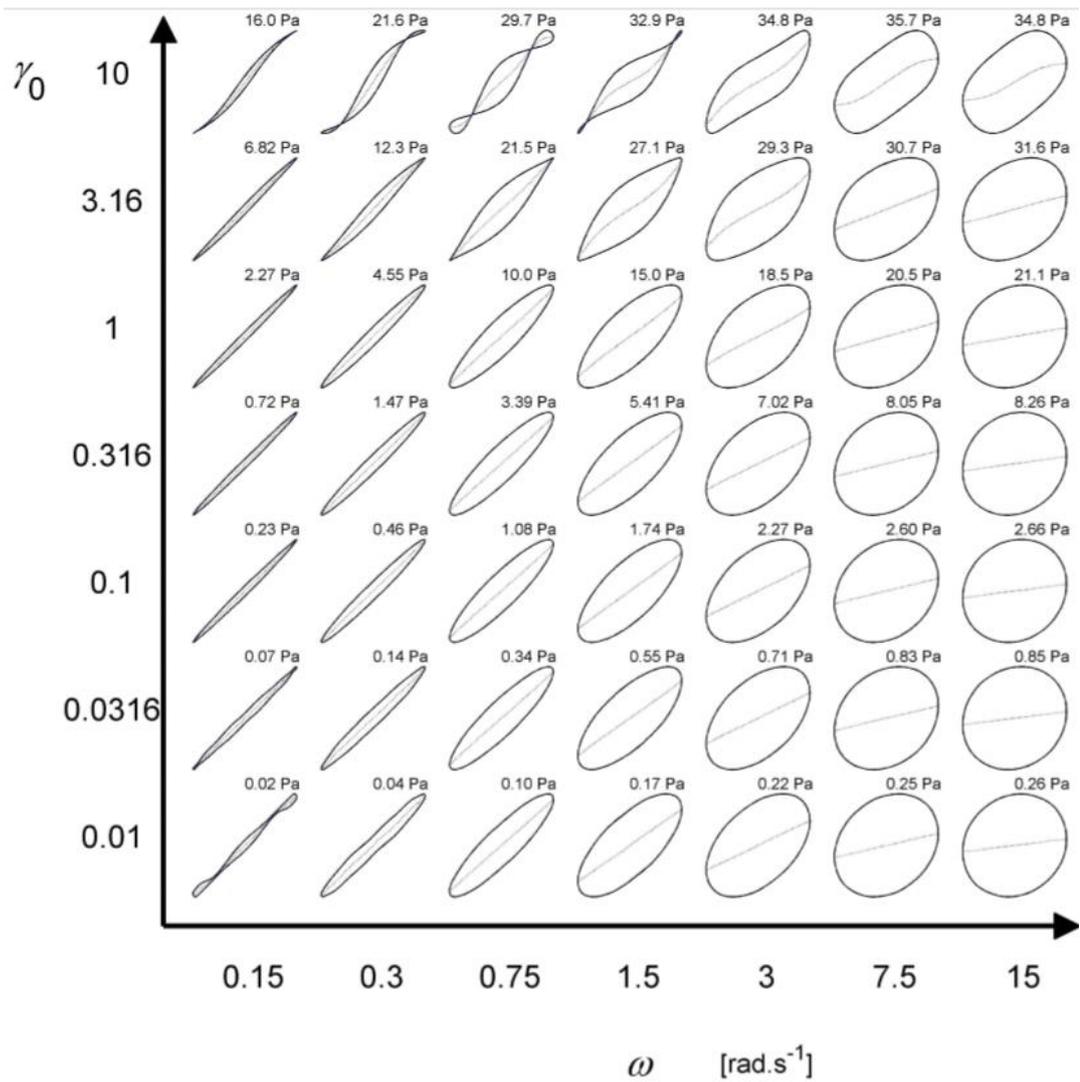


Рисунок 31 – Фигуры Лиссажу, полученные при изменении амплитуды и частоты колебаний в координатах напряжение – деформация по модели Гизекуса

4.2.1 Влияние параметров модели

Нормализованное сдвиговое напряжение было построено при различных параметрах модели, описывающих реологические свойства материала и параметрах воздействия, при заданной амплитуде 10. По рисунку 32 можно сделать вывод, что при увеличении частоты нелинейность отклика (ступенька на левом фронте) сглаживается, то есть при малых частотах нелинейные эффекты наблюдаются ранее, то есть можно сказать, что увеличение частоты сглаживает «ступеньку».

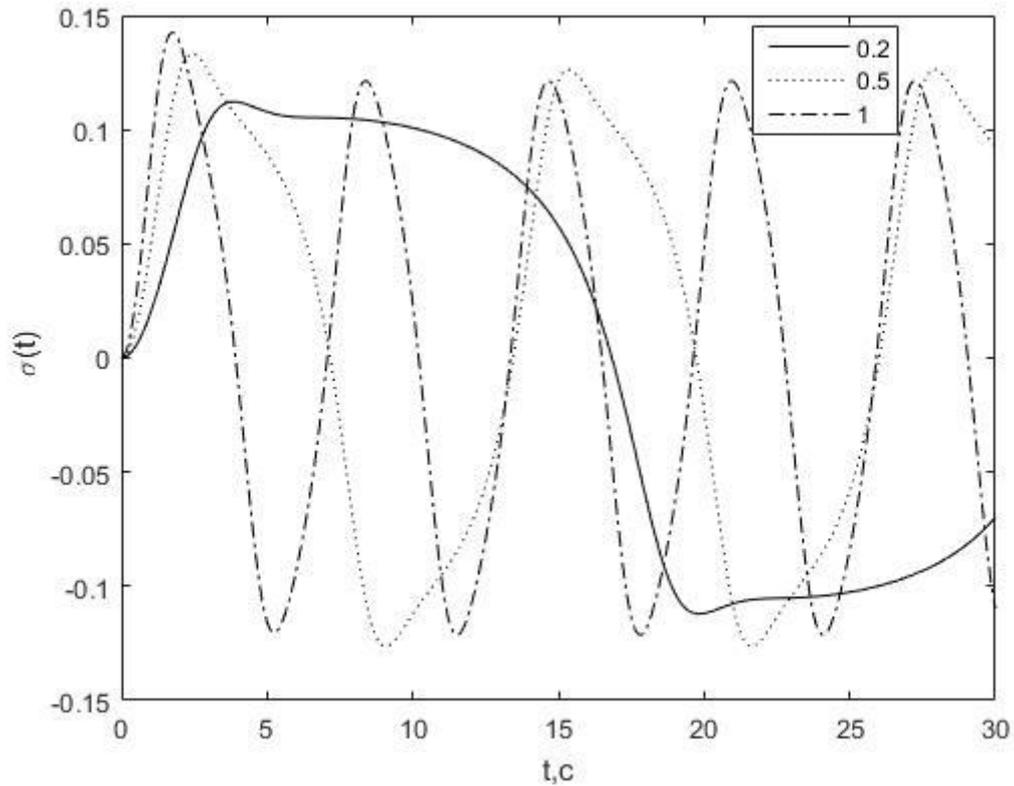


Рисунок 32 – Влияние частоты на сдвиговое напряжение при больших периодических деформациях

Обратный эффект наблюдается при увеличении времени релаксации, при неизменной амплитуде, нелинейность проявляется более наглядно при уменьшении значения времени релаксации (рисунок 33). Так же были построены зависимости при изменении параметров анизотропии, при увеличении параметра β отклонение отклика становится меньше, однако «ступенька» проявляется более наглядно (рисунок 34).

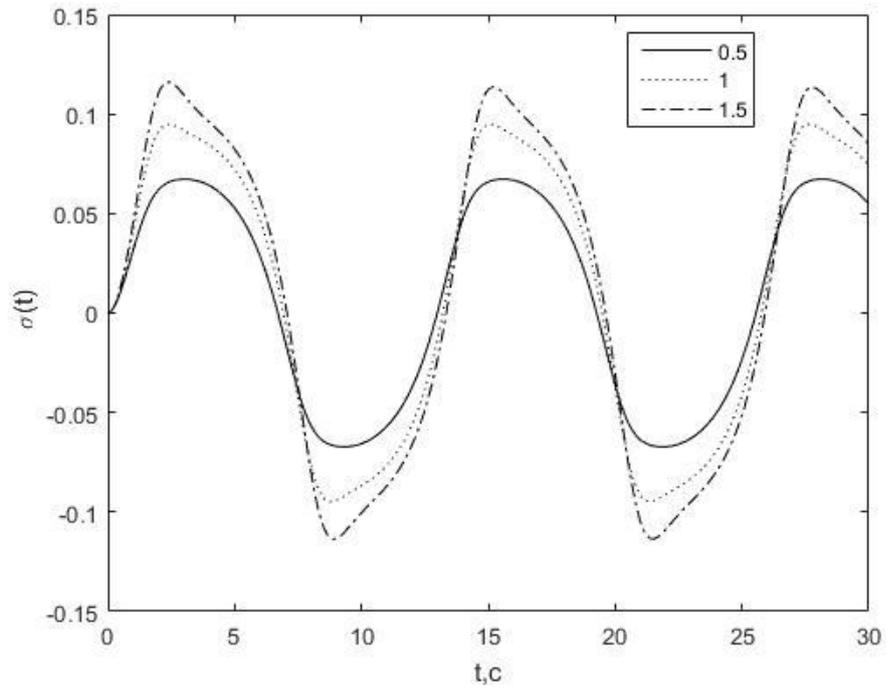


Рисунок 33 – Влияние времени релаксации на сдвиговое напряжение при больших периодических деформациях

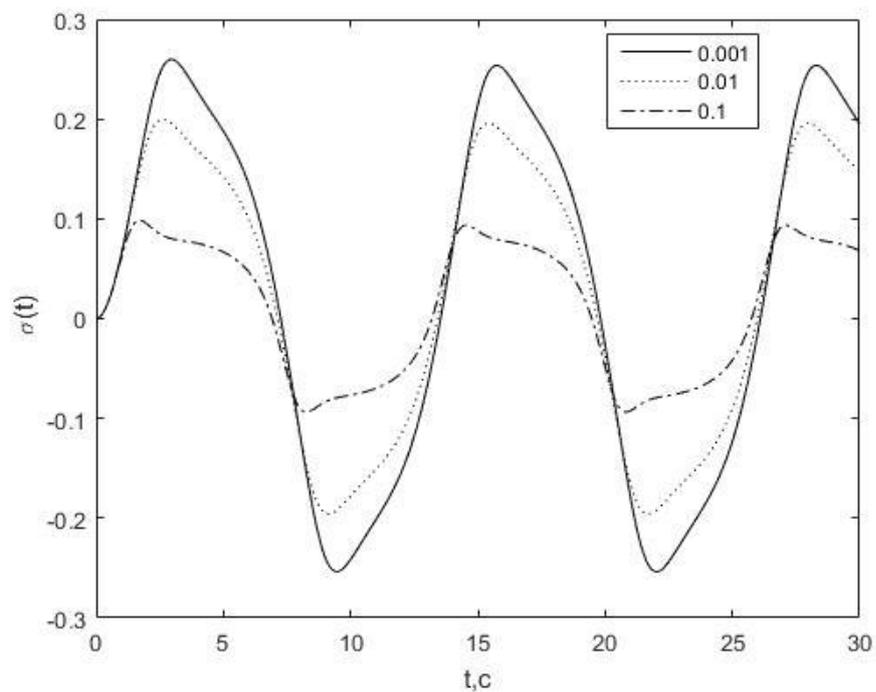


Рисунок 34 – Влияние параметра β на сдвиговое напряжение при больших периодических деформациях

Для того чтобы исключить неточность численного решения, было проведено расчёты на основе трех численных методов: метода Рунге-Кутты 2-34 порядка, метода Рунге-Кутты 4-5 порядка и метода Адамса. Результаты расчета тремя различными методами представлены на рисунке 35.

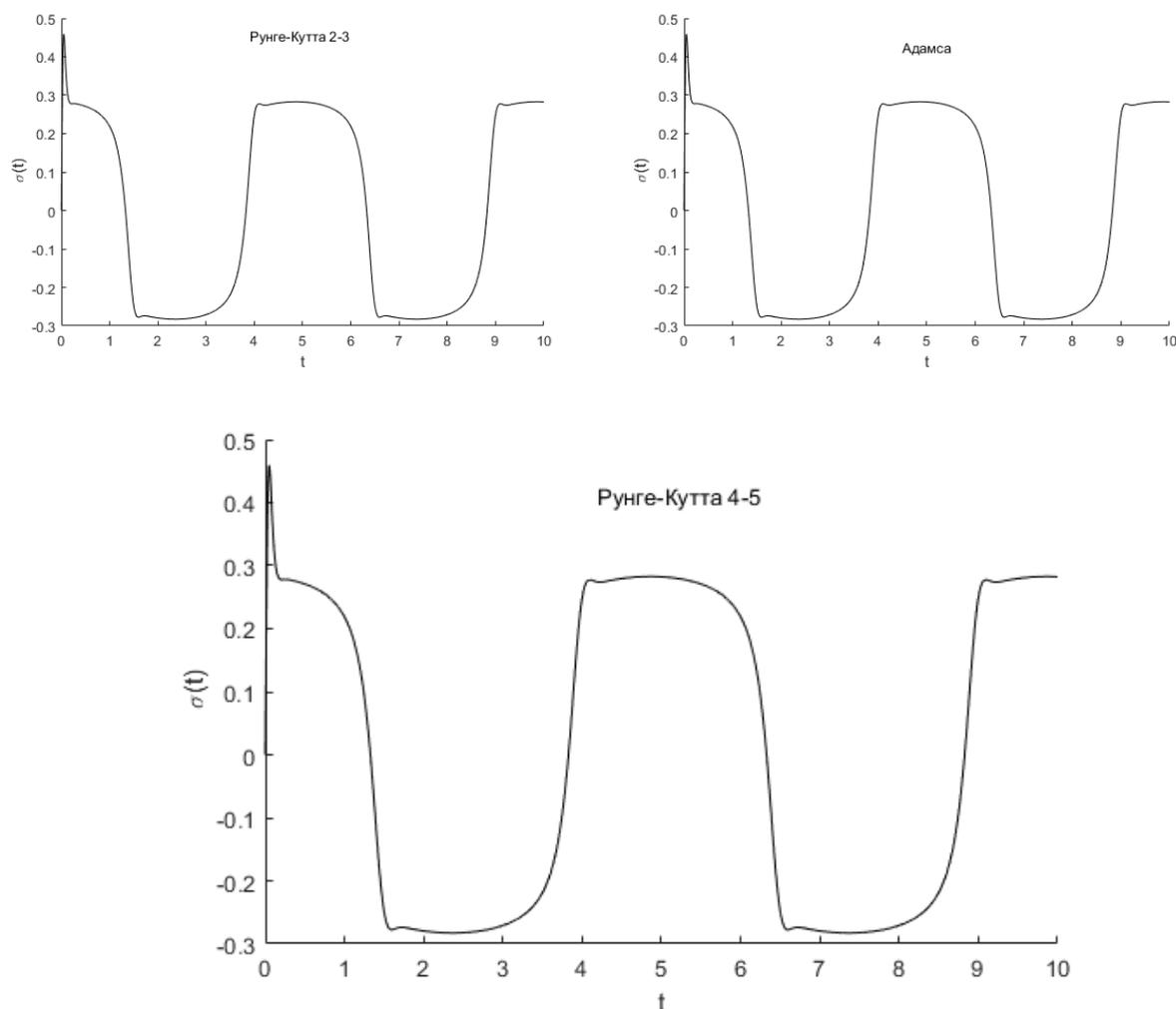


Рисунок 35 – Сдвиговое напряжение, рассчитанное различными численными методами

Расчеты проводились при фиксированной амплитуде равной 40 и частоте 0,2 Гц. Как видно из рисунка 35 все рассмотренные методы дают аналогичный результат. Для расчетов был выбран метод Рунге-Кутта 4-5 порядка.

4.2.2 Первая и вторая разности нормальных напряжений

Так же было выполнено моделирование первой и второй разности нормальных напряжений в нелинейной области, при относительной амплитуде 10 и 40. Были получены ненулевые первая – положительная и вторая – отрицательная разности нормальных напряжений, при этом наблюдается нелинейность полученных осцилляций с удвоенной частотой относительно сдвигового напряжения. Результат расчётов представлен на рисунке 36.

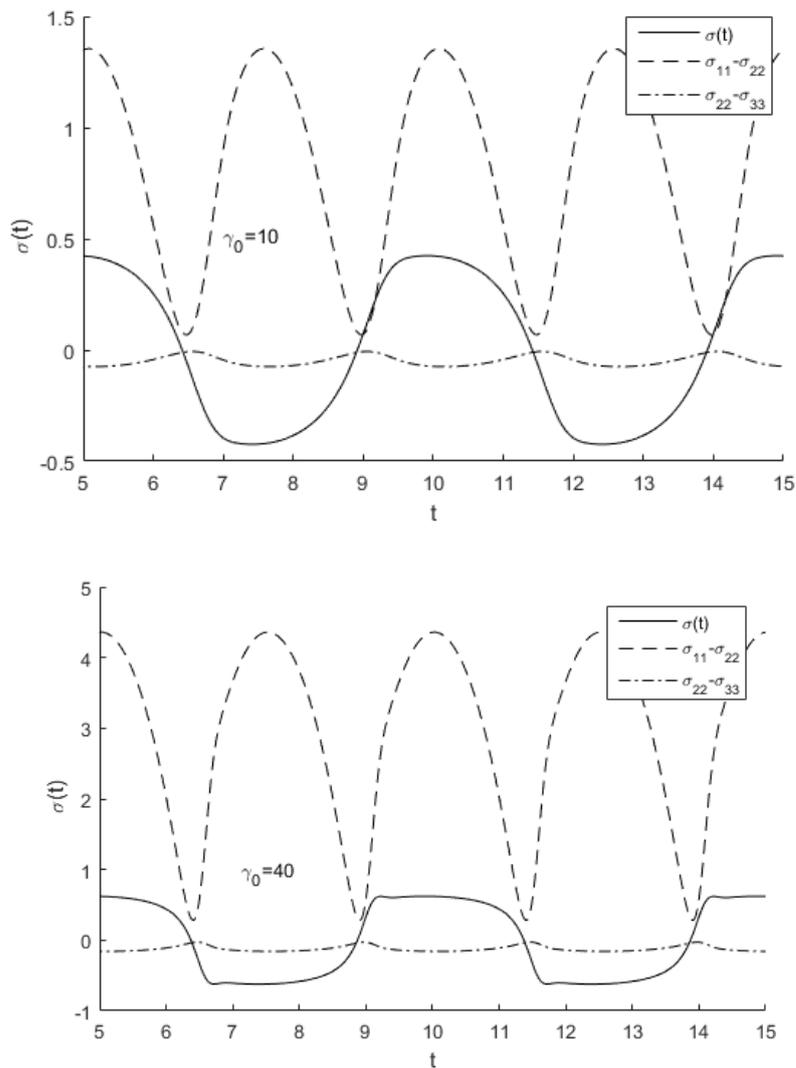


Рисунок 36 – Первая и вторая разности нормальных напряжений относительно сдвигового напряжения

Данный эффект ранее не был описан в литературе и не найдено экспериментов с описанием первой и второй разности нормальных напряжений в данном типе течений.

4.3 Сравнение результатов моделирования с экспериментом

Обратимся к экспериментальным данным [95-96], где исследовали деформацию 5-ти процентного раствора полиэтиленоксида в диметилсульфоксиде при температуре 35 °С. Полимерный раствор подвергался гармонической деформации при большой амплитуде γ_0 , последовательно достигающей значений 500 %, 1000 %, 2000 % и 4000 % при частоте $\omega = 0,2$ Гц. На соответствие данным экспериментальным данным были проверены различные модели [95-96]. На рисунке 32 можно увидеть соответствие поведения моделей: Гизекуса, Фан Тьена-Таннера, Ром-Ром, Леонова рассматриваемым данным, по рисунку 37 можно заметить, что левый фронт напряжения описывается достаточно точно, однако на правом фронте у многих моделей наблюдается отклонение от экспериментальных данных.

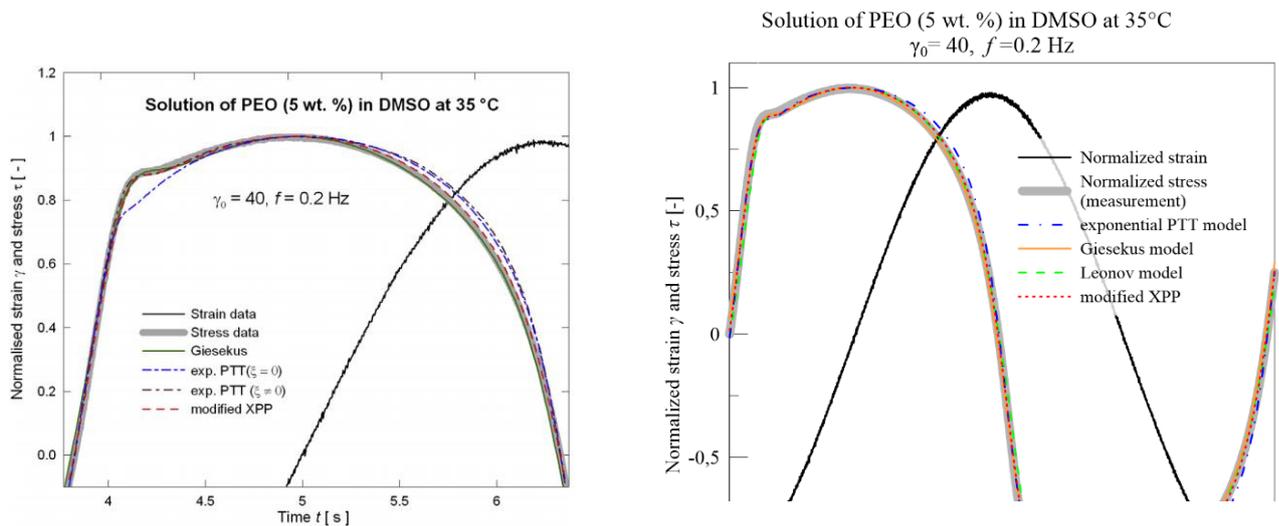


Рисунок 37 – Соответствие других моделей экспериментальным данным

4.3.1 Оценка параметров модели

Выполним оценку параметра τ_0 через η_0 , молекулярную массу ($M = 1000 \text{ кг / моль}$) и концентрацию c , по формуле (2.17).

Чтобы найти значение параметра nT используем формулу:

$$nT = N_A c k T,$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1 / моль}$ – число Авогадро, T – температура в кельвинах, причем:

$$k = \frac{R}{N_A}.$$

Тогда получим следующее выражение:

$$nT = N_A c \frac{R}{N_A} T = cRT,$$

где $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – молярная газовая постоянная.

Подставляя в полученное выражение в уравнение (4.1) вычислим τ_0 .

$$\tau_0 = \frac{\eta_0}{cRT} = \frac{87,5}{0,1 \cdot 8,31 \cdot 308,15} \approx 0,34 \text{ с.}$$

Кроме того, на основе имеющихся данных были построены частотные зависимости компонент динамического модуля для шести модового приближения и экспериментальных данных представлены на рисунке 38, значения параметров представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры g_α , τ_α и η_α

№	g_α , Па	τ_α , с	η_α , Па·с
1	502	0,0055	2,761
2	179	0,045	8,055
3	75,7	0,204	15,443
4	31,7	0,925	29,32
5	3,84	4,18	16,05
6	1,34	11,6	15,54

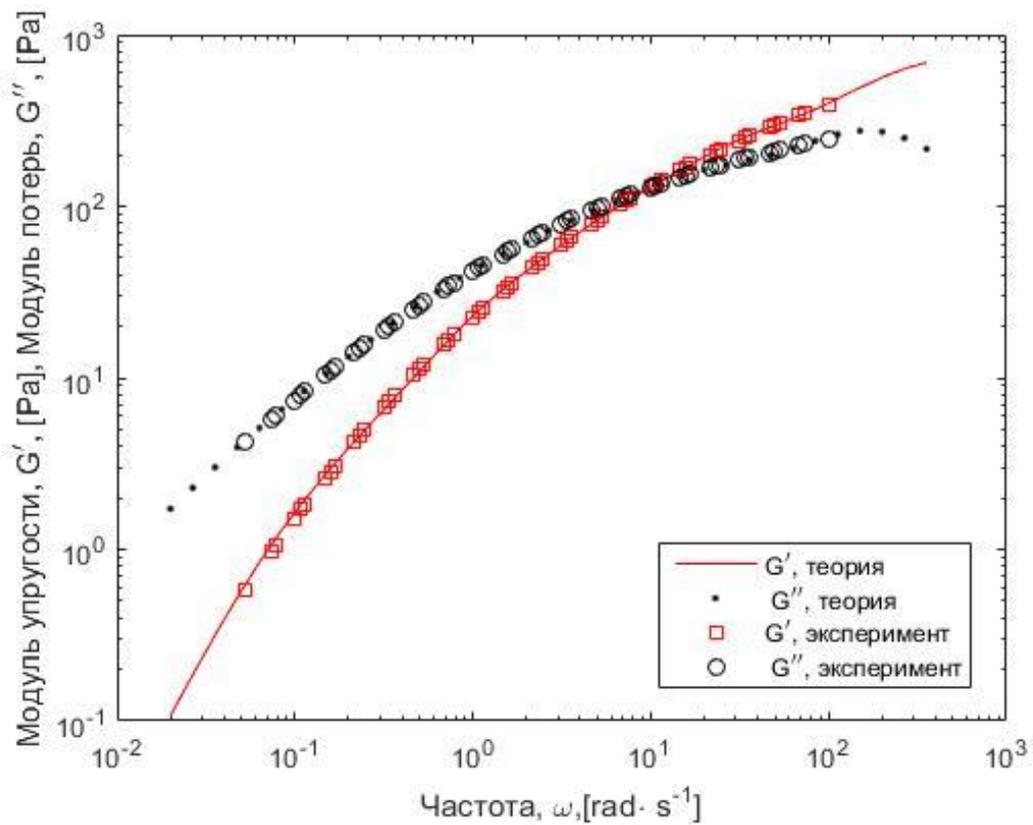


Рисунок 38 – Зависимость компонент динамического модуля от частоты

На основе рисунка 38 и соответствующих экспериментальных данных можно сделать оценку τ_0 по формуле:

$$\tau_0 = \frac{1}{\omega} = 0,1.$$

При расчётах на основе модифицированной реологической модели Виноградова–Покровского использовались следующие значения параметров модели: $\tau_0 = 0,1$ с, $\eta_0 = 80$ Па·с, $\beta = 0,35$, $\kappa = 0,42$. Стационарная сдвиговая вязкость этого же образца с найденными параметрами рассчитанная по правилу Кокса-Мерца представлена на рисунке 39.

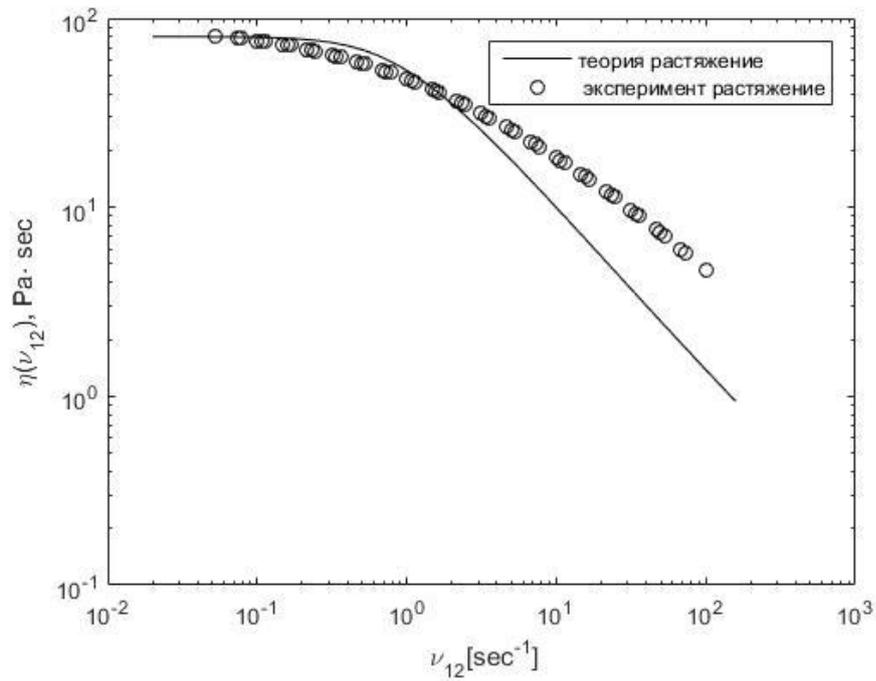


Рисунок 39 – Стационарная сдвиговая вязкость

4.3.1 Сдвиговые напряжения при различных амплитудах деформирования

Эффективность применения модифицированной реологической модели Виноградова–Покровского была проверена путем оптимизации параметров модели в нелинейной области (при малых периодических деформациях). Далее поведение модели с найденными параметрами сравнивалось с результатами экспериментов, полученными при больших периодических деформациях.

На рисунках 40 приведено сравнение установившихся зависимостей нормализованного отклика с экспериментальными данными.

Следует обратить внимание, что левый и правый фронты вынужденных колебаний с ростом относительной амплитуды деформируются по-разному. На левом фронте с увеличением амплитуды на графике экспериментальных зависимостей наблюдается появление «ступеньки». Правый же фронт с ростом γ_0 отклоняется от гармоничности без возникновения ступеньки. Данный эффект модель описывает достаточно точно (рисунок 40).

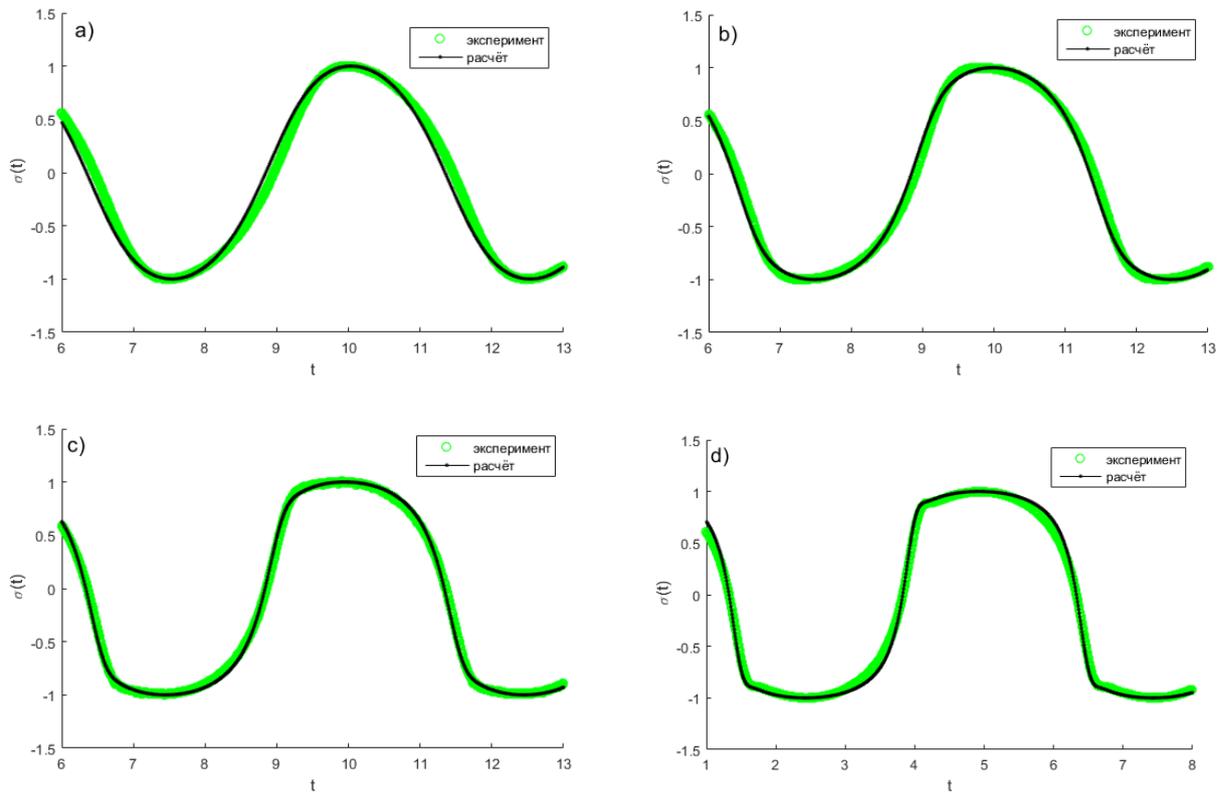


Рисунок 40 – Сравнение теоретической и экспериментальной зависимости для нормализованных сдвиговых напряжений $\sigma(t)$ в установившемся режиме при различных относительных амплитудах деформации (а) – 5; б) – 10; в) – 20; д) – 40)

Рассмотрим теперь, как выглядят фигуры Лиссажу для полученных зависимостей (рисунок 41).

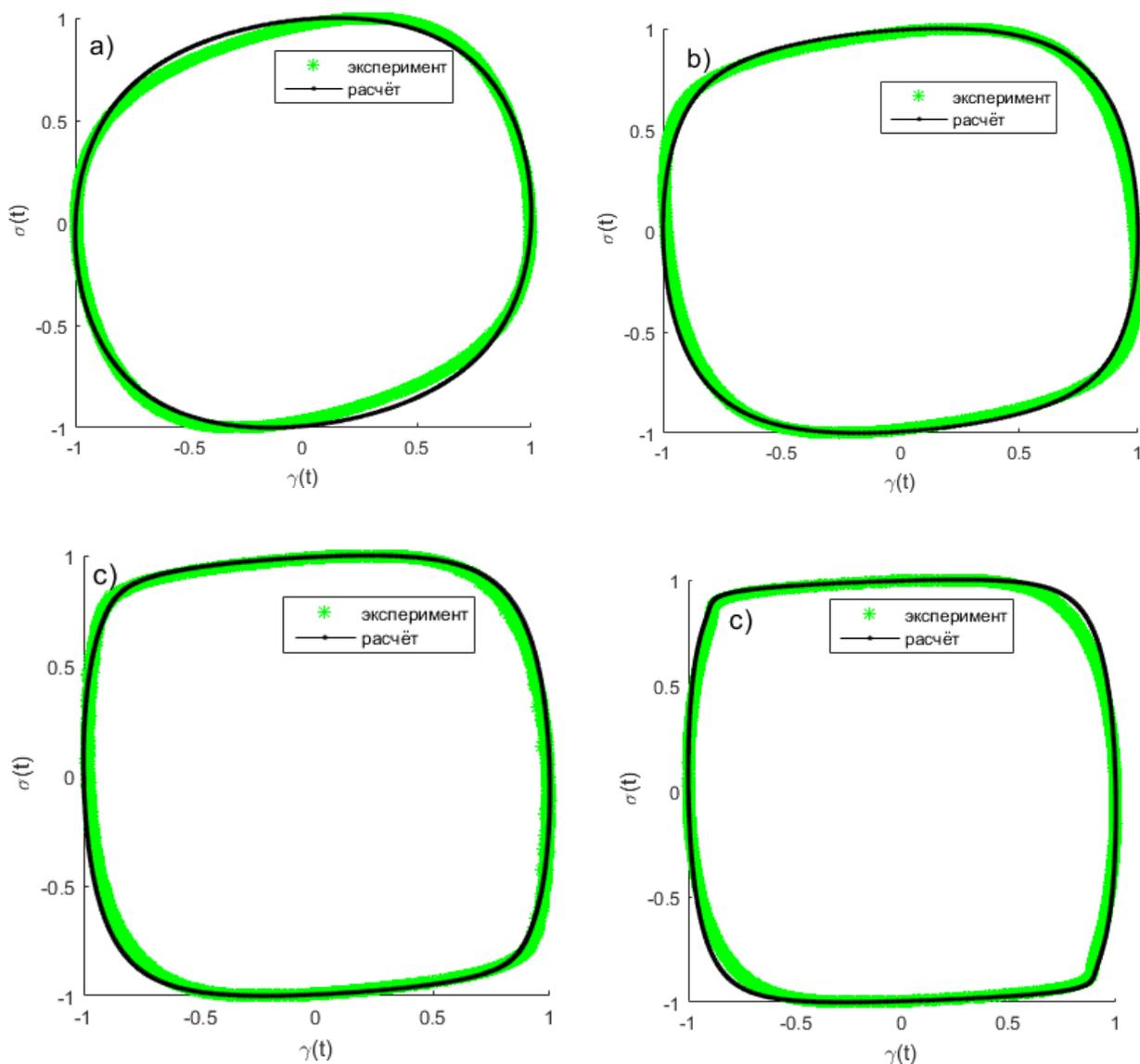


Рисунок 41 – Фигуры Лиссажу для теоретических зависимостей и экспериментальных данных для нормализованных сдвиговых напряжений $\sigma(t)$ в установившемся режиме при различных относительных амплитудах деформации (a) – 5; b) – 10; c) – 20; d) – 40)

При этом отмеченная нелинейность вязкоупругих свойств полимерного расплава проявляется более наглядно, как отклонение замкнутой фазовой траектории от эллипсоидальной формы. Как видно из приведенных на рисунке 41 графиков, увеличение нелинейности отклика образца при увеличении амплитуды колебаний проявляется не только в деформировании исходного эллипса, но и в

возникновении на фазовых портретах точек перегиба. Это подтверждают как экспериментальные данные, так и теоретическая зависимость.

Так как измерения проводились при малой частоте $\omega = 0,2c^{-1} < 1/\tau_0c^{-1}$, то можно отметить преобладание вязких свойств раствора над упругими, что подтверждается большой шириной полученных фигур (рисунок 41).

При проведении сравнения полученных результатов с экспериментальными данными можно сделать вывод, что модель позволяет достаточно точно описать поведение полимерных материалов при больших периодических деформациях.

В главе 4 рассмотрены основные методы исследования поведения материалов в режиме больших периодических деформаций. На основе двух выбранных методов проведено исследование поведения материала при больших периодических деформациях, выяснено влияние параметров модели на вид сдвигового напряжения и проявление нелинейности. Выполнено сравнение результатов моделирования с результатами на основе других моделей и с экспериментальными данными, которое показало соответствие модели теоретическим и экспериментальным данным. Можно сделать вывод, что модель позволяет описывать эффекты в области нелинейно вязкоупругости достаточно точно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как итог работы, можно сформулировать следующие результаты:

– Проанализированы основные способы исследования нелинейности материалов в режиме больших периодических деформаций. Для исследования выбраны три метода: анализ поведения компонент динамического модуля, построение временных зависимостей сдвиговых напряжений и параметрический анализ фигур Лиссажу.

– Построена математическая модель, на основе модифицированной реологической модели Винорадова-Покровского для описания нелинейных эффектов в режиме больших периодических деформаций.

– Разработана методика расчета вискозиметрических функций на базе математического пакета Matlab. Создан комплекс программ для вычисления всех исследуемых характеристик, для которого получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (Приложение А «Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ»).

– Выполнено моделирование сдвиговых напряжений в различных режимах деформирования. Обнаружено отклонение отклика материала от правильной гармоничности при увеличении амплитуды деформирования в режиме гармонических колебаний, так же получены временные зависимости первой и второй разности нормальных напряжений, которые осциллируют с удвоенной частотой относительно сдвигового напряжения.

– Сравнение результатов проводилось с экспериментальными данными 5-ти процентного массового раствора полиэтиленоксида в диметилсульфоксиде, исследованного при гармонических деформациях с большой амплитудой, достигающей 40 относительных единиц, которые измерялись при 35° и частоте 0,2 Гц. Нелинейные свойства исследованного образца проявляются в искажении отклика материала, отклик перестает быть правильной гармоникой на левом фронте при увеличении амплитуды наблюдается появление ступеньки, на правом фронте такая деформация отклика отсутствует, так же на фигурах Лиссажу при

увеличении амплитуды можно наблюдать отклонения от эллипсоидной формы и возникновение точек перегиба. Данные эффекты модель описывает достаточно точно.

Интересно, что такая простая модель, которая учитывает только один релаксационный процесс, дает такое хорошее соответствие экспериментальным данным. При описании градиентной зависимости сдвиговой вязкости и первой разности нормальных напряжений, эта модель демонстрирует только качественное соответствие расчетных зависимостей и экспериментальных данных.

В дальнейших исследованиях планируется адаптация рассмотренной модели на многомодовый случай с целью повышения точности получаемых результатов в различных режимах деформирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Покрас И. Б. Вискозиметр для определения вязкости и напряжения сдвига при высоких температурах и давлениях / И. Б. Покрас, Ю. Н. Шелковникова // Вестник ИжГТУ. – 2011. – № 4(52). – С. 17–19.
2. ГОСТ 29226–91. Вискозиметры жидкостей. Общие технические требования и методы испытаний. – Москва: Изд-во стандартов, 2004.
3. Авроров В.А. Основы реологии пищевых продуктов: учебное пособие / В. А. Авроров, Н. Д. Тутов. — Старый Оскол: ТНТ, 2014. — 268 с.
4. Редников С.Н. Разработка ротационного вискозиметра высоких давлений для исследования свойств неньютоновских жидкостей / С.Н. Редников, И.Н. Султанов // Вестник ЮУПГУ. – 2011. – №11. – С. 38–42.
5. Ewoldt R.H. New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear (LAOS) / R.H. Ewoldt, A. E. Hosoi, Gareth H. McKinley // Journal of Rheology. – 2008. – 52. – 1427 p.
6. Ewoldt R. H. Large amplitude oscillatory shear of pseudoplastic and elastoviscoplastic materials / R.H. Ewoldt, Peter Winter, Jason Maxey, Gareth H. McKinley // Rheologica Acta. – 2010. – Vol.49. – I.2. – P.191–212.
7. Payne A.R. The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. // Journal of Applied Polymer Science. – 1962. – Vol.1. – №6. – P.57–63.
8. Fletcher W.P. Non-linearity in the dynamic properties of vulcanized rubber compounds / W.P. Fletcher, A.N. Gent // Trans. Inst. Rubb. Ind. – 1953. – №29. – P.266–280.
9. Harris J. Response of time-dependent materials to oscillatory motion / Harris J. // Nature. – 1965. – Vol.207. – I.4998. – 744 p.
10. Philippoff W. Vibrational measurements with large amplitudes / W. Philippoff // Trans. Soc. Rheol. – 1966. – №10. – 317 p.
11. MacDonald I.F. Rheological behavior for large amplitude oscillatory shear motion / I.F. MacDonald, B.D. Marsh, E. Ashare // Chem. Eng. Sci. – 1969. – Vol.24. – P. 1615-1625.

12. Onogi S Nonlinear behavior of viscoelastic materials / S. Onogi, T. Masuda, T. Matsumoto // Trans. Soc. Rheol. – 1970. Vol.14. – P. 275-294.
13. Dodge J.S. Oscillatory shear of nonlinear fluids / J.S. Dodge, I.M. Krieger // I. Preliminary Investigation, Trans. Soc. Rheol. – 1971. – Vol.15. – P.589–601.
14. Matsumoto T. Nonlinear behavior of viscoelastic materials / Matsumoto T, Y. Segawa, Y. Warashina, S. Onogi // II: The method of analysis and temperature dependence of nonlinear viscoelastic functions, Trans. Soc. Rheol. – 1973. – Vol.17. – P. 47–62.
15. Komatsu H. Nonlinear viscoelastic properties of semisolid emulsions / H. Komatsu, T. Mitsui, S. Onogi // Trans. Soc. Rheol. – 1973. – Vol.17. – P. 351-364.
16. Tee T.T. Nonlinear Viscoelasticity of Polymer Melts / T.T. Tee, J.M. Dealy // J. Rheol. – 1975. – Vol.19. – P. 595–615.
17. Walters K Further studies on the usefulness of the Weissenberg rheogoniometer / K, Walters, T.E.R. Jones // editor Onogi S., Proceedings of the 5th Int Cong Rheol. – 1970. – P. 337–350.
18. Ильин С.О. Применение метода высокоамплитудных гармонических воздействий для анализа свойств полимерных материалов в нелинейной области механического поведения / С.О. Ильин, А.Я. Малкин, В.Г. Куличихин // Высокомолекулярные соединения. – 2014. – Серия А. – Т. 56, № 1. – С. 99–112.
19. Ильин С.О. Нелинейность реологических свойств при испытании полимерных материалов в режиме больших периодических деформаций / С.О. Ильин // Высокомолекулярные соединения. – 2015. – Серия А. – Т. 57, № 6. – С. 568–581.
20. Leonov A. I. Nonlinear Phenomena in Flows of Viscoelastic Polymer Fluids / A. I. Leonov, Prokunin A. N. // New York: Chapman and Hall, 1994. – 297p.
21. Hyun K. A review of nonlinear oscillatory shear test: Analysis and application of LAOS / K. Hyun, M. Wilhelm, C.O. Klein, K.S. Cho, J.G. Nam, K.H. Ahn, S.J. Lee, R.H. Ewoldt, G.H.McKinley // Progr. Polym. Sci. – 2011. – Vol.36. – P.1697.
22. Ozkan S. Characterization of yield stress and slip behaviour of skin/hair care gels using steady flow and LAOS measurements and their correlation with sensorial

attributes / S. Ozkan, T.W. Gillece, L. Senak, D.J. Moore // *Int. J. Cosmetic. Sci.* – 2012. – Vol.34. – P.193.

23. Kempf M. Synthesis and Linear and Nonlinear Melt Rheology of Well-Defined Comb Architectures of PS and PpMS with a Low and Controlled Degree of Long-Chain Branching / M. Kempf, D. Ahirwal, M. Cziep, M. Wilhelm // *Macromolecules.* – 2013. – Vol.46, №12. – P. 4978.

24. Ahirwal D. Large amplitude oscillatory shear and uniaxial extensional rheology of blends from linear and long-chain branched polyethylene and polypropylene / D. Ahirwal, S. Filipe, I. Neuhaus, M. Busch, G. Schlatter // *J. Rheol.* – 2014. – Vol.58. – P. 635.

25. Shu R. Linear and nonlinear viscoelasticity of water-in-oil emulsions: Effect of droplet elasticity / R. Shu, W. Sun, T. Wang, C. Wang, X. Liu, Z. Tong // *Colloid. Surface. A.* – 2013. – Vol.434. – P. 220.

26. Qiao X. Nonlinear Rheology of Lightly Sulfonated Polystyrene Ionomers / X. Qiao, R.A. Weiss // *Macromolecules.* – 2013. – Vol.46(6) P. 2417–2424.

27. Gurnon A.K. Large amplitude oscillatory shear (LAOS) measurements to obtain constitutive equation model parameters: Giesekus model of banding and nonbanding wormlike micelles / A.K. Gurnon, N.J. Wagner // *J. Rheol.* – 2012. – Vol.56(2). – P.333–351.

28. Hoyle D.M. Large amplitude oscillatory shear and Fourier transform rheology analysis of branched polymer melts / D. M. Hoyle, D. Auhl, O. G. Harlen, V. C. Barroso, M. Wilhelm, T. C. B. McLeish // *J. Rheol.* – 2014. – Vol.58. – P. 969.

29. Bae J.E. Logarithmic method for continuous relaxation spectrum and comparison with previous methods / J.E. Bae, K.S. Cho // *J. Rheol.* – 2015. – Vol.59. – P. 525.

30. Rogers S.A. A sequence of physical processes determined and quantified in LAOS: An instantaneous local 2D/3D approach / S.A. Rogers // *J. Rheol.* – 2012. – Vol.56. – P.1129.

31. Kim J. Microstructure and nonlinear signatures of yielding in a heterogeneous colloidal gel under large amplitude oscillatory shear / J. Kim, D. Merger, M. Wilhelm, M.E. Helgeson // *J. Rheol.* – 2014. – Vol.58. – P.1359.
32. Wang S.Q. New experiments for improved theoretical description of nonlinear rheology of entangled polymers / S.Q. Wang, Y. Wang, S. Cheng, X. Li, X. Zhu, H. Sun // *Macromolecules.* – 2013. – Vol.46. – P.3147.
33. Salehiyan R., Yoo Y., Choi W.J., Hyun K. Characterization of morphologies of compatibilized polypropylene/polystyrene blends with nanoparticles via nonlinear Rheological properties from FT-rheology / R. Salehiyan, Y. Yoo, W.J. Choi, K. Hyun // *Macromolecules.* – 2014. – Vol.47. – P.4066.
34. Mermet-Guyennet M.R.B. LAOS: The strain softening/strain hardening paradox / M.R.B. Mermet-Guyennet, de Castro J.G., M. Habibi, N. Martzel, M.M. Denn, D. Bonn // *J. Rheol.* – 2015. – Vol.59. – P.21.
35. Laurati M. Plastic rearrangements in colloidal gels investigated by LAOS and LS-Echo / M. Laurati, S.U. Egelhaaf, G. Petekidis // *J. Rheol.* – 2014. – Vol.58. – P.1395.
36. Perge C. Time dependence in large amplitude oscillatory shear: A rheo-ultrasonic study of fatigue dynamics in a colloidal gel / C. Perge, N. Taberlet, T. Gibaud, S. Manneville // *J. Rheol.* – 2014. – Vol.58. – P. 1331.
37. Cyriac F. Predicting extrusion instabilities of commercial polyethylene from non-linear rheology measurements / F. Cyriac, J.A. Covas, L.H.G. Hilliou, I. Vittorias // *Rheol. Acta.* – 2014. – Vol.53. – P. 817.
38. Kim J.M. microstructure and rheology of a model, thixotropic nanoparticle gel under steady shear and large amplitude oscillatory shear (LAOS) / J.M. Kim, A.P.R. Eberle, A.K. Gurnon, L. Porcar, N.J. Wagner // *J. Rheol.* – 2014. – Vol.58. – P. 1301.
39. Ilyin S.O. Unusual rheological effects observed in polyacrylonitrile solutions / S.O. Ilyin, V.G. Kulichikhin, A.Y. Malkin // *Polymer Science A.* – 2013. – Vol.55, № 8. – P. 503.
40. Ewoldt R.H. Defining Nonlinear Rheological Material Functions for Oscillatory Shear / R.H. Ewoldt // *J. Rheol.* – 2013. – Vol.57. – P. 177.

41. Ewoldt R.H. Low-Dimensional Intrinsic Material Functions for Nonlinear Viscoelasticity / R.H. Ewoldt, N.A Bharadwaj // *Rheol. Acta.* – 2013. – Vol.52. – P. 201.
42. Fahimi Z. A new approach for calculating the true stress response from large amplitude oscillatory shear (LAOS) measurements using parallel plates / Z. Fahimi, C.P. Broedersz, T.H.S. van Kempen, D. Florea, G.W.M. Peters, H.M. Wyss // *Rheol. Acta.* – 2014. – Vol.53. – P. 75.
43. Stickel J.J. Response of elastoviscoplastic materials to large amplitude oscillatory shear flow in the parallel-plate and cylindrical-Couette geometries / J.J. Stickel, J.S. Knutsen, M.W. Liberatore // *J. Rheol.* – 2013. – Vol.57. – P. 1569.
44. Swan J.W. Large amplitude oscillatory microrheology / J.W. Swan, R.N. Zia, J.F. Brady // *J. Rheol.* – 2014. – Vol.58. – P. 1.
45. Виноградов Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. – М.: «Химия», 1976. – 440 с.
46. Гусев А.С. Мезоскопическое уравнение состояния полимерных сред и описание динамических характеристик на его основе / А.С. Гусев, М.А. Макарова, Г.В. Пышнограй // *Инженерно-физический журнал.* – 2005. – Т. 78, №5. – С. 55–61.
47. Малкин А.Я. Исаев А.И. Реология: концепция, методы, приложения / А.Я. Малкин, А.И. Исаев. – Пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2007. – 560 с.
48. Леонов А. И. Об описании реологического поведения упруго-вязких сред при больших упругих деформациях: Препринт N34 / А. И. Леонов. – М.: ИПМ АН СССР. – 1973. – 63 с.
49. Прокунин А. Н. О нелинейных определяющих уравнениях максвелловского типа для описания движений полимерных жидкостей / А. Н. Прокунин // *ПММ.* – 1984. – Т.48, №6. – С. 957–965.
50. Leonov A. I. Nonequilibrium thermodynamics and rheology of viscoelastic polymer melts / A. I. Leonov // *Rheol. Acta.* – 1976. – Vol. 15. – P. 85–98.
51. Leonov A. I. Nonlinear Phenomena in Flows of Viscoelastic Polymer Fluids / A. I. Leonov, Prokunin A. N. // New York: Chapman and Hall, 1994. – 297p.
52. Шевченко А.А. Физикохимия и механика композиционных материалов / А.А. Шевченко // С.-Петербург: Профессия, 2010 – 223с.

53. Phan–Thien N. A new constitutive equation derived from network theory / N. Phan-Thien, R. I. Tanner // *J. Non–Newtonian Fluid Mech.* – 1977. – Vol. 2(4). – P. 353–365.
54. Merejolti R. Application of the PTT model to axisymmetric free surface flows / R. Merejolti, G. S. Paulo, M. F. Tome // *The 8th Symposium on Numerical Analysis of Fluid Flow and Heat Transfer-Numerical Fluids : Abstracts.* Rhodes, Greece, September 21 – 27. – Rhodes, Greece, 2013.
55. Tome M. F. Numerical solution of the PTT constitutive equation for unsteady three–dimensional free surface flows / M. F. Tome, G. S. Paulo, F. T. Pinho, M. A. Alves // *J. Non–Newtonian Fluid Mech.* – 2010. – Vol. 165, is. 5–6. – P. 247–262.
56. Evans J. D. Re–entrant corner behavior of the PTT fluid with a solvent viscosity / J. D. Evans // *J. Non–Newtonian Fluid Mech.* – 2010. – Vol. 65, is. 9–10. – P. 527–537.
57. Giesekus H. A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation–dependent tensorial mobility / H. Giesekus // *Journal of Non–Newtonian Fluid Mechanics.* – 1982. – Vol. 11. – P.69–109.
58. Verbeeten Wilco M. H. Differential constitutive equations for polymer melts: The extended Pom–Pom model / Wilco M. H. Verbeeten, Gerrit W. M. Peters Frank, P. T. Baaijens // *The Society of Rheology, Inc. J. Rheol.* – 2001. – Vol.45. – P. 823-843.
59. McLeish T. C. B. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer / T.C.B. McLeish, R. G. Larson // *J. Rheol.* – 1998. – Vol.42. – P.81–110
60. Bishko G. B. Numerical simulation of the transient flow of branched polymer melts through a planar contraction using the ‘pom-pom’ model / G. B. Bishko, O. G. Harlen, T. C. B. McLeish, T. M. Nicholson // *J. Non Newtonian Fluid Mech.* – 1999. – Vol.82. – P. 255–273.
61. Blackwell R. J. Molecular drag-strain coupling in branched polymer melts / R. J. Blackwell, T. C. B. McLeish, O. G. Harlen // *J. Rheol.* – 2000. – Vol. 44. – P. 121–136.

62. Öttinger H.C. Capitalizing on nonequilibrium thermodynamics: branched polymers / H.C. Öttinger // Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology – Cambridge. – 2000.
63. Пышнограй Г.В. Определяющее уравнение нелинейных вязкоупругих (полимерных) сред в нулевом приближении по параметрам молекулярной теории и следствия для сдвига и растяжения / Г.В. Пышнограй, В.Н. Покровский, Ю.Г. Яновский, И.Ф. Образцов, Ю.А. Карнет // Доклады АН. – 1994. – Т.335, № 9. – С.612–615.
64. Gusev A. S. Constitutive Equations for Weakly Entangled Linear Polymers / A. S. Gusev, G. V. Pyshnograï and V. N. Pokrovskii // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 2009. – Vol. 163, №.1-3. – P. 17-28.
65. Pokrovskii V. N. The Mesoscopic Theory of Polymer Dynamics / V. N. Pokrovskii // 2nd Edition, Springer. – Berlin. – 2010.
66. Gennes P.G. de. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles / P.G. Gennes // J. Chem. Phys. – 1971. – V. 55, № 2. – P. 572-579.
67. Curtiss C.F. A kinetic theory for polymer melts, Parts I and II / C.F. Curtiss, R.B. Bird // J. Chem. Phys. – 1981. – Vol. 74. – P. 2016-2025.
68. Мерзликина, Д. А. Моделирование нелинейной вязкоупругости расплавов разветвленных полимеров как следствие мезоскопического подхода к описанию их динамики: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.02.05 / Мерзликина Дарина Александровна. – Барнаул, 2018. – 99 с.
69. Doi M. The Theory of Polymer Dynamics / M. Doi, S. F. Edwards. – Oxford: Oxford University Press. – 1988. – 345p.
70. Rouse P.E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers / P.E. Rouse // J. Chem. Phys. – 1953. – Vol. 21, №7. – P. 1271-1280.
71. Каргин В.А. О деформации аморфно-жидких линейных полимеров / В.А. Каргин, Г.А. Слонимский // Докл. АН СССР. – 1948. – Т. 62, № 2. – С. 239-242.
72. Graessley W.W. The entanglement concept in polymer rheology / W.W. Graessley // Adv. Polym. Sci. – 1974. – Vol. 16. – P. 1–179.

73. Покровский В.Н. Простые формы определяющего уравнения концентрированных растворов и расплавов полимеров как следствие молекулярной теории вязкоупругости / В.Н. Покровский, Г.В. Пышнограй // Изв. АН СССР. Мех.жидкости и газа. – 1991. – № 1. – С. 71-77.

74. Покровский В.Н. Вычисление времен релаксации и динамического модуля линейных полимеров на основе одномолекулярного приближения с самосогласованием (новый подход в теории вязкоупругости линейных полимеров) / В.Н. Покровский, В.С. Волков // Высокомолекуляр. соед. – 1978. – Т. А20, № 12. – С. 2700-2706

75. Покровский В.Н. Динамика слабосвязанных линейных макромолекул / Покровский В.Н. // Успехи физ. наук. – 1992. – Т. 162, № 5. – С. 87-121

76. Алтухов Ю.А. Введение в мезоскопическую теорию текучих полимерных систем: монография / Ю. А. Алтухов, А. С. Гусев, Г. В. Пышнограй, К. Б. Кошелев // АлтГПА, Барнаул. – 2012. – 121 с.

77. Курбатова Е. А. MATLAB 7. Самоучитель / Е. А. Курбатова. – М.:Вильямс. – 2005г. – 256с.

78. Поршнева С. В. MATLAB 7. Основы работы и программирования. Учебник / С. В. Поршнева. – М.:Бином–Пресс. – 2010. – 320 с.

79. Pokrovskii V. N. The Mesoscopic Theory of Polymer Dynamics/ 2nd Edition / V. N. Pokrovskii. – Springer, Berlin. – 2010. – 184p.

80. Rolón–Garrido V. H. Modelling elongational and shear rheology of two LDPE melts / V. H. Rolón–Garrido, R. Pivokonsky, P. Filip, M. Zatloukal, M. H. Wagner // Rheol. Acta. – 2009. – Vol. 48. – P. 691–697.

81. Гельфанд Е.М Об оценке параметров линейной и нелинейной вязкоупругости текучих полимерных сред / Е.М. Гельфанд, О.А. Кондратьева, Н.А. Черпакова // Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред Сборник трудов 6-й Всероссийской научной конференции с международным участием им. И.Ф. Образцова и Ю.Г. Яновского: в 2-х томах. – 2016. – С. 229-232.

82. Мерзликина Д.А. Нелинейная теория вязкоупругости расплавов разветвленных полимеров как следствие мезоскопического подхода к описанию их динамики / Д.А. Мерзликина, Г.В. Пышнограй, Н.А. Черпакова // МАК: Математики - Алтайскому краю : сб. ст. – Барнаул, 2018. – С. 81-84.

83. Пышнограй Г.В. Моделирование нелинейных эффектов в мезоскопической теории полимерных жидкостей при их больших периодических деформациях / Г.В. Пышнограй, Н.А. Черпакова, О.А. Кондратьева // МАК: Математики - Алтайскому краю : сб. ст. – Барнаул, 2018. – С. 97-99.

84. Черпакова Н.А. Два способа оценки нелинейности отклика полимерных материалов при их больших периодических деформациях / Н.А. Черпакова // Ломоносовские чтения на Алтае: сб. ст. – Барнаул, 2017. – С. 503-507.

85. Черпакова Н.А. Моделирование нелинейной вязкоупругости полимерных материалов при их больших периодических деформациях / Н.А. Черпакова, А.Е. Кузнецов, Г.В. Пышнограй // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т. 14, № 3. – С. 376-380.

86. Погорелов А.В. Аналитическая геометрия / А.В. Погорелов М: Наука, 1968. – 176 с.

87. Wilhelm M. Fourier-transform rheology / M. Wilhelm, D. Maring, H. W. Spiess // Rheol. Acta. – 1998. – Vol. 37. – P. 399–405.

88. Wilhelm M. High sensitivity Fourier-transform rheology / M. Wilhelm, P. Reinheimer, M. Ortseifer // Rheol. Acta 38, 349–356 1999.

89. Wilhelm M. The crossover between linear and non-linear mechanical behavior in polymer solutions as detected by Fourier-transform rheology/ M. Wilhelm, P. Reinheimer, M. Ortseifer, T. Neidhofer, H. W. Spiess // Rheol. Acta. –2000. – Vol. 39. – P. 241–246.

90. Dusschoten D. V. Two-dimensional Fourier transform rheology / D. V. Dusschoten, M. Wilhelm, H. W. Spiess // J. Rheol. – 2001. – Vol. 45. – P. 1319–1339.

91. Kallus S. Characterization of polymer dispersions by Fourier transform rheology / S. Kallus, N. Willenbacher, S. Kirsch, D. Distler, T. Neidhofer, M. Wilhelm, H. W. Spiess // Rheol. Acta. – 2001. – Vol. 40. – P. 552–559.

92. Neidhofer T. Fourier-transform rheology experiments and finite-element simulations on linear polystyrene solutions / T. Neidhofer, M. Wilhelm, B. Debbuat // *J. Rheol.* – 2003. – Vol. 47. P. 1351–1371.

93. Neidhofer T. Distinguishing linear from star-branched polystyrene solutions with Fourier-transform rheology / T. Neidhofer, S. Sioula, N. Hadjichristidis, M. Wilhelm // *Macromol. Rapid Commun.* – 2004. – Vol. 25. P.1921–1926.

94. Kyu H. A Review of Nonlinear Oscillatory Shear Tests: Analysis and Application of Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) / H. Kyu, M. Wilhelm, C. O. Klein, K. S. Cho, J. G. Nam, K. H. Ahn, S. J. Lee, R. H. Ewoldt, G. H. McKinley / *Progress in Polymer Science.* – 2011. – Vol.36, №12. – P. 1697–1705.

95. Pivokonsky R. Two Ways to Examine Differential Constitutive Equations: Initiated on Steady or Initiated on Unsteady (LAOS) Shear Characteristics / R. Pivokonsky, P. Filip, J. Zelenkova // *Polymers.* – 2017. – Vol. 9. – P. 205.

96. Pivokonsky R. Predictive/fitting capabilities of differential constitutive models for polymer melts — reduction of nonlinear parameters in the eXtended Pom–Pom model / R. Pivokonsky, P.Filip // *Colloid. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 292. – P. 2753–2763.

Приложение А.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016612703

**Моделирование вискозиметрических течений растворов и
расплавов полимеров**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Алтайский
государственный технический университет им. И.И. Ползунова»
(АлтГТУ) (RU)*

Авторы: *Черпакова Надежда Анатольевна (RU), Пышиноград
Григорий Владимирович (RU), Мерзликина Дарина Александровна
(RU), Пышиноград Иван Григорьевич (RU)*

Заявка № 2016610140

Дата поступления 11 января 2016 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 04 марта 2016 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

