Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет»

На правах рукописи

shey

Мерзликина Дарина Александровна

# МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ВЯЗКОУПРУГОСТИ РАСПЛАВОВ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК СЛЕДСТВИЕ МЕЗОСКОПИЧЕСКОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ ИХ ДИНАМИКИ

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 – 2018

# Оглавление

Введени	e	. 4
Глава 1	Реологические модели в динамике полимерных систем	17
1.1	Феноменологический и микроструктурный подходы к созданию	
математи	ических моделей течений полимерных сред	17
1.2	Мезоскопические модели в реологии полимерных сред	19
	1.2.1 Модель Дои-Эдвардса и модели рептационного типа	19
	1.2.2 Модели дифференциального типа	22
1.3	Феноменологические модели в реологии полимерных сред	23
	1.3.1 Модель Максвелла	23
	1.3.2 Модель Олдройда	24
	1.3.3 Модель Леонова-Прокунина	25
	1.3.4 Модель К-ВКZ	25
Глава 2	Реологическое определяющее соотношение расплавов	
разветвл	<b>іенных полимеров</b>	30
2.1 \	Уравнения динамики полимерной цепи	30
2.2	Вычисление корреляционных моментов с помощью уравнения	
Смолухо	вского	35
2.3	Тензор напряжений системы деформируемых макромолекул	36
2.4	Модификация закона внутреннего трения	39
2.5	Нелинейные эффекты при простом сдвиге и одноосном растяжении 4	41
2.6	Многомодовая реологическая модель	50
2.7	Влияние числа мод на точность описания соотношений линейной	
вязкоупр	угости	54
Глава 3	Численное моделирование вискозиметрических функций	59
3.1	Оценка параметров реологической модели	59
3.2	Описание экспериментов	77
3.3	Стационарные вискозиметрические функции	79
3.4 H	Нестационарные вискозиметрические функции	81
Заключе	ение	85

#### Введение

Актуальность работы. В повседневной жизни мы постоянно сталкиваемся с натуральными и искусственными полимерами (например, клей, пленка, лаки, посуда, украшения). Благодаря своим особым свойствам и высоким темпам производства, они могут заменять дорогостоящие и дефицитные материалы, обеспечивая экономию различных ресурсов. Кроме того, полимеры не только являются заменителями, но и часто выступают как новый класс материалов для производства различных изделий. По мере развития полимерной промышленности свойства таких материалов совершенствуются, что приводит к увеличению доли полимерных изделий в современной жизни.

С химической точки зрения полимерные материалы – это соединения, имеющие молекулярную массу от нескольких тысяч до миллионов единиц и многочисленных низкомолекулярных состоящие ИЗ мономеров (звеньев) одинакового строения, которые соединяются в длинные макромолекулы. При этом количество мономерных звеньев в полимерной молекуле (степень полимеризации) может быть достаточно большим. Поэтому их еще называют высокомолекулярные соединения. Полимеры можно разделить на синтетические, которые получают в процессе химического синтеза из низкомолекулярных соединений, и природные, так называемые биополимеры материалы, производимые органическими — Своеобразие свойств полимерных материалов обусловлено их системами. структурой. Виды структур можно подразделить на следующие: линейная (длинные цепочки зигзагообразной или спиралевидной формы), линейноразветвленная (от главной молекулярной цепи отходят дополнительные ветви), пространственная с большими молекулярными группами и специфическим геометрическим строением, лестничная. Линейные материалы отличаются наличием довольно длинных макромолекул со значительным различием характера связей (межмолекулярных и химических) между ними и вдоль цепи. Для них характерны повторения участков внутри одной структурной группы звена или химической единицы цепи. Полимеры с пространственной структурой образуют прочные химические связи в поперечном направлении при объединении

макромолекул. В результате получается сетчатая структура с неоднородной либо пространственной основой. Полимеры этого типа обладают большей жесткостью и теплостойкостью, чем линейные. Полимерные молекулы лестничной структуры – это пара цепей, соединенных химической связью.

Физические свойства полимеров могут отличаться в значениях не только у разных полимерных материалов, но и у одного и того же полимера, находящегося в физически разных состояниях. Примером этого может служить модуль Юнга. Так, для резины при растяжении на несколько процентов его значение находится в пределах 10 МПа, а при таком же растяжении жидкокристаллического волокна значение модуля Юнга оказывается в 35 000 раз больше. Большой разброс в значениях также имеет электропроводность полимеров – разница в значениях может достигать порядка 10<sup>22</sup> [1].

Полученные на промышленных предприятиях после их выделения и очистки полимеры называются «первичными». Обычно первичные полимеры, кроме таких соединений как полиэтилен, полистирол, полипропилен, не пригодны для прямой переработки. Так, первичный поливинилхлорид требует перед формованием смягчения с помощью добавления пластификатора [2], в натуральный каучук необходимо ввести вулканизующий агент. Широкий ряд полимерных материалов защищают от окислительной, термической и фотодеструкции с помощью введения в них подходящих стабилизаторов. Чтобы уменьшить трение и добиться лучшего течения полимерного вещества в перерабатывающем оборудовании в большинство полимерных материалов приходится добавлять смазочные материалы, а также другие вещества, позволяющие улучшить технологические параметры. Для придания материалам дополнительных свойств и уменьшения стоимости конечного продукта в полимеры добавляют различные наполнители [3]. Другими словами, полимерные материалы требуют переработки.

Из полимерных материалов изготавливают трубы, стержни и листы, пенопласты, покрытия для различных поверхностей или адгезивы, прессованные изделия. Это приводит к необходимости использования разнообразных способов переработки полимерных компаундов (смесь полимеров с различными добавками,

такими, как пластификаторы, отвердители, стабилизаторы и др.) в конечные продукты. Методами переработки, получившими промышленное применение, можно назвать литье под давлением, экструзию, спекание, вакуум- и пневмоформование, обработка резанием, каландрование, ротационное литье, центробежное литье, прядение и др.

При литье под давлением материал в литьевой машине нагревается до вязкотекучего состояния, затем его перемещают в литьевую форму под значительным давлением. В ней материал затвердевает в виде нужного изделия. Этим способом изготавливают самые разнообразные бытовые и конструкционные полимерные изделия массой до 10 кг. Литье под давлением широко используется, оборудования. Это объясняется высокой несмотря на высокую стоимость производительностью этого способа переработки полимеров [4]. Экструзия (или выдавливание) также характеризуется высокой производительностью И непрерывностью процесса. Еще одно достоинство этого способа является возможность изготовления самых разных по форме изделий на одном и том же оборудовании. Таким способом изготавливают листы, пленки, трубы, профили различного сечения, изоляцию на электропровода кабели. наносят И Перспективным технологическим оборудованием будущего является реакторэкструдер, в котором процесс полимеризации будет совмещен с процессом плавления термопласта и формированием изделия [5]. Получение объемных изделий из листового материала происходит путем пневматического и вакуумного формования. Этот метод используется для производства крупных изделий со сложной конфигурацией [6], таких как автомобильные детали, корпусы радио- и телеаппаратуры, лодок и пр. Метод спекания применяется при переработке термопластов с большой вязкостью расплава и высокой температурой плавления: фторопластов и высоконаполненного полиэтилена и полипропилена. Для переработки реактопластов применяется прессование, литье под давлением, центробежное формование, но наиболее распространенный способ их переработки - это прямое прессование. Иногда экономически целесообразно изготовление пластмассовых деталей обработкой резанием [7]. Этот метод подразумевает

использование заготовки, которая представляет собой лист, трубу, трубку, или профиль какого-либо сечения. Для изготовления непрерывных листов и пленок, как правило, применяется метод каландрования. Размягченный полимерный материал пропускается через зазор между валками, расположенными параллельно друг к другу. При этом образуется бесконечная лента, толщину и ширину которой можно регулировать [8]. Ротационное или центробежное формование – это получение пластмассового изделия вращающейся форме. Исходным BO полимерным материалом, который закладывают в форму, может быть твердое дисперсное вещество (порошок, гранулы) или жидкое вещество определенной вязкости. Эти процессы могут казаться достаточно похожими, однако они имеют значительные отличия. В процессе центробежного формования вещество распределяется по вращающейся форме за счет центробежных сил, которые влияют также и на структуру образующегося полимера. Центробежные силы в процессе ротационного формования невелики, на распределение полимерного вещества по поверхности формы в этом случае влияют другие физические процессы. При этом форма может вращаться как вокруг одной оси, так и вокруг двух. Эти методы имеют ряд преимуществ, например, возможность различной отделки поверхности изделия, возможность производства многослойных изделий, в том числе из различного сырья, а также безотходность производства. Используя эти методы, можно получить изделия сложной формы [9]. Производство полимерных волокон осуществляется методом прядения. Этот термин объединяет три различных процесса, имеющих принципиальное различие: прядение из расплава, сухое прядение и мокрое прядение. В двух последних случаях прядение происходит из полимерного раствора. Суть метода прядения состоит в том, что жидкий полимерный материал, протекая через пластину, имеющую очень мелкие отверстия, принимает форму волокон [10]. К способам переработки относятся также вспенивание, армирование и другие методы, широко используемые в промышленности.

Природные полимеры достаточно давно используются человечеством. Однако промышленное производство цепных полимеров началось только в начале

XX века, хотя предпосылки для этого существовали и ранее. В 1920 годах, основываясь на исследованиях структуры резины, Герман Штаудингер ввел понятие «макромолекулы» и выдвинул теорию цепного строения макромолекул, которую в дальнейшем дополнил понятиями разветвленной макромолекулы и трехмерной полимерной сетки. Штаудингер показал, что вязкость полимерного раствора зависит от его молекулярной массы. Чтобы доказать существование макромолекул, требовалось создать новые методы исследования, в частности, метод определения молекулярной массы с помощью капиллярного вискозиметра. В 1930 годах Штаудингер открыл реакцию трехмерной полимеризации. Результаты этих его работ привели к существенному росту производства искусственных высокомолекулярных соединений. Также, несмотря на то, что дискуссии о правильности теоретических представлений о строении каучука еще не были завершены, эти результаты уже начали входить в употребление.

В 1906 году Лео Бакеланд получил патент на изготовление так называемой бакелитовой смолы, которая является продуктом конденсации фенола с формальдегидом и при нагревании превращается в трехмерный полимер. Этот началом производства синтетических момент можно считать полимеров. Десятилетиями из этого материала изготавливались корпусы электротехнических приборов, телевизоров, розетки, а сейчас он используется в основном в качестве связующего и адгезивного вещества. Затем в связи с развитием самолетостроения, автомобильной промышленности и других отраслей производства были получены такие вещества, как поливинилиденхлорид (в 1938 году) и полистирол (в 1939 году), после чего началось еще более активное изучение полимеров. Причиной этого явилось то, что запасы натуральных материалов иссякали либо становились недоступными, поэтому их необходимо было заменить новыми материалами. В последующем полимеры привлекают все большее количество исследователей, интерес к ним продолжает расти и в настоящее время.

В долгосрочном прогнозе развития химической отрасли, составленном в 2010 году Экспертным клубом промышленности и энергетики, было выдвинуто предположение, что доля полимерных материалов во всех отраслях

необходимостью промышленности существенно возрастет В связи С импортзамещения в различных производственных секторах. Например, мировая автомобильная промышленность использует полимеры в качестве сырья для производства автокомпонентов, здесь они стоят на втором месте, уступая металлам. Дефицит и ограниченный марочный ассортимент производимых видов пластиков, наблюдающийся в России, являются серьезным препятствием для увеличения номенклатурного ряда выпускаемых автокомпонентов. Схожая ситуация наблюдается и с полимерными композитами в отрасли российских стройматериалов, однако в строительстве мостов, железнодорожных туннелей, самих железных дорог и других сходных секторах, Россия обладает значительными перспективами. В последнее время активно развивается рынок биополимеров, в основе изготовления которых лежат возобновляемые ресурсы. Предварительные оценки экспертов показывают, что ежегодный прирост доли биополимеров в общем объеме производимых полимерных материалов будет составлять 8-10%. Предполагается, что к 2020 г. этот показатель достигнет 25-30%. На смену традиционным материалам придут новые полимеры, которые будут превосходить их по свойствам. Крупногабаритные корпусные и мелкие, конструктивно сложные, детали машин и механизмов станут производиться из пластмассовых композитов. Термопластиковые композитные материалы покорят новые рынки: судостроение, автомобилестроение, кораблестроение и аэрокосмическая И энергетическая отрасли, строительство, электроника [11].

Очевидно, что одним из основных условий прироста национального дохода и продукции отраслей материального производства является необходимость рационального использования всех видов ресурсов. Для разработки ресурсосберегающей технологии и оборудования для производства различных видов изделий из полимерных материалов необходима экономия материальных средств на всех этапах – при создании оборудования (разработке, изготовлении, эксплуатации) и производстве продукции (потери сырья, полуфабрикатов, готовой продукции). Кроме того, интенсификация и оптимизация процессов переработки исходных материалов и изготовления изделий, а также повышение их качества

могут быть обеспечены только с учетом реологических свойств полимеров. Использование реологических методов в изучении деформации упруговязкого материала позволяет получить математическую модель исследуемого процесса. Применяя эту модель к рабочим органам прессовых устройств, можно получить расчеты с учетом всех временных факторов. Такие расчеты необходимы при разработке машин новых конструкций, усовершенствовании уже существующих и для наладки оборудования с целью выбора наиболее рационального режима его работы. Тем более что в настоящее время возможно моделировать динамику молекулярных систем за разумное время в связи с ростом вычислительных мощностей и развитием компьютерной техники [12-15].

Степень разработанности темы. Общие принципы создания реологических определяющих соотношений для материалов, претерпевающих большие упругие деформации, были сформулированы в работах таких авторов, как Д. Олдройд, Д. Максвелл, К. Трусделл, Л. И. Седов и др. В них указывались также ограничения, накладываемые на построенные уравнения. Тем не менее, все еще наблюдалась большая вариативность таких уравнений, формы которых могли быть разнообразными, в том числе, дифференциальными и интегральными, интегродифференциальными, операторными и др. В дальнейшем все разрабатываемые реологические модели разделились на два класса - феноменологические и мезоскопические. Например, феноменологическая модель была создана А. И. Леоновым и А. Н. Прокуниным. Также известна феноменологическая модель К-ВКZ, созданная А. Кеем, Б. Бернштейном, Е. Керсли, Л. Запасом, у которой существует большое количество частных случаев. Однако, мезоскопический подход при современном уровне развития науки представляется более эффективным, поскольку позволяет прослеживать связь между макро и микрохарактеристиками полимерных сред, объяснить различные явления, происходящие в расплавах и растворах полимеров, например, диффузия, вязкоупругость. Существенный вклад в развитие такого подхода внесли М. Дои, С. Эдвардс, Ч. Кертисс, Р. Берд, Н. Деженн, Н.Фан-Тьен, Р.И. Таннер и др. В России созданием

реологических моделей занимались также такие ученые, как В. Н. Покровский и Г. В. Виноградов.

В настоящее время существует довольно большое количество различных реологических моделей. Некоторые из них можно считать устаревшими, поскольку они не учитывают всех деталей процессов, которые протекают в полимерных растворах и расплавах. Однако среди многообразия моделей есть и такие, которые постоянно дорабатываются с учетом последних исследований. Эти модели происходящих используются И для описания процессов, В реальном технологическом оборудовании. При этом даже самые простые режимы деформирования полимерных жидкостей характеризуются временной И пространственной многомасштабностью; другими словами при деформировании в полимерной системе протекают процессы с различными временами релаксации. Эта особенность требует соответствующего учета в реологическом определяющем соотношении. Одной из таких актуальных моделей является модель Виноградова-Покровского, которая и положена в основу развиваемого в данной работе подхода, который привел к формулировке многомодовой реологической модели.

Таким образом, можно определить **цель** диссертационной работы: описание течений полимерных жидкостей с учетом их мультимодового характера и релаксационных процессов.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

1. Модификация закона внутреннего трения в уравнениях динамики макромолекулы.

2. Формулировка реологической модели с учетом многомодового характера релаксационных процессов в полимерных жидкостях.

3. Моделирование вискозиметрических функций при простом сдвиге и одноосном растяжении и исследование влияния параметров модели на вид получаемых зависимостей.

4. Определение простой процедуры оценки параметров реологической модели.

5. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными и уже существующими реологическими моделями.

Объектом исследования являются реальные течения полимерных жидкостей.

**Предметом исследования** является реологическое определяющее соотношение текучих полимерных сред.

# Методы исследования.

Система уравнений динамики макромолекулы была записана на основе законов классической и статистической механики. При этом для решения системы уравнений и анализа получаемых зависимостей использовались численные методы обыкновенных дифференциальных уравнений решения систем И метод Вычисления производились наименьших квадратов. С применением вычислительной среды Mathlab.

# Научной новизной обладают следующие результаты исследования:

1. Модифицирован закон внутреннего трения при описании реологических свойств разветвленных полимеров; сделано предположение, что параметры, описывающие поведение тензора трения, зависят от первого инварианта тензора.

2. Проанализирована одномодовая реологическая модель при построении вискозиметрических функций, сделан вывод о необходимости учета множественных релаксационных процессов, выявлено влияние числа мод на точность реологической модели, построена многомодовая реологическая модель.

3. Подобрана методика определения параметров реологической модели по результатам вискозиметрических измерений.

4. Обоснована возможность применения полученного реологического определяющего соотношения для сложных вискозиметрических течений расплавов разветвленных полимеров.

### На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Зависимость параметров реологической модели от первого инварианта тензора напряжений в законе внутреннего трения, позволяющая описывать

немонотонный характер зависимости стационарной вязкости при одноосном растяжении от скорости сдвига.

2. Многомодовая форма реологического определяющего соотношения, позволяющая описывать вискозиметрические функции с высокой точностью.

3. Методика определения параметров реологической модели по результатам вискозиметрических измерений и исследование влияния значений параметров на вискозиметрические функции.

**Теоретическая и практическая значимость**. Теоретическая ценность работы состоит в развитии методов, применяемых при математическом моделировании течений полимерных сред. Практическая значимость результатов диссертационной работы состоит в возможности снижения стоимости проводимых при производстве экспериментальных исследований, в которых используется математическое моделирование, направленных на получение характеристик раствора или расплава полимерной смеси. Помимо этого многомодовая модель, рассмотренная в диссертационной работе, оказывается пригодна для расчета более сложных видов течений, что позволяет использовать ее при описании процессов, происходящих в реальном технологическом оборудовании.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, которые содержатся в диссертации, обеспечена корректностью постановок задач, использованием апробированных вычислительных методов и сравнением полученных результатов с имеющимися экспертными данными и другими реологическими моделями.

Используемый в работе мезоскопический подход для получения и обоснования уравнений динамики макромолекулы и реологических определяющих соотношений, основан на известных представлениях о релаксационном характере движения полимеров на молекулярном и межмолекулярном уровне и использует модели, которые в той или иной мере учитывают строение полимера. Таким образом, в рамках сделанных допущений и предположений, это позволяет говорить об адекватности полученных выражений реальным течениям полимерных жидкостей.

При упрощении полученные в работе результаты сводятся к известным результатам, которые используются в теоретических и экспериментальных исследованиях как на уровне поведения отдельных молекул, так и на мезо- и макроуровнях.

### Вклад автора в проведенное исследование.

Участвовала в постановке всех рассмотренных в диссертации задач, получении математических моделей, алгоритмов, программ, обработке результатов исследования, формулировке выводов. При постановке задач и обсуждении результатов активное участие принимал профессор Г.В. Пышнограй как соавтор научных работ. Фамилии других соавторов, которые принимали участие в реализации отдельных направлений исследований, приведены в списке публикаций по теме диссертации. При этом все результаты, имеющие научную новизну и выносимые на защиту, получены автором лично.

# Апробация работы.

Основные результаты диссертации представлены на следующих научных конференциях:

• IV Конференция молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем» (Москва, 22–24 июня 2015);

• 24 Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 07–10 октября 2015);

• 7 Международная научно-практическая конференция «Информация и образование: границы коммуникаций» INFO'15 (Горно-Алтайск, Республика Алтай, 05–08 июля 2015);

• 2nd International Conference on Rheology and Modelling of Materials (Miskolc-Lillafüred, Hungary, 05–09 October 2015);

• The 30th International Conference of the Polymer Processing Society (Cleveland, Ohio, USA, 6–12 June 2014);

• IV Всероссийская научно-техническая конференция «Инженерные исследования и достижения – основа инновационного развития» (Рубцовск, 27–28 ноября 2014);

• 27 Симпозиум по реологии (Тверь, 08–13 сентября 2014);

• 9th Annual European Rheology Conference AERC 2014 (Karlsruhe, Germany, April 8–11 2014);

• Международная конференция «Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования» (Барнаул, 11–14 ноября, 2014, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ в отечественных и зарубежных изданиях, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК (из них 1 статья в зарубежном научном журнале, переводная версия которого индексируется Web of Science), 2 статьи в научных изданиях, индексируемых Web of Science, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения, списка литературы, включающего 123 наименования, и одного приложения. Работа изложена на 99 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и одну таблицу.

Во введении проведено обоснование актуальности избранной темы, выбора метода исследования, сформулированы цель диссертационной работы и положения, выносимые на защиту. Также отмечены научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе рассмотрены реологические модели мезоскопического и феноменологического типов, приведены их основные достоинства и недостатки.

Во второй главе получена математическая модель динамики макромолекулы с учетом локальной анизотропии и подвижности структурных элементов молекулярной цепи. Выполнена модификация закона внутреннего трения. Обоснован и произведен переход к многомодовой реологической модели. В третьей главе выявлены зависимости между значениями параметров и характером получаемых графиков стационарных и нестационарных вискозиметрических функций. Приведен алгоритм оценки параметров реологической модели.

В заключении кратко сформулированы основные результаты диссертации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 12-01-00033, 15-41-04003) и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» ГК № 07.514.12.4034.

# Глава 1 Реологические модели в динамике полимерных систем

# 1.1 Феноменологический и микроструктурный подходы к созданию математических моделей течений полимерных сред

Различные экспериментальные исследования жидких полимеров показали нелинейный вязкоупругий характер их течения [16–36]. Это такое поведение материала, при котором скорость его деформации зависит от времени приложения напряжения, при этом такие свойства материала, как релаксация (восстановление) и ползучесть, являются функциями, зависящими как от времени, так и от приложенного напряжения. Для описания таких эффектов были предложены различные модели, отражающие реологию полимерной жидкости как качественно, так и количественно. Основным условием применимости реологических моделей является адекватное описание вискозиметрических течений. При этом в области линейной вязкоупругости, когда градиенты скорости малы, все упомянутые модели, точнее их многомодальные приближения, демонстрируют идентичные результаты, так как приводят к одинаковым выражениям для комплексного модуля сдвига. Различия между моделями начинают проявляться в нелинейной области, когда градиенты скорости нельзя назвать малыми. При этом можно отметить существование двух принципиально разных классов моделей, основанных на феноменологическом и микроструктурном подходах.

Феноменологические модели применяются при отсутствии сведений о деталях организации рассматриваемой системы [37]. При феноменологическом подходе рассматриваемое тело либо среду считают сплошным (непрерывным), физическая природа тела не учитывается. Исходя из этого, возможность предсказания его реологических свойств отсутствует, и единственный путь их определения в феноменологической реологии — проведение эксперимента. При этом подходе рассматриваемый материал характеризуется некоторыми макроскопическими параметрами. Для него записывают выражения, связывающие компоненты тензора напряжений и тензора или скоростей деформаций, учитывая при этом ограничения, которые накладываются как на вид выражений, так и на константы, соответствующие материалу. Реологическая модель должна согласовываться со следствиями термодинамики неравновесных процессов, законами сохранения, а также принципом материальной объективности. К сожалению, до сих пор не создано последовательной теории вязкоупругого поведения полимерных материалов, опирающейся только на общие принципы и не дополненной различными предположениями физического характера.

Альтернативный подход для описания процессов, происходящих в материале под внешним воздействием – мезоскопическое приближение. При использовании мезоскопического приближения рассматривается одна выделенная макромолекула, которая движется среди остальных макромолекул, перепутанных между собой. Линейное динамическое уравнение в общей форме дает возможность проверки различных гипотез о функциях памяти среды, законе их затухания. Чтобы согласовать теорию и экспериментальные данные для расплавов и растворов сильно перепутанных полимеров, достаточно принять закон затухания в экспоненциальном виде с одним корреляционным временем. При этом итоговая картина, отражающая тепловое движение макромолекулы не противоречит представлениям о локализации макромолекулы. Стоит также отметить, что мезоскопический подход естественным образом включает в теорию характерный внутренний масштаб, определяющий длину макромолекулы между двумя соседними зацеплениями либо диаметр трубки [38].

Конечно, описания объекта исследования, полученные с помощью феноменологического и мезоскопического подходов должны быть тождественны. Однако последовательная реализация каждого из этих подходов встречает на своем пути ряд технических, а также принципиальных затруднений. Поэтому на данном этапе две этих ветви теории полимерных материалов развиваются в значительной мере обособленно друг от друга.

# 1.2 Мезоскопические модели в реологии полимерных сред

К мезоскопическим моделям относятся, например, модель Дои-Эдвардса, модели рот-рот, модель Кертисса-Берда, модели дифференциального типа и др.

# 1.2.1 Модель Дои-Эдвардса и модели рептационного типа

В модели Дои-Эдвардса был предложен необычный способ моделирования окружения макромолекулы (не жидкость, наделенная различными свойствами, как в других моделях). Авторы ввели представление о непроницаемой трубке, которая окружает макромолекулу. Трубка ограничивает поперечное движение выделенной макромолекулы, которую составляют нерастяжимые свободно сочлененные элементы, возникающие под влиянием окружающих макромолекул. Таким образом, при условии достаточно малых скоростей деформации и большом характерном времени течения, в целом макромолекула может двигаться только вдоль трубки, совершая так называемые рептационные движения. На основе уравнения реологической модели Дои-Эдвардса получены состояния монодисперсных полимерных сред, которые находятся в удовлетворительном соответствии С многочисленными экспериментальными данными. Также предпринимались попытки включить в эту молекулярную теорию эффекты полидисперсности [39-42].

В этом классе моделей релаксационный модуль рассчитывается следующим образом:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega), \tag{1.1}$$

При этом, компоненты комплексного релаксационного модуля имеют вид:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty \sin(\omega t) G(t) dt, \qquad (1.2)$$

$$G''(\varpi) = \omega \int_0^\infty \cos(\omega t) G(t) dt, \qquad (1.3)$$

Расчеты релаксационного модуля различаются для полимерных расплавов с малой и большой молекулярной массой. Первый случай, который соответствует коротким полимерным цепям в расплавах, протекает по динамике Рауза.

Релаксационный модуль в этом случае имеет вид:

$$G(t) = \frac{c}{N} \kappa_B T \sum_{p=1}^{\infty} \exp(-2tp^2/\tau_R), \qquad (1.4)$$

где

$$\tau_R = \frac{\xi N^2 b^2}{3\pi^2 \kappa_B T}.$$
(1.5)

Соотношение (1.5) также можно представить, как

$$\tau_R = \frac{\xi N}{\pi^2} / \frac{3\kappa_B T}{Nb^2},$$

где  $\zeta$  – коэффициент трения, N – количество звеньев цепи, а  $\frac{3\kappa_B T}{Nb^2}$  – энтропийный коэффициент упругости субцепи.

В случаях полимерных расплавов с большой молекулярной массой зацепления играют важную роль. Чтобы рассчитать релаксационный модуль, релаксацию напряжения рассматривают после ступенчатой деформации. Предполагают, что к системе, находящейся в равновесии, в момент времени t=0 деформация Она приложена сдвига. вызывает изменение конформации макромолекул и создает напряжение, которое релаксирует со временем по мере того, как конформации полимерных цепей возвращаются к равновесным.

При малых t динамика описывается моделью Рауза для коротких полимерных цепей. При  $t \ge \tau_R$  раузовское поведение прекращается из-за ограничений трубки и начинается рептационное поведение. Согласно динамике рептаций, релаксация будет включать себя в общем случае два процесса – релаксацию контурной длины и выползание цепи из деформированной трубки. При  $t \approx \tau_R$  вся цепь заключена в деформированную трубку. С течением времени цепь перемещается вдоль трубки посредством рептаций.

Модели Doi-Edwards и Curtiss-Bird [43] фактически являются развитием «трубочной» концепции de Gennes [44]. Их начальный вариант позволял достоверно описывать лишь зависимость коэффициента диффузии от молекулярного веса полимера. При этом в области линейной вязкоупругости, при описании зависимости значения модуля сдвига на плато от молекулярного веса, появлялись неточности. Более поздние исследования, выполненные Волковым и Виноградовым [45, 46], Покровским [47–48], а также Марручи и Гриззути [49], позволили модифицировать модель Дои-Эдвардса на случай учета ориентации и удлинения, происходящего в каждом сегменте полимерной цепочки. Полученная в результате модель, получившая название DEMG-модели, позволяет наиболее полно описывать динамику полимерных молекул, однако вызывает значительные затруднения при численных расчетах реальных полимерных течений.

Также были предприняты попытки преодолеть указанные недостатки моделей с помощью учета дополнительных механизмов движения макромолекулы, например «обновления трубки». В дальнейшем в рамках этого подхода была получена «pom-pom» [50] модель, пригодная для описания динамики разветвленных полимеров [51, 52, 53]. Однако для ее успешного применения должны быть определены 32 параметра модели, что, в целом, можно назвать довольно сложной математической задачей. Обобщения этой модели [54, 55] в настоящее время используются как для описания вискозиметрических течений полимерных расплавов [56], так и для моделирования их сложных течений [57], например течений в сходящихся каналах [58].

Модель рот-рот можно описать следующими соотношениями:

$$\tau = 3G_0(\chi^2 S - I); \tag{1.6}$$

$$\nabla S + f(\chi, S, \nu)S + \frac{\alpha - 1}{\chi \lambda_b}I + 3\frac{\alpha \chi^2}{\lambda_b}(S \cdot S) = 0; \qquad (1.7)$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \nu \cdot \nabla \chi = 2(S:D) - \frac{\chi - 1}{\lambda_S} \exp(\frac{2}{q}(\chi - 1)); \qquad (1.8)$$

$$f(\chi, S, \nu) = 2(S : D) + \frac{1}{\chi^2 \lambda_S} (1 - \alpha - 3\alpha tr[S \cdot S]).$$
(1.9)

Здесь S – тензор анизотропии, характеризующий степень ориентированности полимерных цепочек, q – число боковых ответвлений полимерной цепочки,  $G_0$ – модуль упругости полимерной жидкости,  $\lambda_b$ ,  $\lambda_s$  – два характерных значения времени релаксации в модели рептаций,  $\alpha$ – дополнительный параметр модели, позволяющий получить ненулевые значения первой разности главных нормальных напряжений при сдвиговом течении.

В работе [54], которая является обобщенной моделью «pom-pom», а также в работе [59] было описано понятие «двойных рептаций», когда ограничивающую трубку дополняют локальные зацепления, для улучшения согласованности

теоретических данных с экспериментальными. Кроме того, дополнительные трудности в использовании рептационной модели возникают при наличии длинных разветвлений в макромолекулярной цепочке, поскольку, по предположениям оригинальной модели, рептации становятся невозможными. Для моделирования сильно разветвленных полимеров требуется дополнительное усовершенствование модели, которое было проведено в некоторых работах, специально посвященных исследованиям молекулярной кинетически полимеров, содержащих длинные боковые ветви. Так, в [59] показано, что присутствие длинных боковых ветвей в макромолекуле приводит к появлению особенностей вязкоупругого поведения, что особенно важно, в частности, в технологических процессах, связанных с растяжением расплавов полимеров.

В настоящее время именно рептационная модель в различных модификациях получила наибольшее распространение в теоретических исследованиях, описывающих вязкоупругие свойства концентрированных растворов и расплавов при их сопоставлениях с экспериментальными данными.

# 1.2.2 Модели дифференциального типа

Из моделей дифференциального типа часто применяются модели РТТ [60, 61, 62, 63] и Giesekus [64]. Модель Giesekus имеет только один нелинейный параметр, что существенно ограничивает ее применение, однако, и в настоящее время существуют исследования, проведенные на базе этой модели [65, 66]. В модели РТТ два нелинейных параметра, причем эта модель имеет возможность описывать свойства полимера при сдвиге и растяжении независимо друг от друга. Это приводит к появлению колебаний при установлении сдвигового течения. Таким образом, все реологические модели достаточно хорошо не описывают вискозиметрические функции. Тем не менее, как показано в работах [55, 67, 68], модели [51, 53, 54, 55, 61] описывают простые течения со схожей точностью. Следовательно, дальнейшее сравнение реологических моделей должно осуществляться на так называемых сложных течениях: течениях в сходящихся

каналах, течениях обтекания цилиндра и др.

Также на микроструктурном подходе основана дифференциально-векторная RHL-модель [69–70]. В этой модели динамику макромолекулы описывает один вектор, соединяющий начало полимерной цепи с ее концом, который может удлиняться в случае увеличения длины макромолекулы, а также изменять ориентацию под действием внешнего потока. Модель RHL является достаточно простой, однако было отмечено хорошее согласование этой модели с экспериментальными данными. Фактически, эта модель позволила рассматривать ориентацию цепи и ее удлинение раздельно с нелинейным параметром упругости клубка макромолекул, поскольку в ее основе лежит предположение об ориентационном времени релаксации, которое больше времени релаксации удлинения.

# 1.3 Феноменологические модели в реологии полимерных сред

К феноменологическим моделям можно отнести модели Максвелла, Олдройда, Прокунина-Леонова, а также модель КВКZ.

## 1.3.1 Модель Максвелла

Модель вязкоупругого тела Максвелла является комбинацией пружины и вязкого элемента (поршня), соединенных последовательно. Согласно этой модели, если материал находится под постоянной нагрузкой, релаксация напряжения (уменьшение напряжения со временем) описывается экспоненциальной зависимостью. Это явление действительно наблюдается в большом количестве полимерных материалов.



Рисунок 1 – Графическое изображение модели Максвелла

На рисунке 1 *G* – модуль упругости, связанный с пружиной, σ – напряжение, а η – вязкость.

Эту модель несложно вывести, если представить полную деформацию вязкоупругой жидкости как сумму двух долей – упругой и вязкой:

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon''. \tag{1.10}$$

Последние соотношения можно записать в виде дифференциального уравнения, если предположить, что упругие деформации связаны с напряжением через закон Гука, а вязкие – законом Ньютона, получим:

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

(1.11)

где  $\eta_0$  – вязкость, *E* – модуль упругости (модуль Юнга).

Это соотношение можно записать в другом виде, если ввести обозначение  $\tau_0 = \frac{\eta_0}{E}$  – время релаксации.

$$T + \eta_0 \frac{\partial T}{\partial t} = -\eta_0 \gamma', \tag{1.12}$$

где Т – тензор дополнительного напряжения, у – тензор скоростей деформации.

Эта модель применима только для расчета линейной вязкоупругости.

# 1.3.2 Модель Олдройда

Модель Oldroyd-B [71–72] является обобщением модели Максвелла для линейной вязкоупругой среды на случай переноса вязкоупругих напряжений вдоль потока полимерной жидкости. Эта модель хорошо описывает только линейную вязкоупругость и непригодна для описания нелинейных эффектов. Однако из-за своей простоты и малого числа используемых параметров часто используется для моделирования сложных течений при отладке численных алгоритмов [73, 74].

Модель Oldroyd-В можно записать следующим образом:

$$T + \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial t} = -\eta_0 (\gamma_1 + \lambda_2 \gamma_2), \qquad (1.13)$$

где T – тензор напряжений,  $\eta_0$  – вязкость при нулевой скорости сдвига,  $\lambda_1$  – время

релаксации,  $\lambda_2$  – время запаздывания.

## 1.3.3 Модель Леонова-Прокунина

Модель Леонова-Прокунина [75, 76] основана на общих принципах термодинамики неравновесных процессов [77, 78]. В ней принято предположение об упругих деформациях, которые возникают в текущей вязкоупругой жидкости, отвечающих внутреннему равновесному термодинамическому состоянию жидкости. Однако использование этой модели для описания трехмерных течений вызывает сложности, поэтому в последнее время ее использование достаточно ограничено.

# 1.3.4 Модель К-ВКZ

Модель K-BKZ [79] представляет собой реологическое определяющее соотношение в интегральной форме. Хотя она и предложена более пятидесяти лет назад, но часто применяется в настоящее время. Это связано с хорошей точностью описания вискозиметрических течений и простотой построения численных схем, основанных на применении вариационных принципов механики сплошных сред, при моделировании сложных течений [80]. К недостаткам этой модели можно отнести сложность определения ядра интегрального оператора, что иногда приводит к невысокой точности при описании сложных течений [81].

Теперь рассмотрим модель K-BKZ подробнее. Эта модель была предложена в 1963 году, известная по инициалам авторов как BKZ – Bernstein, Kearsley и Zapas.

С момента зарождения базовых идей математической модели до ее пригодности в инженерных целях модель претерпевает значительные изменения. Прежде чем описывать основную теорию, рассмотрим одномерный сдвиговый случай. Применение шага сдвиговой деформации величины  $\Delta \gamma_1$  к ненапряженному образцу в течение времени  $t_1$  приведет к реакции напряжения сдвига  $\tau$ ; если отклик  $\Delta \gamma_1$  линейный, можно записать, что:

$$\tau(t) = G(t - t_1)\Delta\gamma_1, \qquad (1.14)$$

где G(s)- модуль релаксации, а  $S = t - t_1$  – временной интервал.

Применение серии таких шагов к временам t<sub>1</sub>,t<sub>2</sub>,...,t<sub>N</sub> приводит к линейному отклику вида:

$$\tau(t) = \sum_{\alpha=1}^{N} G(t - t_{\alpha}) \Delta \gamma_{\alpha}$$
(1.15)

а в интервале значений продолжительной истории деформации это можно записать как:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t - t') d\gamma(t')$$
(1.16)

Если это уравнение проинтегрировать по частям, получаем:

$$\tau(t) = G(t - t')d\gamma(t')|_{-\infty}^t + \int_{-\infty}^t \gamma(t')m(t - t')dt', \qquad (1.17)$$
$$m(s) = \frac{-dG}{dt} + G(s) \longrightarrow 0$$

где  $m(s) = \frac{-dG}{ds}$  и  $G(\infty) \to 0$ .

Функцию m(s) обычно называют функцией памяти, поскольку она зависит от временного интервала s = t - t'. В конечном итоге предыдущее уравнение примет вид:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^{t} m(t - t') \gamma(t') dt',$$
(1.18)

при этом функция m(t - t')описывает вязкоупругие свойства материала, а  $\gamma(t')$ описывает только упругие свойства, поскольку является независимой от времени.

Это уравнение можно рассматривать как суперпозицию линейных, неинтерферирующих эффектов, известных также как принцип суперпозиции Больцмана. Если допустить, что m зависит от уровня напряжения, можно получить неинтерферирующую суперпозицию нелинейных ответов, тогда:

$$m = m(\gamma(t'); t - t'),$$
 (1.19)

или это можно записать в виде:

$$m = \frac{\partial U}{\partial \gamma}$$
, где  $U = U(\gamma(t'); t - t')$ . (1.20)

Тогда уравнение (1.13) примет вид:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{\partial U}{\partial \gamma}(\gamma(t'); t - t')\gamma(t')dt', \qquad (1.21)$$

что и является одномерной К-ВКZ моделью.

В полноценном трехмерном случае для несжимаемых жидкостей уравнение (из оригинальной статьи BKZ) выглядит следующим образом:

$$\sigma^{ij}(t) = -p\delta^{ij} + \int_{-\infty}^{t} x_k^i(t,t') x_l^j(t,t') \frac{\partial U}{\partial E_{kl}(t,t')} dt', \qquad (1.22)$$

где  $\sigma^{ij}$  суммарный тензор напряжений, p – давление,  $\delta^{ij}$  – единичный тензор.

Под обозначением  $x_k^i$  подразумевается:

$$x_k^i(t,t') = \frac{\partial x^i(t)}{\partial x^k(t'')}$$
(1.23)

Обозначения, приведенные в уравнении (1.22), недостаточно просты, поэтому необходимо ввести дальнейшие определения для упрощения понимания.

Тензор деформации по правилу Коши-Грина определяется следующим образом:

$$C_{kl}(t,t') = \delta_{ij} x_k^i(t,t') x_l^j(t,t'), \qquad (1.24)$$

а тензор деформаций *Е*<sub>kl</sub>так:

$$E_{kl}(t,t') = \frac{1}{2} [C_{kl}(t,t') - \delta_{kl}]$$
(1.25)

В уравнении (1.22) U – это «потенциальная функция» и предполагается, что это функция от  $E_{kl}$ и (t - t'). Кроме того, для рассматриваемых здесь изотропных жидкостей, U – это функция от инвариантов  $I_1$  и  $I_2$ , где:

$$I_1 = trE;$$

$$I_2 = trE^2,$$
(1.26)

где E – тензор деформаций, определяемый по выражению (1.25). Для несжимаемых жидкостей третий инвариант  $I_3$  ( $I_3 = trE^3$ ) не должен быть аргументом функции U, так как равен 1. В уравнениях (1.23) и (1.24) можно отметить зависимость деформаций от координаты  $x_i$  и двух времен – t и t'. Используем настоящие координаты в системе отсчета и запишем эквивалент (1.23) следующим образом (в декартовых тензорных обозначениях):

$$(x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)_{;}$$

$$F_{ij}(t') = \frac{\partial x_i(t')}{\partial x_j(t)},\tag{1.27}$$

где  $F_{ij}(t')$  – относительный деформационный тензор градиента.

С таким определением,  $C_{kl}(t, t')$  эквивалентен  $(F^{-1})_{km}(F^{-T})_{ml}$  или является обратным тензору Коши-Грина по отношению к координатам **x**(t). Назовем эту деформацию тензором деформации Фингера  $C^{-1}(t')$ .

Таким образом, тензор Е может быть записан достаточно просто:

$$E = \frac{1}{2} [C^{-1}(t') - I]$$

где *I* – единичный тензор.

После всех изменений уравнение (1.22) может быть записано в виде:

$$\sigma = -p\delta + \int_{-\infty}^{t} F^{-1} \frac{\partial U}{\partial E} F^{-T} , \qquad (1.28)$$

Это форма оригинального ВКZ-уравнения.

В дальнейшем эта модель была усовершенствована с помощью распределения Kaye. Им было предложено уравнение для резиноподобной жидкости:

$$\sigma = -p\delta + \int_{-\infty}^{t} 2S(t - t') C^{-1}(t') dt',$$
(1.29)

где S – еще одна функция памяти. Формула (1.29) связана с наиболее простой формой записи теории эластичности резины:

$$\sigma = -p\delta + 2\frac{\partial W}{\partial I_1}C(t,t'), \qquad (1.30)$$

где W – простейшая функция, записываемая следующим образом:

$$W = \frac{1}{2}NkT(I_1 - 3), \tag{1.31}$$

где *NkT* – постоянная величина. В этом случае:

$$\sigma = -p\delta + NkTC(t, t'). \tag{1.32}$$

Для резиноподобных жидкостей уравнение (1.32) преобразуется в (1.29). С учетом основной теории несжимаемой упругой резины, где:

$$\sigma = -p\delta + 2\left\{\frac{\partial W}{\partial I_1}C + \frac{\partial W}{\partial I_2}(CI_1 - C^2)\right\}.$$
(1.33)

Здесь С измеряется по отношению к недеформированной конфигурации, где соответствующая упруго-резиновая жидкость выражается:

$$\sigma = -p\delta + \int_{-\infty}^{t} \left\{ \frac{\partial U}{\partial I_1} C^{-1} + \frac{\partial U}{\partial I_2} (C^{-1}I_1 - C^{-2}) \right\} dt', \tag{1.34}$$

При этом  $I_1$  и  $I_2$  можно записать в виде:

$$I_{1} = trC^{-1};$$
  

$$I_{2} = \frac{1}{2}[((trC^{-1})^{2} - trC^{-2}].$$

С учетом вышесказанного, уравнение (1.34) можно записать в виде:

$$\sigma = -p\delta + 2\int_{-\infty}^{t} \left\{ \frac{\partial U}{\partial I_1} C^{-1}(t') + \frac{\partial U}{\partial I_2} C(t') \right\} dt', \qquad (1.35)$$

где p – это также давление, немного отличающееся от того, которое используется в уравнении (1.34). Уравнение (1.35) является наиболее удобной формой уравнения состояния. Здесь  $I_1 = trC^{-1}$  и  $I_2 = trC(t')$ , а U – функция от  $I_1$ ,  $I_2$  и t - t'.

Впоследствии модель К-ВКZ легла в основу некоторых других моделей. Так, в работах [82, 83, 84] было предложено ее развитие, направленное на то, чтобы модель стала более удобной в расчетах для реальных течений.

Таким образом, в главе 1 рассмотрены некоторые из существующих реологических моделей. Можно считать, что ни одна из них не является единственно правильной, поскольку все они обладают различными недостатками и при этом демонстрируют примерно одинаковое соответствие. Еще одна модель будет более подробно рассмотрена в следующей главе.

# Глава 2 Реологическое определяющее соотношение расплавов разветвленных полимеров

# 2.1 Уравнения динамики полимерной цепи

Известно, что одной из важных проблем, стоящих перед предприятиями, является сокращение расходов при производстве продукции. Эффективно решить эту задачу возможно, если оптимизировать технологические процессы, для чего требуется построить математическую модель поведения полимерных сред в различных условиях деформации. Работа с такими моделями существенно усложняется необходимостью учета нелинейных эффектов и эффектов «памяти» при рассмотрении течений растворов и расплавов полимеров. Математическую модель, описывающую механические свойства исследуемой среды, определяет связывающее напряжения, которые имеются В окрестности уравнение. произвольной точки системы, и деформации, которые при этом возникают. Это уравнение может содержать как скорости напряжений и деформаций (т.е. их временные производные), так и интегралы от напряжений или деформаций по времени. Оно получило название реологического определяющего соотношения или реологического уравнения состояния среды. Уравнение состояния должно устанавливать соотношение между тензорами напряжений и деформаций на базе опытных данных, однако из самих опытов невозможно установить эту связь, можно лишь увидеть, как она проявляется при некоторых частных условиях.

Таким образом, при описании течений расплавов и растворов линейных полимеров в различных узлах технологического оборудования формулировка реологического уравнения, связывающего кинематические характеристики потока и внутренние термодинамические параметры, играет важную роль.

Для описания полимерной макромолекулы воспользуемся моделью Слонимского-Каргина-Рауза, в этой модели молекула состоит из бусинок, которые последовательно соединены пружинками. Бусинки (они же броуновские частицы) представляют собой достаточно большие участки полимерной цепочки, а пружинками моделируется энтропийная упругость макромолекулы. Под действием приложенных к бусинкам сил модельная молекула полимера из-за силы упругости, действующей на макромолекулу, претерпевает деформацию и одновременно с этим релаксацию. Таким образом, уравнения, описывающие динамику взаимодействующих гантелей, движущихся в релаксирующей среде, являются уравнениями движения броуновских частиц, которые связаны упругими силами:

$$m\frac{d}{dt}u_i^{\alpha} = P_i^{\alpha} + F_i^{\alpha} + \Phi_i^{\alpha}, \quad \alpha = \overline{0, N},$$
(2.1)

где  $u_i^{\alpha}$  – скорость частицы под номером  $\alpha$ .

Согласно этому уравнению, произведение массы выделенной бусинки на ее ускорение равно сумме всех сил, действующих на нее:  $P_i^{\alpha}$  – сила гидродинамического трения,  $F_i^{\alpha}$  – внутримолекулярная упругая сила,  $\Phi_i^{\alpha}$  – случайная сила, связанная с броуновским движением. Силы  $P_i^{\alpha}$ ,  $F_i^{\alpha}$ ,  $\Phi_i^{\alpha}$ , записанные в правой части уравнения, определяются свойствами среды, в которую помещены частицы.

В разбавленных полимерных растворах, характеризующихся свободным движением звеньев макромолекулы среди молекул растворителя, окружающих ее, сила гидродинамического увлечения определяется законом трения Стокса:

$$P_i^{\alpha} = -\zeta (u_i^{\alpha} - \nu_{ij} r_j^{\alpha}). \tag{2.2}$$

Этот закон означает пропорциональность силы гидродинамического увлечения разности двух скоростей: скорость  $\alpha$ -той частицы и невозмущенная скорость растворителя в точке местонахождения этой частицы. Здесь  $r_j^{\alpha}$ – *j*-тая компонента радиус-вектора бусинки под номером  $\alpha$ . Здесь предполагается, что коэффициентом трения бусинки  $\zeta$  является скалярная величина, в общем случае равная  $\zeta = 6\pi R \eta_p$ , R – радиус частицы,  $\eta_p$  – вязкость растворителя. Закон Стокса учитывает только вязкость внешней среды, которая связана с трением частиц цепочки об окружающую жидкую среду.

Упругая сила определяется уравнением:

$$F_i^{\alpha} = -2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\gamma}, \qquad (2.3)$$

то есть сила, с которой взаимодействуют две соседние частицы цепочки, в первом приближении пропорциональна расстоянию между ними. В правой части 2*T*μ– коэффициент упругости пружинки, соединяющей бусинки, μ – коэффициент пропорциональности; *A*<sub>αν</sub> – силовая матрица, равная

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

Также теория разбавленных растворов предполагает распределение скоростей Максвелла, то есть в среднем при тепловом равновесии не происходит изменения количества макромолекул по отношению к скорости растворителя для центра масс молекулы полимера. Следуя такому предположению, формулу, определяющую броуновскую силу, можно записать в виде известного выражения [38]:

$$\Phi_i^{\alpha} = -T \frac{\partial}{\partial x_i} \ln W. \tag{2.4}$$

Здесь *W*– функция плотности вероятности нахождения отдельных фрагментов полимерной цепочки в заданной конфигурации, *T* – температура.

Равновесное состояние концентрированной полимерной системы можно также считать изотропным. Однако, если градиенты скорости не равны нулю, клубки макромолекул вытягиваются вдоль направления потока, превращая при этом среду в анизотропную. В таком случае наблюдается существенное отклонение от изотропного максвелловского распределения скоростей, и возникает рептационное движение, согласующееся с этим отклонением. Тогда анизотропна и случайная броуновская сила, а коэффициентом трения  $\zeta$  в законе Стокса является тензорная величина, которую обозначим  $\zeta_{ij}$  Существуют разные варианты задания этой величины, они определяются выбранной моделью макромолекулы [64, 85,86–91, 92, 93].

Если макромолекула моделируются гантелью,  $\zeta_{ij}$  задается следующим образом:

$$\zeta_{ik}^{-1} = \frac{1}{\zeta} ((1 - \alpha)\delta_{ik} + \alpha n_i n_k).$$
(2.5)

Здесь  $n_i$  – элемент единичного вектора, который соединяет соседние бусинки. В работах Гизекуса [64], а также Волкова и Виноградова [93] использовался закон трения в аналогичной форме. Если учитывать наведенную анизотропию, то для выделенной макромолекулы анизотропия подвижности может быть задана при помощи тензорного коэффициента трения, соответствующего условию самосогласования для тензора анизотропии  $\alpha_{ik}$  [87,94]:

$$\zeta_{ik}^{-1} = \frac{1}{\zeta} \left( \delta_{ik} + 3\beta \left( \alpha_{ik} - \frac{\alpha_{ll}}{3} \delta_{ik} \right) + \kappa \alpha_{ll} \delta_{ik} \right).$$
(2.6)

Здесь  $\zeta$  – коэффициент трения;  $\beta$  и к – скалярные коэффициенты анизотропии, соответствующие изотропному и анизотропному вкладам в зависимость  $\zeta_{ik}^{-1}$  от  $\alpha_{ik}$ , так  $\beta$  учитывает ориентацию и форму макромолекулярного клубка, а к – его размеры;  $\delta_{ik}$  – символ Кронекера;  $\alpha_{ik}$  – симметричный тензор анизотропии второго ранга для описания отклонения от состояния равновесия системы, являющейся статистически неравновесной.

В итоге для разбавленных и концентрированных полимерных растворов и расплавов может быть сформулирована общая теория, учитывающая для последнего случая анизотропный характер силы гидродинамического трения (2.2) и случайной броуновской силы (2.4). Далее в работе будут рассмотрены концентрированные растворы и расплавы линейных полимеров.

Известно, что, учитывая в уравнениях динамики большое число бусинок, получается целый спектр времен релаксации у полимерной среды. Если для упрощения рассмотреть только самый медленный релаксационный процесс, то полимерную макромолекулу можно промоделировать одной гантелью, находящейся в вязкой жидкой среде, у которой градиенты скорости  $v_{ij}$  равны константам.

Обозначим r' и r'' – радиус-векторы бусинок гантели, а u' и u'' – их скорости. Уравнения движения для безынерционного случая (m=0) дают уравнения баланса сил, которые перепишутся следующим образом:

$$-2T\mu(r_{i}^{''}-r_{i}^{'})+\zeta_{ij}(v_{jk}r_{k}^{''}-w_{j}^{''})-T\frac{\partial}{\partial r_{i}^{''}}\ln W=0; \qquad (2.7)$$

$$-2T\mu(r_i' - r_i'') + \zeta_{ij}(v_{jk}r_k' - w_j') - T\frac{\partial}{\partial r_i}\ln W = 0, \qquad (2.8)$$

где  $w_j^{\alpha} = \int u_j^{\alpha} f\{dU\}$  – средняя скорость  $\alpha$  -той бусинки.

Чтобы найти и исследовать аналитическое решение системы уравнений (2.7), (2.8), перейдем к нормальным координатам, что создает возможность определения времени релаксации полимерной среды и записи релаксационных уравнений, определяющих термодинамические внутренние переменные. Нормальные координаты зададим уравнениями:

$$\rho_{i} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( r_{i}^{'} - r_{i}^{''} \right); \ \rho_{i}^{\circ} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( r_{i}^{'} + r_{i}^{''} \right).$$
(2.9)

Здесь величина  $\rho_i$  соответствует относительному движению бусинок, а  $\rho_i^{\circ}$ движению центра тяжести всей гантели. В таком случае выражение для скорости диффузии бусинки  $\psi_i^{\alpha} = \rho_i^{\alpha}$  в новой системе координат, учитывая (2.8), запишем в виде:

$$\psi_{i} = \frac{1}{\sqrt{2}} (w_{i}^{"} - w_{i}^{'}) \quad ; \quad \psi_{i}^{\circ} = \frac{1}{\sqrt{2}} (w_{i}^{"} + w_{i}^{'}).$$
(2.10)

Здесь аналогично символ  $\psi_i$  обозначает относительную скорость диффузии бусинок, символ  $\psi_i^{\circ}$  – скорость диффузии центра тяжести гантели.

Сумма и разность уравнений (2.7), (2.8) дают следующие выражения:

$$\begin{aligned} \zeta_{ij} \left( \nu_{jk} \rho_k^{\circ} - \psi_j^{\circ} \right) &- T \frac{\partial}{\partial \rho_i} \ln W = 0, \\ 4T \mu \rho_i + \zeta_{ij} \left( \psi_j - \nu_{jk} \rho_k \right) + T \frac{\partial}{\partial \rho_i} \ln W = 0. \end{aligned}$$
Эти уравнения позволяют определить  $\psi_j$  и  $\psi_j^{\circ}$ :

$$\psi_j = \nu_{jk}\rho_k - 4T\mu\zeta_{jk}^{-1}\rho_k - T\zeta_{jk}^{-1}\frac{\partial}{\partial\rho_k}\ln W; \qquad (2.11)$$

$$\psi_j^{\circ} = \nu_{jk}\rho_k^{\circ} - T\zeta_{jk}^{-1}\frac{\partial}{\partial\rho_k}\ln W, \qquad (2.12)$$

где оператор  $\zeta_{jk}^{-1}$  обозначает обращение тензора второго порядка.

Выражения для  $\psi_j$  и  $\psi_j^{\circ}$  найдены. Далее рассмотрим диффузию гантели в потоке.

# 2.2 Вычисление корреляционных моментов с помощью уравнения Смолуховского

Общая теория броуновского движения определяет функцию плотности вероятности удовлетворяющей уравнению Смолуховского, соответствующему уравнению неразрывности для бусинок одной гантели:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial (w_j^{'}W)}{\partial r_j^{'}} + \frac{\partial (w_j^{''}W)}{\partial r_j^{''}} = 0$$

Используя нормальные координаты, данное уравнение это можно записать следующим образом:

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

Этим выражением в системе с (2.11), (2.12) описывается диффузия гантели в потоке вязкой жидкости. Следовательно, диффузию бусинок относительно друг друга определим в виде

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

Подставим данное уравнение в выражение  $\psi_j$  (2.11), записанное выше. В результате получим следующий вид диффузионного уравнения для функции плотности вероятности:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nu_{jk}\rho_k \frac{\partial W}{\partial \rho_j} - 2T\mu\zeta_{jk}^{-1}\rho_k \frac{\partial W}{\partial \rho_j} - 4T\mu\zeta_{jj}^{-1}W - T\zeta_{jk}^{-1} \frac{\partial^2 W}{\partial \rho_j \partial \rho_k} = 0.$$
(2.13)

Описание наблюдаемых в экспериментах физических величин можно провести с помощью корреляционных моментов функции распределения. Воспользуемся формулами моментов второго порядка, с помощью которых можно охарактеризовать в среднем ориентацию гантели

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

Следовательно, выражение для тензора, описывающего направленность и форму гантелей в потоке полимерной жидкости, имеет вид:

$$\alpha_{ik} = \frac{\langle \rho_i \rho_k \rangle}{\langle \rho^2 \rangle_0} - \frac{1}{3} \delta_{ik}, \qquad (2.14)$$

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

Определим неизвестные корреляционные моменты. Для стационарного случая это можно сделать через функцию распределения W, которую зададим разложением по  $\vec{\rho}$  и  $v_{ik}$ . В случае нестационарного режима воспользуемся диффузионным уравнением (2.13). Здесь рассмотрим более подробно нестационарный случай. Домножив уравнение (2.13) на  $\rho_i \rho_k$  и проинтегрировав его по всем переменным, проведя стандартные преобразования, получим следующий вид релаксационного уравнения для корреляционных моментов:

$$\frac{d}{dt}\langle\rho_{i}\rho_{k}\rangle - \nu_{il}\langle\rho_{l}\rho_{k}\rangle - \nu_{kl}\langle\rho_{l}\rho_{i}\rangle + \frac{\zeta_{il}^{-1}}{2\tau}\langle\rho_{l}\rho_{k}\rangle + \frac{\zeta_{kl}^{-1}}{2\tau}\langle\rho_{l}\rho_{i}\rangle - \frac{\zeta_{ik}^{-1}}{4\mu\tau} = 0, \qquad (2.15)$$

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

При условии равновесия  $\alpha_{ik} = 0$ , следовательно, определяя корреляционные моменты из (2.14) и учитывая, что  $\langle \rho^2 \rangle_0 = 3/(4\mu)$ , получим:

$$\langle \rho_i \rho_k \rangle_0 = \frac{1}{4\mu} \delta_{ik}$$

Из уравнения (2.15) следует физический смысл введенных внутренних переменных. Это корреляционные моменты переменных, которые входят в реологическое определяющее соотношение. Здесь следует отметить, что значение тензорного коэффициента трения в законе Стокса зависит от корреляционных моментов функции распределения, через них также можно задать выражение тензора напряжений, о чем пойдет речь далее.

# 2.3 Тензор напряжений системы деформируемых макромолекул

Пусть система взаимодействующих броуновских частиц движется в потоке вязкой жидкости. Для описания этой системы запишем стандартным образом выражения для макроскопических переменных  $\rho(\vec{x},t)$  – плотности и  $\rho \vec{v}(\vec{x},t)$  – плотности импульса [95, 96–98]:

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

$$\rho \nu_{k}(\vec{x},t) = m \sum_{\alpha} \langle u_{k}^{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \rangle, \qquad (2.16)$$
где  $\vec{x}$  – радиус-вектор выбранной точки объема,  $\vec{r}^{\alpha}$  – радиус-вектор  $\alpha$ -той бусинки,  $u_k^{\alpha}$  – ее вектор скорости. Суммирование проводится по всем бусинкам, усреднение выполняется по ансамблю реализаций случайной силы.

Определим тензор напряжений обычным способом [99] и запишем выражение для изменения плотности импульса:

$$\frac{\partial \rho v_k}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha} \langle u_i^{\alpha} u_k^{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \rangle + m \sum_{\alpha} \langle \frac{d}{dt} u_k^{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \rangle.$$
(2.17)

Далее для записи второго слагаемого из правой части соотношения (2.17) воспользуемся дивергентной формой. Умножим уравнение движения на  $\delta(\vec{x} - \vec{r}(t))$ , просуммируем по всем частицам, содержащимся в объеме, и проведем усреднение по всем возможным реализациям случайной силы. Поскольку значение средней силы, действующей на частицы со стороны жидкости, равно нулю, получим:

 $\label{eq:static_static} \sum_{\alpha} \langle P^{\alpha}_i + \Phi^{\alpha}_i \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \rangle = 0.$ 

Следовательно, выражение второго слагаемого в соотношении (2.17) можно записать как

$$m\sum_{\alpha} \left\langle \frac{du_i^{\alpha}}{dt} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle = \sum_{\alpha} \left\langle F_i^{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle.$$
(2.18)

Далее формально разлагаем  $\delta$ -функцию в ряд Тейлора около центра масс  $\alpha$ той макромолекулы  $\vec{q}^{\alpha}$ , ограничиваясь при этом двумя первыми членами разложения:

$$\delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}) = \delta(\vec{x} - \vec{q}^{\alpha}) - \delta(r_i^{\alpha} - q_i^{\alpha}) \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\vec{x} - \vec{q}^{\alpha}).$$
(2.19)

Подставим (2.19) в (2.18). Следуя сделанным ранее предположениям, запишем (2.17) в виде:

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

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

Вычтем из последнего выражения величину конвективного переноса импульса  $\partial (\rho v_i v_k) / \partial x_i$  и запишем тензор напряжений в виде:

$$\sigma_{ik} = -n \sum_{\alpha} \langle m(u_k^{\alpha} - \nu_k)(u_i^{\alpha} - \nu_i) + \langle F_k r_i \rangle \rangle.$$

Принимая предположение о локально-равновесном распределении по скоростям, получим:

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

После перехода к нормальным координатам, сформулируем полученное для  $\sigma_{ik}$  соотношение через корреляционные моменты системы в следующем виде:

$$\sigma_{ik} = -2nT\delta_{ik} + 4nT\mu \langle \rho_i \rho_k \rangle. \tag{2.20}$$

Итак, после проведенных выше преобразований мы пришли к известному выражению для тензора напряжений [100].

Используя обобщенною реологическую модель Виноградова-Покровского [95, 101–102, 103, 104], были получены выражения для установившихся напряжений при растяжении, причем параметрами модели являются известные зависящие от концентрации величины:

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\frac{\eta_0}{\tau_0}\alpha_{ik}$$
$$\frac{d}{dt}\alpha_{ik} - \nu_{ij}\alpha_{jk} - \nu_{kj}\alpha_{ji} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}\alpha_{ik} = \frac{2}{3}\gamma_{ik} - 3\frac{\beta}{\tau_0}\alpha_{ij}\alpha_{jk}$$
(2.21)

Где  $\sigma_{ik}$  – тензор напряжений; p – гидростатическое давление;  $\eta_0$  и  $\tau_0$  – начальная сдвиговая вязкость и начальное время релаксации соответственно;  $v_{ik}$  – тензор градиентов скорости;  $\alpha_{ik}$  – симметричный тензор анизотропии второго ранга; I – первый инвариант тензора анизотропии;  $\gamma_{ik} = \frac{1}{2}(\nu_{ik} + \nu_{ki})$  – симметризованный тензор градиентов скорости; к,  $\beta$  – феноменологические параметры модели, физический смысл которых заключается в учете изменения размера и формы макромолекулярных клубков. Значения параметров  $\eta_0$  и  $\tau_0$ определяются концентрацией полимера в среде и, следовательно, могут изменяться в условиях испарения растворителя. Поэтому необходимо экспериментально установить эти зависимости. Здесь величины к, в можно определить как константы. Полученные на основе данной модели результаты расчетов проверялись на соответствие вискозиметрическим течениям определенных полимеров [105, 106] при простом сдвиге и одноосном растяжении. Было показано, что исследуемое реологическое определяющее соотношение соответствует таким наблюдаемым на практике эффектам, как аномалия вязкости, рост вязкости при растяжении и установление ее

стационарного значения, первая и вторая разности нормальных напряжений. При этом теоретические и экспериментальные зависимости хорошо согласуются друг с другом в широком диапазоне скоростей деформации. Реологическую модель (2.21) также использовали при расчете течения, в котором на простое сдвиговое течение осциллирующие колебания накладываются малые В параллельном И ортогональном сдвигу направлениях [107]. Проведенные расчеты позволили получить тензор напряжений как функцию от градиента скорости и от времени. Затем были получены зависимости составляющих комплексного модуля сдвига, динамической вязкости и угла динамических потерь от частоты вынуждающих колебаний, скорости сдвига и числа Деборы (De). Далее, сравнивая полученные теоретические зависимости с соответствующими экспериментальными данными, описанными в литературе, получен вывод о качественном их соответствии. Таким образом, реологическая модель (2.21) адекватна течениям реальных полимерных жидкостей, в том числе и более сложным, чем те, которые реализуются в Например, работы [108, 109] посвящены исследованию вискозиметрах. установившегося течения между параллельными плоскостями под действием постоянного перепада давления. В них отмечено предсказание моделью (2.21) непараболического профиля скорости, а также тот факт, что в направлении, поперечном потоку, существует ненулевой перепад давления.

# 2.4 Модификация закона внутреннего трения

Вернемся к уравнениям (2.6) и (2.7). В лабораторной системе координат они примут вид:

$$\dot{r_{i}''} = v_{ij}r_{j}'' - 2T\mu\zeta_{ij}^{-1}(r_{j}'' - r_{j}') + \zeta_{ij}^{-1}f_{j}'';$$
  
$$\dot{r_{i}'} = v_{ij}r_{j}' - 2T\mu\zeta_{ij}^{-1}(r_{j}' - r_{j}'') + \zeta_{ij}^{-1}f_{j}'.$$

Здесь  $r_i$ ,  $r_i^{'} - i$  -тая декартова составляющая радиус-вектора первой бусинки и второй соответственно;  $\zeta_{ij}$  – тензорный коэффициент трения;  $v_{ij} = \partial v_i / \partial x_i$  – тензор градиентов скорости;  $v_i - i$ -тая компонента вектора скорости сплошной среды;  $f_i^{'}$  и  $f_i^{''}$  – *i*-тая составляющая вектора, обозначающего случайную силу, ее статистические свойства задаются соответствующим флуктуационнодиссипативным соотношением.

В случае, когда анизотропию рассматриваемой полимерной среды задает симметричный тензор второго ранга  $\alpha_{ij}$ , определим тензор трения  $\zeta_{ij}$  в виде следующего выражения [102, 110, 111]:

$$\zeta_{ij} = B\zeta \left( \delta_{ij} + 3\beta (\alpha_{ij} - \frac{\alpha_{ll}}{3} \delta_{ij}) + \kappa \alpha_{ll} \delta_{ij} \right)$$

где  $\zeta$  – коэффициент трения частиц полимерной макромолекулы в жидкой среде, образованной «мономерами» (в случае если частицы представлены сферами, этот коэффициент определяется как $\zeta = 6\pi R\eta_p$ ); параметр *В* характеризует усиление коэффициента трения; скалярный коэффициент анизотропии  $\beta$  учитывают изотропный вклад в зависимость  $\zeta_{ij}$  от  $\alpha_{ij}$ , а второй коэффициент анизотропии  $\kappa$  - анизотропный вклад.

Это выражение было получено ранее как самосогласованное обобщение на случай больших деформаций выражения:

$$\zeta_{ij} = B\zeta \left( \delta_{ij} - 3\beta (\alpha_{ij} - \frac{\alpha_{ll}}{3} \delta_{ij}) - \kappa \alpha_{ll} \delta_{ij} \right)$$

Смысл этого выражения соответствует представлению о том, что при малом деформировании полимерной системы ей удобнее изменять свою форму в направлениях, определяемых тензором  $\alpha_{ij}$ , что приводит к уменьшению трения. Ясно, что при больших деформациях последнее соотношение станет неверным (значения тензора трения могут быть отрицательными). Поэтому и было предложено предыдущее обобщение, взятое из работ [102, 110, 111]. Однако это обобщение не учитывает всех особенностей протекания процессов при больших деформациях. Более реальной является ситуация, когда сами параметры  $\beta$  и к зависят от тензора анизотропии или его инвариантов. Предварительное исследование показало, что  $\beta$  и к должны быть медленно возрастающими функциями первого инварианта тензора  $I = \alpha_{ij}$ .

Далее рассмотрим ситуацию, когда в качестве такой зависимости используется выражения вида

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

Здесь  $\beta_0$  и  $\kappa_0$  – начальные значения параметров анизотропии, *p* – параметр учитывающий влияние первого инварианта I на значения  $\beta$  и  $\kappa$ .

# 2.5 Нелинейные эффекты при простом сдвиге и одноосном растяжении

Полученное реологическое определяющее соотношение (2.21) должно адекватно описывать действительные течения полимерных жидкостей. На практике проводится множество различных экспериментов с растворами и расплавами линейных полимеров. В них рассматриваются линейные и нелинейные течения полимерной жидкости, стационарные, а также нестационарные. Логично начать верификацию модели с простых однородных течений. Тем более необходимо учитывать, что при моделировании нестационарных и стационарных неоднородных течений полимера возникает задача определения поля скоростей и тензора градиентов скорости текущей среды, которая является очень трудоёмкой, так как требует численного решения уравнений в частных производных.

Для начала остановимся на течениях полимерной жидкости с известным тензором градиентов скорости, заданным как функция от времени. Такие типы течений реализуются в различных по конструкции вискозиметрах и поэтому называются вискозиметрическими. Возникающая в процессе моделирования задача интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений для внутренних термодинамических параметров достаточно проста и малозатратна в плане расчетов.

Классический пример вискозиметрических течений – это простой сдвиг и одноосное растяжение. Простой сдвиг – это такое течение полимерной жидкости, когда все кроме одной компоненты тензора градиентов скорости  $v_{12}(t)$  равны нулю. Для описания реологии простого сдвигового течения используется сдвиговая вязкость  $\eta$ , а также первая  $N_1$  и вторая  $N_2$  разности нормальных напряжений:

$$\eta = \frac{\sigma_{12}}{\nu_{12}}, N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} \quad N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33}, \tag{2.22}$$

где  $\sigma_{12}$  – сдвиговое напряжение. Эти вискозиметрические функции в общем случае зависят от времени и скорости сдвига.

Пусть ненулевая компонента тензора градиентов скорости сдвига зависит от времени посредством единичной функции Хэвисайда *E*(*t*):

$$v_{12}(t) = \gamma E(t).$$
 (2.23)

Тогда в системе происходит установление сдвиговых напряжений из состояния покоя. Обозначим для этого случая сдвиговую вязкость как  $\eta^+(\gamma, t)$ , а первую разность нормальных напряжений  $N_1^+(\gamma, t)$ .

Чтобы рассмотреть релаксацию напряжений после сдвиговых деформаций, введём функцию скорости сдвига как

$$\nu_{12}(t) = \gamma E(-t)$$
 (2.23)

и вискозиметрические функции  $\eta^{-}(\gamma, t)$  и  $N_{1}^{-}(\gamma, t)$ .

С течением времени значения величин  $\eta^+(\gamma, t)$  и  $N_1^+(\gamma, t)$  устанавливаются и становятся равными

$$\eta(\gamma) = \lim_{t \to \infty} \eta^+(\gamma, t); N_1(\gamma) = \lim_{t \to \infty} N_1^+(\gamma, t).$$
(2.24)

Кроме того, для описания системы целесообразно использовать коэффициент первой разности нормальных напряжений –  $\psi_1$ , второй разности нормальных напряжений –  $\psi_2$ , их отношение – L и отношение первой разности нормальных напряжений к квадрату сдвиговых напряжений – K:

$$\psi_1 = \frac{N_1}{(\gamma)^2}, \quad \psi_2 = \frac{N_2}{(\gamma)^2}; \quad L = -\frac{\psi_2}{\psi_1} \quad K = \frac{N_1}{(\sigma_{12})^2} = \frac{\psi_1}{(\eta)^2}.$$
(2.25)

Экспериментально установлено, что при увеличении скорости сдвига  $\eta$ ,  $\psi_1$ , и  $\psi_2$ , убывают, а  $\sigma_{12}$  возрастает. Что касается функции *L*, то проведенные эксперименты не дали пока ответа на вопрос об ее характере, однако следует отметить, что величина этой функции мала.

Помимо простого сдвигового течения, большое количество экспериментов посвящено одноосному растяжению полимерной жидкости. Это такое вискозиметрическое течение, когда тензор градиентов скорости имеет диагональный вид, причем  $v_{11} = -\frac{v_{22}}{2} = -v_{33}/2$  (остальные компоненты равны

нулю). Для описания реологии такой системы используется вязкость при одноосном растяжении λ, равная

$$\lambda = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\nu_{11}},\tag{2.26}$$

которая в одних случаях возрастает при увеличении скорости растяжения, а в других – убывает.

Более полное описание характера вискозиметрических функций и их сопоставление с известными экспериментальными данными будет рассмотрено ниже.

В общем случае, когда тензор градиентов скорости имеет произвольный вид, для моделирования течения полимерной жидкости примем N=1. Результаты для произвольного числа релаксационных процессов будут приведены далее.

Поставленная задача с математической точки зрения состоит в численном решении уравнений реологической модели (2.21), которую для случая нелинейных эффектов при стационарном сдвиговом течении запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= 2\tau_N s \alpha_{12} - 3\beta \tau_N (\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2); \\ \alpha_{22} &= -3\beta \tau_N (\alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2); \\ \alpha_{12} &= \frac{\tau_N}{3} s + \tau_N s \alpha_{22} - 3\beta \tau_N \alpha_{12} (\alpha_{11} + \alpha_{12}), \end{aligned}$$
(2.27)

где  $\tau_{N=1/(1+(\kappa-\beta)I)}$ ;  $I = \alpha_{11} + \alpha_{22}$ ;  $s = \tau_0 \nu_{12}$ 

На рисунках 2–4 показаны зависимости, полученные для вискозиметрических функций с помощью системы (2.27). На рисунке 2 приведена стационарная сдвиговая вязкость η в зависимости от безразмерной скорости сдвига *s*. Она является убывающей функцией скорости сдвига. При чем, с ростом β растет отклонение стационарной сдвиговой вязкости от начального значения.



Рисунок 2 – Коэффициент стационарной сдвиговой вязкости как функция от безразмерной скорости сдвига с различными значениями параметров *к* и *β* 



Рисунок 3 – Зависимость коэффициента первой разности нормальных напряжений от безразмерной скорости сдвига с различными значениями параметров *к* и *β* 



Рисунок 4 – Отношение коэффициента второй разности нормальных напряжений к первой как функция безразмерной скорости сдвига с различными значениями параметров *к* и β

Изменение значений параметра  $\beta$  приводит к значительному изменению графика коэффициента первой разности нормальных напряжений (рисунок 3) и отношения второй разности нормальных напряжений к первой (рисунок 4), в то время как параметр  $\kappa$  не оказывает такого ярко выраженного воздействия на эти функции. Кроме того, следует отметить, что функция L принимает малые отрицательные значения во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига. Все эти расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Запишем модель (2.21) для случая одноосного растяжения:

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

$$3\beta\tau_N sb_{22}^2 + (1 + \tau_N s)b_{22} = -\frac{1}{3}\tau_N,$$
  
где  $I = (b_{11} + 2b_{22})s; s = \tau_0 v_{11}; b_{ii} = \alpha_{ii}/s.$ 
(2.28)

На рисунке 5 показано влияние параметров *к* и *β* на зависимость стационарной вязкости при растяжении λ от безразмерной скорости удлинения *s*. Для графиков

характерен выход значения λ на плато при возрастании скорости растяжения. Схожие результаты были получены Curtiss-Bird [112].



Рисунок 5 – Коэффициент стационарной вязкости при одноосном растяжении  $\lambda$  как функция от безразмерной скорости удлинения  $s = \gamma \tau_0$  при различных значениях параметров  $\beta = \kappa$ 

Решение систем уравнений (2.27) и (2.28) было получено с помощью метода последовательных приближений, а также модифицированного метода Ньютона. Затем было проведено сравнение полученных результатов.

Итак, рисунки 2–5 показывают, что реологическая модель (2.21) качественно описывает процессы, происходящие в реальной текучей линейной полимерной среде. Учитывая, что наибольшее количество экспериментов посвящено изучению стационарной сдвиговой вязкости и первой разности нормальных напряжений, следует уделить особое внимание моделированию стационарного простого сдвига для разных значений молекулярного веса M и концентрации c определенного полимерного раствора или расплава. Подбирая параметры  $\kappa$ ,  $\beta$  и  $\eta_0$  можно

получить достаточно хорошее соответствие расчетных вискозиметрических функций с экспериментальными.

В работе [106] продемонстрировано решение такой задачи, а также показано и обосновано, что реологическая модель нулевого приближения (2.21) может применяться к описанию стационарного сдвигового течения растворов и расплавов линейных полимеров при значениях скоростей сдвига из достаточно широкого диапазона. Из этой работы можно также сделать вывод, что зависимость параметров модели  $\beta$  и  $\kappa$  от молекулярного веса и концентрации полимера достаточно слабая. На основании этого утверждения возможна модификация модели (2.21), учитывающая эффекты, связанные с полидисперсностью полимера.

Далее применим реологическую модель (2.21) к исследованию нестационарных эффектов в полимерной системе. В литературе описаны экспериментальные [113] и теоретические данные, полученные в результате расчетов по альтернативной модели [55, 114, 115], по установлению напряжений в системе при простом сдвиге после мгновенного приложения сдвиговой деформации с постоянной скоростью сдвига.

Проведем аналогичные расчеты вискозиметрических функций (2.26), используя модель (2.21), и сравним полученные при этом результаты с известными.

Запишем уравнения для компонент тензора анизотропии  $\alpha_{ij}$ , неравных нулю:

$$\frac{d}{dt}\alpha_{11} - 2\gamma\alpha_{12} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}\alpha_{11} = -\frac{3}{\tau_0}\beta(\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2)$$

$$\frac{d}{dt}\alpha_{12} - \gamma\alpha_{22} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}\alpha_{12} = \frac{1}{3}\gamma - \frac{3}{\tau_0}\beta\alpha_{12}I;$$

$$\frac{d}{dt}\alpha_{22} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}\alpha_{22} = -\frac{3}{\tau_0}\beta(\alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2).$$
(2.29)

Решение полученной системы будем производить численным методом Рунге-Кутта четвертого порядка точности. Дополним систему (2.29) начальным условием  $\alpha_{ij}(0) = 0$ , поскольку в начальный момент времени полимерная жидкость находится в состоянии покоя. Тогда имеем:

$$\frac{d}{dt}\alpha_{12}(t) = \frac{1}{3}\gamma.$$

При значениях времени t, близких к нулю, получаем:

47

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

Здесь ү t – сдвиговая деформация.

Результаты проведенных вычислений приведены ниже. Они показывают, что установление напряжений при простом сдвиге происходит немонотонно, причем значения максимумов функций в среднем диапазоне скоростей  $v_{12}$  вычисляются с достаточной точностью. Однако следует отметить недостаток модели нулевого порядка по  $\lambda$  и  $\psi$  наклон кривой  $\sigma_{12}(\gamma t)$  при малых скоростях не соответствует действительности. Ранее [116] удалось получить значения функции  $\sigma_{12}(\gamma t)$  с помощью модели первого порядка по  $\lambda$  и  $\psi$ , но только для  $v_{12} < 0.625c^{-1}$ .



Рисунок 6 – Установление сдвиговых напряжений

Рассуждая аналогично можно построить графики для установления напряжений при одноосном растяжении. Рассчитанные зависимости приведены на рисунке 7.



Рисунок 7 – Установление напряжений при одноосном растяжении

Из приведенных рисунков следует, что система уравнений (2.21) является хорошей базой для моделирования нелинейных и вязкоупругих свойств текучей линейной полимерной среды.

Кроме того, по системе уравнений (2.29) были произведены расчеты модуля сдвига G'и модуля потерь G''для растворов и расплавов линейных полимеров при наложении на стационарное сдвиговое течение осциллирующих колебаний малой величины в параллельном и ортогональном сдвигу направлениях. В случае наложения в параллельном направлении наблюдается следующая картина: значения модуля сдвига оказываются отрицательными при определенных значениях частоты вынуждающих колебаний  $\omega < \omega_0$ . В случае наложения в ортогональном направлении такого не происходит. Отрицательные значения модуля сдвига также при запаздывании вынуждающих колебаний относительно колебаний полимерной жидкости.

Результаты расчетов качественно совпадают с экспериментальными значениями, полученными в [117, 118].



Рисунок 8 – Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей

Таким образом, можно сделать вывод о неполном соответствии реологической модели (2.21) течениям реальных полимерных сред, так как она учитывает только один релаксационный процесс. Неудовлетворительными являются результаты расчетов динамического модуля сдвига как функции от частоты. Компенсировать указанные недостатки позволит реологическая модель, учитывающая множественность времен релаксации.

### 2.6 Многомодовая реологическая модель

В многомодовом случае, поскольку вводится новая переменная α – количество мод, уравнения (2.21) будут иметь вид:

$$\sigma_{ik} = -\rho \delta_{ik} + 3 \sum_{\alpha}^{n} \left( \frac{\eta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} \alpha_{ik}^{\alpha} \right); \tag{2.30}$$

$$\frac{d}{dt}\alpha_{ik}^{\alpha} - \nu_{ij}\alpha_{jk}^{\alpha} - \nu_{kj}\alpha_{ji}^{\alpha} + \frac{1 + (\kappa - \beta)\alpha_{jj}^{\alpha}}{\tau_{\alpha}}\alpha_{ik}^{\alpha} = \frac{2}{3}\gamma_{ik} - \frac{3\beta}{\tau_{\alpha}}\alpha_{ij}^{\alpha}\alpha_{jk}^{\alpha}.$$
(2.31)

Изначально было сделано предположение, что значение сдвиговой вязкости не зависит или зависит незначительно от номера моды, однако, эксперименты показали некорректность этого предположения, потому что влияние параметров для каждой конкретной моды проявляется неодинаково, поэтому имеет смысл рассматривать каждую моду в отдельности.

Одной из важных характеристик линейной вязкоупругости являются компоненты динамического модуля: модуль сдвига и модуль потерь, зависимости которых от частоты выглядят так:

$$G'(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{n} \frac{\omega^2 \tau_{\alpha} \eta_{\alpha}}{1 + (\omega \tau_{\alpha})^2}; \ G''(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{n} \frac{\omega \eta_{\alpha}}{1 + (\omega \tau_{\alpha})^2}$$
(2.32)

Рассмотрим, как выполняется вывод этих формул.

В линейном по градиентам приближениям второе уравнение системы уравнений (2.17) примет вид:

$$\frac{d}{dt}\alpha^{\alpha}_{ik} + \frac{1}{\tau_{\alpha}}\alpha^{\alpha}_{ik} = \frac{2}{3}\gamma^{\alpha}_{ik}.$$
(2.33)

В случае простого осциллирующего сдвигового течения градиент скорости имеет вид:

если 
$$v_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \sin \omega t$$
, то  $\gamma_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\varepsilon}{2} & 0 \\ \frac{\varepsilon}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \sin \omega t$ , где  $v_{ij}$  – тензор градиента

скорости,  $\gamma_{ij}$  – симметризованный тензор,  $\varepsilon$  – амплитуда скорости сдвига.

$$\frac{d}{dt}\alpha_{12}^{\alpha} + \frac{1}{\tau_{\alpha}}\alpha_{12}^{\alpha} = \frac{1}{3}\varepsilon\sin\omega t.$$
(2.34)

Далее рассмотрим установившееся периодическое решение этого уравнения, которое будем искать в виде:

$$\alpha_{12}(t) = A\cos\omega t + B\sin\omega t.$$

(2.35)

Тогда можно записать следующее:

$$\frac{d}{dt}\alpha_{12} = -A\omega\sin\omega t + B\cos\omega t.$$

Подставив это выражение в уравнение (2.35), получим:

$$-A\omega\sin\omega t + B\omega\cos\omega t + \frac{1}{\tau_{\alpha}}(-A\omega\sin\omega t + B\omega\cos\omega t) = \frac{1}{3}\varepsilon\sin\omega t;$$

$$\begin{cases}
-A\omega + B\frac{1}{\tau_{\alpha}} = \frac{1}{3}\varepsilon\\
B\omega + A\frac{1}{\tau_{\alpha}} = 0
\end{cases}$$
(2.36)

Из второго уравнения этой системы можно выразить А. Подставив, его в первое уравнение, можно записать, что:

$$A = -B\omega\tau_{\alpha}$$
$$B\omega^{2}\tau_{\alpha} + B\frac{1}{\tau_{\alpha}} = \frac{\varepsilon}{3}$$
$$B\left(\frac{1}{\tau_{\alpha}} + \omega^{2}\tau_{\alpha}\right) = \frac{\varepsilon}{3}$$

Отсюда можно получить значения В и А:

$$B = \frac{\varepsilon}{3\left(\frac{1}{\tau_{\alpha}} + \omega^{2}\tau_{\alpha}\right)} = \frac{\varepsilon\tau_{\alpha}}{3\left(1 + \omega^{2}\tau_{\alpha}^{2}\right)}$$
$$A = -\frac{\varepsilon\omega\tau_{\alpha}^{2}}{3\left(1 + \omega^{2}\tau_{\alpha}^{2}\right)}$$

и затем подставить их в уравнение (2.35):

$$\alpha_{12}(t) = \frac{\varepsilon \tau_{\alpha}}{3(1+\omega^2 \tau_{\alpha}^2)} \sin \omega t - \frac{\varepsilon \omega \tau_{\alpha}^2}{3(1+\omega^2 \tau_{\alpha}^2)} \cos \omega t$$

В этом случае, используя уравнение системы (2.21), получим:

$$\sigma_{12} = 3\sum_{\alpha} \frac{\eta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} \left( \frac{\varepsilon \tau_{\alpha}}{3(1+\omega^{2}\tau_{\alpha}^{2})} \sin \omega t - \frac{\varepsilon \omega \tau_{\alpha}^{2}}{3(1+\omega^{2}\tau_{\alpha}^{2})} \cos \omega t \right);$$
  
$$\eta = \frac{\sigma_{12}}{\varepsilon} = \sum_{\alpha} \frac{\eta_{\alpha}}{(1+\omega^{2}\tau_{\alpha}^{2})} \sin \omega t - \sum_{\alpha} \frac{\eta_{\alpha} \omega \tau_{\alpha}}{(1+\omega^{2}\tau_{\alpha}^{2})} \cos \omega t.$$

Теперь модуль сдвига и модуль потерь можно записать в виде (2.32). где  $\omega$  – частота,  $\tau_{\alpha}$  – набор времен релаксации,  $\eta_{\alpha}$  – набор сдвиговых вязкостей;  $\alpha$ =1,2,...,n; n – число учитываемых релаксационных процессов.

Таким образом, может быть поставлена следующая задача: подобрать значения  $\tau_{\alpha}$  и  $\eta_{\alpha}$ , так, чтобы минимизировать отклонение расчетных величин от экспериментальных данных. Решение этой задачи содержит несколько этапов.

Пусть i=1,2,...,N – число точек, а  $g_1(i)$ и  $g_2(i)$  – экспериментальные значения G' и G'', тогда теоретическими значениями будут:

$$g_1^m(i) = \sum_{j=1}^n \frac{\omega_i^2 \tau_j \eta_j}{1 + (\omega_i \tau_j)^2} = \sum_{\alpha=1}^n \alpha_{ij} \eta_j;$$
  

$$g_2^m(i) = \sum_{j=1}^n \frac{\omega_{ij} \eta_j}{1 + (\omega_i \tau_j)^2} = \sum_{\alpha=1}^n b_{ij} \eta_j,$$
  

$$\alpha = -\frac{\omega_i^2 \tau_j}{1 + (\omega_i \tau_j)^2} = \sum_{\alpha=1}^n b_{ij} \eta_j,$$

где  $\alpha_{ij} = \frac{\omega_i \tau_j}{1 + (\omega_i \tau_j)^2}; \quad b_{ij} = \frac{\omega_i}{1 + (\omega_i \tau_j)^2}.$ 

Далее составим целевую функцию

$$S = \sum_{i=1}^{n} (g_1(i) - \sum_{j=1}^{n} \alpha_{ij} \eta_j)^2 + \sum_{i=1}^{n} (g_2(i) - \sum_{j=1}^{n} b_{ij} \eta_j)^2.$$

Теперь будем подбирать  $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$  такие, чтобы минимизировать S.

$$\frac{\partial s}{\partial \eta_k} = -\sum_{i=1}^N 2 \left( g_1(i) - \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \eta_j \right) \alpha_{ik} - \sum_{i=1}^N 2 \left( g_2(i) - \sum_{j=1}^n b_{ij} \eta_j \right) b_{ik} = 0$$
  
$$\sum_{i=1}^N g_1(i) \alpha_{ik} + \sum_{i=1}^N g_2(i) b_{ik} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n (\alpha_{ij} \alpha_{ik} + b_{ij} b_{ik}) \eta_j.$$

Или это можно записать в виде:

$$\sum_{j=1}^{n} \left( \sum_{i=1}^{N} (\alpha_{ij} \alpha_{ik} + b_{ij} b_{ik}) \right) \eta_j = \sum_{i=1}^{N} (g_1(i) \alpha_{ik} + g_2(i) b_{ik}).$$

Введем следующие обозначения:

$$T_{kj} = \sum_{i=1}^{N} (\alpha_{ij} \alpha_{ik} + b_{ij} b_{ik})$$
  

$$U_k = \sum_{i=1}^{N} (g_1(i) \alpha_{ik} + g_2(i) b_{ik}), j = 1, 2, ..., n.$$
  
Тогда  $\eta_j$  находим как решение системы уравнений  $T = \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ ... \\ n \end{pmatrix} = U.$ 

Для выведения формулы сдвиговой вязкости, используем формулы для модуля упругости и модуля потерь (2.32).

Будем считать, что  $\tau_{\alpha}$  – времена релаксации для каждой моды, заданы и будем искать  $\eta_{\alpha}$  из условий минимизации отклонения расчетных  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  от экспериментальных данных:

$$G'(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{n} \eta_{\alpha} f_{\alpha}^{'}(\omega);$$
  

$$G^{''}(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{n} \eta_{\alpha} f_{\alpha}^{''}(\omega),$$
  
где

$$f_{\alpha}'(\omega) = \frac{\omega^{2}\tau_{\alpha}}{1 + (\omega\tau_{\alpha})^{2}};$$
$$f_{\alpha}''(\omega) = \frac{\omega}{1 + (\omega\tau_{\alpha})^{2}}.$$

Теперь нужно минимизировать N (N – число точек)

$$S(\{\eta_{\alpha}\}) = \sum_{i=1}^{N} (G^{'}(\omega_{i}) - \sum_{\alpha=1}^{n} \eta_{\alpha} f_{\alpha}^{'}(\omega_{i}))^{2} + \sum_{j=1}^{N} (G^{''}(\omega_{j}) - \sum_{\beta=1}^{n} \eta_{\beta} f_{\beta}^{''}(\omega_{j}))^{2};$$

$$\frac{\partial s}{\partial \eta_{\gamma}} = -2 \sum_{i=1}^{N} (G^{'}(\omega_{i}) - \sum_{\alpha=1}^{n} \eta_{\alpha} f_{\alpha}^{'}(\omega_{i})) f_{\gamma}^{'}(\omega_{i}) \quad ;$$

$$-2 \sum_{j=1}^{N} (G^{''}(\omega_{j}) - \sum_{\beta=1}^{n} \eta_{\beta} f_{\beta}^{''}(\omega_{j})) f_{\gamma}^{''}(\omega_{j}) = 0,$$
где  $\gamma = 1, 2, ..., n.$ 

Г

 $\sum_{i=1}^{N} G^{'}(\omega_i) f_{\gamma}^{'}(\omega_i) + \sum_{j=1}^{N} G^{''}(\omega_j) f_{\gamma}^{''}(\omega_j) = \sum_{\alpha=1}^{n} \eta_{\alpha} \sum_{i=1}^{N} f_{\alpha}^{'}(\omega_i) f_{\gamma}^{'}(\omega_i) + \sum_{i=1}^{N} f_{\alpha}^{''}(\omega_i) f_{\gamma}^{''}(\omega_i) + \sum_{i=1}^{N} f_{\alpha}^{''}(\omega_i) f_{\alpha}^{''}(\omega_i) + \sum_{i=1}^{N} f_{\alpha}^{'''$  $\sum_{\beta=1}^n \eta_{\beta} \sum_{j=1}^N f_{\beta}^{''}(\omega_j) f_{\gamma}^{''}(\omega_j).$ 

Затем введем следующие обозначения:

$$b_{\gamma} = \sum_{i=1}^{N} (G'(\omega_i) f'_{\gamma}(\omega_i) + G''(\omega_i) f''_{\gamma}(\omega_i));$$
  
$$\alpha_{\alpha,\gamma} = \sum_{i=1}^{N} (f_{\alpha}'(\omega_i) f'_{\gamma}(\omega_i) + f_{\alpha}''(\omega_i) f''_{\gamma}(\omega_i)).$$

Тогда система уравнений, для нахождения сдвиговой вязкости будет иметь вид:

$$\sum_{\alpha=1}^{n} \alpha_{\alpha,\gamma} \eta_{\alpha} = b_{\gamma}.$$

Таким образом, в многомодовой модели учитывается п релаксационных процессов.

# 2.7 Влияние числа мод на точность описания соотношений линейной вязкоупругости

Существование большого числа релаксационных процессов в полимерных системах было обнаружено еще в модели Каргина-Слонимского-Рауза[34] для растворов монодисперсных линейных полимеров. При этом в рамках этого подхода и его обобщений были получены точные выражения для времен релаксации и вкладов каждого из релаксационных механизмов в итоговом напряжении[47-48].

При этом переход к описанию динамики полидисперсных полимеров или полимеров с разветвленной структурой может быть затруднен сложностью исходных положений. Поэтому для подавляющего большинства реологических моделей переход к более сложным полимерным системам осуществляется через создание их мультимодальных приближений, когда времена релаксации и вклады являются феноменологическими параметрами теории. При этом, хотя число реологических параметров и увеличивается кратно числу релаксационных мод. Тем не менее, удается выделить параметры модели, которые отвечают за область линейной вязкоупругости (при малых скоростях деформации), и которые проявляются в области нелинейной вязкоупругости (при умеренных и больших скоростях деформации).

Это возможно сделать для модели (2.30, 2.31). В этом случае размерные параметры  $\tau_{\alpha}$  и  $\eta_{\alpha}$  отвечают за поведение полимерной системы в линейной области скоростей деформации. При этом появляется возможность оценки этих параметров исходя из соотношений линейной вязкоупругости на основе достаточно простых вычислительных технологий.

Рассмотрим простое осциллирующее сдвиговое течение с частотой  $\omega$  и малой амплитудой. В этом случае большинство реологических моделей приводят к аналогичному результату, а поведение полимерной системы характеризуется частотными зависимостями составляющих динамического модуля сдвига – модуля упругости и модуля потерь(2.32), вывод которых рассмотрен в предыдущей главе. Тогда задача о нахождении параметров  $\tau_{\alpha}$  и  $\eta_{\alpha}$  может быть сформулирована как задача о минимизации отклонений расчетных зависимостей компонентов модуля сдвига от значений, полученных в эксперименте [118].

Теперь появляется возможность посмотреть, как влияет n (число релаксирующих мод) на точность нахождения  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$ . Этот вопрос представляет научный интерес прежде всего в связи с тем, что часто в литературе для описания реологических свойств используют модели с десятью или больше процессами. А также с тем, что в дальнейшем записанные реологические модели будут использоваться для описания более сложных, чем наблюдаемые в

55

вискозиметрах, течения, когда тензор градиентов скорости подлежит определению в результате расчетов. Такие расчеты требуют существенных затрат компьютерных ресурсов (памяти и машинного времени) и поэтому возникает вопрос, не будет ли чрезмерным число принимаемых во внимание релаксационных мод.

Для этого построим частотные зависимости компонент динамического модуля  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  при n=1,2,3,5,10.



Рисунок 9 – Зависимость компонент динамического модуля от частоты для

#### одномодового приближения



Рисунок 10 – Зависимость компонент динамического модуля от частоты для

двухмодового приближения



Рисунок 11 – Зависимость компонент динамического модуля от частоты для трехмодового приближения

На рисунке 9 можно видеть, что одномодовое приближение позволяет адекватно описывать зависимости составляющих комплексного модуля от частоты и в диапазоне двух десятых порядков. Однако, как можно заметить, что одной моды недостаточно для точного описания процесса – имеются несовпадения в теоретических и экспериментальных графиках зависимостей.



Рисунок 12 – Зависимость компонент динамического модуля от частоты для

пятимодового приближения



Рисунок 13 – Зависимость компонент динамического модуля от частоты для десятимодового приближения

В то же время трех и пятимодовые приближения, как можно видеть на рисунках 11 и 12, позволяют перекрывать по частоте диапазон в шесть порядков. И если для трех мод существуют точки перегиба на графиках, отображающих экспериментальные зависимости, то для пяти и более мод этого уже не наблюдается.

Таким образом, можно отметить, что для обеспечения необходимой точности расчетов по многомодовой реологической модели нет необходимости принимать во внимание большое число мод. Для инженерных расчетов достаточно учитывать три или пять релаксационных процесса.

# Глава З Численное моделирование вискозиметрических функций

### 3.1 Оценка параметров реологической модели

Очевидно, что определяющим фактором при выборе реологической модели является сравнение с экспериментальными данными. При этом следует отдавать предпочтение таким данным, которые будут получены для различных образцов и для которых значения одних реологических характеристик будут близки, а другие будут отличаться. Такое сравнение, выполненное для двух образцов разветвленных полимеров, приведено в работах [111, 117]. Определяющие соотношения идентифицировались по экспериментальным данным, полученными в работе [111], где была исследована реология двух расплавов сильно разветвленного полиэтилена низкой плотности, используемого для получения пленок (LDPE Bralen RB0323, Slovnaft, Словакия и LDPE Escorene LD165BW1, Exxon, США). Эксперименты проводились при температуре 200°С. В работе [111] измерялись различными способами модули упругости и потерь, установление напряжений, переходное и установившееся состояние сдвиговой вязкости и коэффициент первой разности нормальных напряжений. Для получения данных при стационарном сдвиге и коэффициентов первой разности нормальных напряжений при высоких скоростях сдвига использовался капиллярный реометр RH7 (Rosand Precision). Значения коэффициента первой разности нормальных напряжений были получены с помощью метода, основанного на определении выходного напряжения на щелевой матрице. Вязкость при одноосном растяжении измерялась с помощью реометра ARES 2000, оснащенного универсальной тестирующей платформой типа SER (модель SER-HV-A01) от Xpansion Instruments. Детали эксперимента подробно описаны в работе [118].

Сначала рассмотрим задачу определения параметров  $\tau_{\alpha}$  и  $\eta_{\alpha}$ . Они являются размерными:  $\eta_{\alpha}$  по размерности соответствует вязкости,  $\tau_{\alpha}$  имеет такую же размерность, как время. Если решить второе уравнение системы (2.21) с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости, получим уравнение (2.33). Это

уравнение совпадает с уравнением Максвелла и с его помощью можно получить соотношения линейной вязкоупругости. Как уже отмечалось ранее, из (2.21) и последнего соотношения следуют формулы для расчета модуля упругости  $G'(\omega)$  и модуля потерь  $G''(\omega)$  (2.30) [114]. Эти соотношения совпадают с результатами расчетов по другим реологическим моделям [118], и процедура определения параметров  $\tau_{\alpha}$  и  $\eta_{\alpha}$ , в основе которой лежит минимизация с помощью метода наименьших квадратов, является достаточно надежной.

Рассчитанные по выражениям (2.32) компоненты динамического модуля можно сравнить с экспериментом. Отметим, что расчеты проводились для десяти мод, а значения параметров модели, подобранные из условия наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных данных приведены в таблице. При этом значения  $g_{\alpha}$  и  $\tau_{\alpha}$  были определены в работе [117]. Значения параметра  $\eta_{\alpha}$ были найдены по формуле  $\eta_{\alpha} = g_{\alpha}\tau_{\alpha}$ . Это выражение отличается от используемой в работе [110] формулы коэффициентом 1/3, который появился в результате допущенной при наборе ошибки.

N⁰	$g_{\alpha}$ , Па	$ au_{lpha}, c$	$\eta_{\alpha}$ , Па·с	$g_{\alpha}$ , Па	$ au_{lpha}, c$	$\eta_{\alpha}$ , $\Pi a \cdot c$
	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

Таблица 1 – Параметры  $g_{\alpha}$ ,  $\tau_{\alpha}$  и  $\eta_{\alpha}$  для двух образцов



упругости  $G'(\omega)$  и модуля потерь  $G^{''}(\omega)$  для двух образцов расплавов С целью подбора значений параметров анизотропии в работе [110] был изучен вклад каждой моды по отдельности, значения  $f_{\alpha}$  и  $p_{\alpha}$ были определены для каждого участка графика стационарной вязкости при одноосном растяжении. Ясно,

что такую процедуру нельзя назвать удачной, так как параметры модели определялись на основе интуитивных соотношений. В результате было установлено, что каждая из функций  $f_{\alpha}$  и  $p_{\alpha}$  от номера моды  $\alpha$  является немонотонной. При возрастании номера сначала значения этих параметров увеличивались, а затем шло их убывание. Что характерно, максимумы данных функций отмечаются на середине интервала изменения  $\alpha$ =5. Вследствие этого в данной работе для задания параметров  $f_{\alpha}$  и  $p_{\alpha}$  будем использовать выражения:

$$f_{\alpha} = \frac{B}{1 + (\alpha - \alpha_0)^2}; \quad p_{\alpha} = \frac{P}{1 + (\alpha - \alpha_0)^2}$$
 (3.1)

Рассмотрим последние соотношения. Мода с номером  $\alpha_0$  соответствует среднечисловому значению молекулярной массы  $M_n$ . Следует ожидать, что форма и размеры макромолекулярного клубка соответствующие  $M_n$  будут оказывать наибольшее влияние на динамику полимерной жидкости. Те фракции, молекулярная масса которых существенно отличается от  $M_n$ , должны оказывать незначительное влияние на нелинейные вязкоупругие свойства такой среды. Это означает, что при  $\alpha \to \infty$  параметры функций  $f_{\alpha}$  и  $p_{\alpha}$  будут бесконечно малыми. Естественно, что в реальности этот предельный переход неосуществим, тем не менее, для разности номеров мод равной 5 их влияние ослабевает в 25 раз.

Рассмотрим теперь, как влияют введенные в выражении (3.1) параметры В и Р на вискозиметрические функции. Расчеты стационарных и нестационарных вискозиметрических функций при простом сдвиге и одноосном растяжении по модели (2.30, 2.31) выполняются аналогично методам, изложенным для одномодовой модели [119]. Поэтому приведем только окончательные результаты. Для того, чтобы выявить, как влияет изменение значений параметров на вискозиметрические функции, достаточно рассмотреть этот процесс на одном образце. В качестве такого образца был выбран Bralen.

Рассмотрим влияние параметра В на вискозиметрические функции.



Рисунок 15 – Влияние параметра В на зависимость стационарной вязкости при растяжении от скорости растяжения (при P=0,001)

Рисунок 15 демонстрирует немонотонный характер зависимости стационарной вязкости при растяжении. На графике отмечается одна или несколько точек перегиба. Увеличение значения параметра *В* приводит к уменьшению величины максимума стационарной вязкости. При этом происходит смена немонотонного характера зависимости на монотонный.



Рисунок 16 – Влияние параметра В на установление вязкости при простом сдвиге (при значениях B=0,55 и P=0,002)



Рисунок 17 – Влияние параметра В на установление вязкости при простом сдвиге (при значениях B=0,65 и P=0,002)



Рисунок 18 – Влияние параметра В на установление вязкости при простом сдвиге (при значениях B=0,75 и P=0,002)





На рисунках 16–19 видно, что с ростом параметра В максимальные значения вязкости при простом сдвиге уменьшаются.



Рисунок 20 – Влияние параметра В на установление вязкости при одноосном растяжении (при значениях B=0,55 и P=0,002)



Рисунок 21 – Влияние параметра В на установление вязкости при одноосном растяжении (при значениях B=0,65 и P=0,002)



Рисунок 22 – Влияние параметра В на установление вязкости при одноосном растяжении (при значениях B=0,75 и P=0,002)



Рисунок 23 – Влияние параметра В на установление вязкости при одноосном растяжении (при значениях B=0,85 и P=0,002)

На рисунках 20–23 видно, что с ростом параметра В уменьшается значение вязкости при одноосном растяжении. Характер зависимости в целом не меняется, однако уровень макисмально достигаемых значений, после которых график предположительно выходит на стационарные значения, понижается.



Рисунок 24 – Влияние параметра В на значение первой разности нормальных напряжений (при значениях B=0,55 и P=0,002)



Рисунок 25 – Влияние параметра В на значение первой разности нормальных напряжений (при значениях B=0,65 и P=0,002)



Рисунок 26 – Влияние параметра В на значение первой разности нормальных напряжений (при значениях B=0,75 и P=0,002)



Рисунок 27 – Влияние параметра В на значение первой разности нормальных напряжений (при значениях B=0,85 и P=0,002)

Как можно увидеть на рисунках 24–27, на первую разность нормальнх напряжений параметр В влияет аналогичным образом, а именно – с ростом В увеличиваются и значения первой разности нормальных напряжений.

Далее рассмотрим влияние параметра Р на характер и вид получаемых зависимостей тех же стационарных и нестационарных вискозиметрических функций.



Рисунок 28 – Влияние параметра Р на зависимость стационарной вязкости при растяжении от скорости растяжения (при B=0,2)

При P=0 происходит смена немонотонного характера зависимости на монотонный, в этом случае зависимость является монотонно возрастающей, а зависимость впоследствии выходит на стационарные значения, что можно наблюдать в реодогических моделяхс классической формулировкой закона внутреннего трения. С ростом P точки перегиба графика становятся более явными. В этом случае стационарная вязкость сперва возрастает, а затем убывает, проходя через максимум. Это подтверждается и экспериментами.



Рисунок 29 – Влияние параметра Р на установление вязкости при простом сдвиге (при значениях B=0,65 и P=0,1)



Рисунок 30 – Влияние параметра Р на установление вязкости при простом сдвиге (при значениях B=0,65 и P=0,01)



Рисунок 31 – Влияние параметра Р на установление вязкости при простом сдвиге (при значениях B=0,65 и P=0,001)



Рисунок 32 – Влияние параметра Р на установление вязкости при простом сдвиге (при значениях B=0,65 и P=0,0001)

На рисунках 29–32 можно увидеть, что с уменьшением значения Р график становится все более пологим с меньшим количеством точек перегиба.


Рисунок 33 – Влияние параметра Р на установление вязкости при одноосном растяжении (при значениях B=0,65 и P=0,1)



Рисунок 34 – Влияние параметра Р на установление вязкости при одноосном растяжении (при значениях B=0,65 и P=0,01)



Рисунок 35 – Влияние параметра Р на установление вязкости при одноосном растяжении (при значениях B=0,65 и P=0,001)



Рисунок 36 – Влияние параметра Р на установление вязкости при одноосном растяжении (при значениях B=0,65 и P=0,0001)

На рисунках 33–36 отражено влияние параметра Р на установление вязкости при одноосном растяжении. Можно отметить, что при уменьшении Р, значения максимума для разных скоростей растяжения также уменьшаются.



Рисунок 37 – Влияние параметра Р на значение первой разности нормальных напряжений (при значениях B=0,65 и P=0,1)



Рисунок 38 – Влияние параметра Р на значение первой разности нормальных напряжений (при значениях B=0,65 и P=0,01)



Рисунок 39 – Влияние параметра Р на значение первой разности нормальных напряжений (при значениях B=0,65 и P=0,001)



Рисунок 40 – Влияние параметра Р на значение первой разности нормальных напряжений (при значениях B=0,65 и P=0,0001)

На первую разность нормальных напряжений параметр Р, как видно из рисунков 37–40, влияет обратным образом: с уменьшением Р, значения максимумов первой разности нормальных напряжений растут.

Из приведенных выше рисунков следует, что подбор параметров *B* и *P* позволяет достигнуть достаточно точного описания зависимости стационарной вязкости от скорости растяжения, а также стационарных и нестационарных эффектов. Итоговые значения B и P подбирались по наилучшему соответствию экспериментальным данным для одноосного растяжения, поскольку именно при растяжении значения параметров более значительно влияют на график.

### 3.2 Описание экспериментов

Модель Виноградова-Покровского, как в случае одноосного растяжения, так и в случае прямого сдвига представляет собой систему дифференциальных уравнений первого порядка, необходимую для решения. Такие системы уравнений возможно решить численно.

При численном решении дифференциального уравнения искомая функция  $y = \varphi(x)$  находится не в виде формулы, как при аналитическом решении, а в табличной, то есть вычисляются приближенные значения этой функции в некоторых точках нужного интервала.

Существует множество численных методов решения обыкновенных дифференциальных уравнений. Остановимся на методах семейства Рунге-Кутта: методе Эйлера, модифицированном методе Эйлера-Коши и самом методе Рунге-Кутта.

Метод Эйлера характеризуется малой точностью, поэтому используется, как правило, в ориентировочных расчетах, но он является той базой, на основе которой развились другие, более точные методы. Метод Эйлера также носит название метода Рунге-Кутта первого порядка.

Модифицированный метод Эйлера-Коши позволяет получать решение обыкновенных дифференциальных уравнений с более высокой точностью, его называют методом Рунге-Кутта второго порядка [120].

Исходя из стоящей задачи и метода ее решения, можно сделать вывод, что необходимо выбрать среду разработки, которая обеспечила бы простоту и удобство реализации.

Mathlab является популярной среди научных деятелей и инженеров средой расчетов. Содержит огромное количество встроенных функций расчета, моделирования, оптимизации и представления информации. Большинство функция среды Mathlab реализовано на внутреннем скриптовом языке со схожим с Си, Java и Fortran синтаксисом. Позволяет оптимизировать вычислительный процесс [121].

Язык Mathlab высокоуровневый \_ ЭТО интерпретируемый язык программирования. Он включает в себя структуры данных, основанные на матрицах, множество встроенных функций. Интегрированная среда языка дает возможности объектно-ориентированного программирования, а также работы с интерфейсами программ, которые были написаны на другом языке программирования [122].

При работе в системе Mathlab возможна работа с двумя типами программ: функции и скрипты. Функция – это программа, имеющая входные аргументы и выходные параметры, она располагает собственным рабочим пространством, в котором хранятся внутренние переменные и промежуточные результаты вычислений. Такого собственного пространства нет у другого вида программ – скриптов. Написанные на Mathlab программы записываются в текстовые файлы без компиляции в машинный код. Кроме того, можно сохранить программы в другом виде, который называется pre-parsed. Особенность этих программ состоит в том, что они обрабатываются в удобный для будущего исполнения вид, а, следовательно, характеризуются более быстрым выполнением.

Для разработки комплекса программ по моделированию поведения вискозиметрических функций среда Mathlab является оптимальной.

78

### 3.3 Стационарные вискозиметрические функции

На рисунках 41 и 42 приведены градиентные зависимости вязкости при сдвиге и растяжении. Как видно из рисунков, модель (2.30, 2.31) дает достаточно точное описание аномалии сдвиговой вязкости и показывает немонотонный характер элонгационной вязкости. Очевидно также, что модель (2.30, 2.31) подчиняется правилу Кокса-Мерца (Cox-Merz) [78].



Рисунок 41 – Сравнение градиентных зависимостей стационарных вязкостей при растяжении и простом сдвиге с экспериментальными данными [123]



Рисунок 42 – Сравнение градиентных зависимостей стационарных вязкостей при растяжении и простом сдвиге с экспериментальными данными [123]

Теперь рассмотрим стационарные зависимости коэффициента второй разности нормальных напряжений при простом сдвиге.



Рисунок 43 – Сравнение зависимости коэффициента второй разности нормальных напряжений с экспериментальными данными для образца Bralen



Рисунок 44 – Сравнение зависимости коэффициента второй разности нормальных напряжений с экспериментальными данными для образца Escorene

На рисунке 44 представлено сравнение зависимостей коэффициента второй разности нормальных напряжений с экспериментальными данными для двух исследуемых образцов. Из рисунка видно, что  $\psi_2$  является убывающей функцией скорости сдвига, и это соответствует экспериментальным данным. При этом расхождение с экспериментальными данными не превышает расхождений, полученных «рот-рот» [114] моделью и моделью Прокунина-Леонова [78], сравнение с которыми приведено в [123].

## 3.4 Нестационарные вискозиметрические функции

На рисунках 45–48 представлены результаты, полученные для нестационарных зависимостей установления вязкости и коэффициента первой разности нормальных напряжений при простом сдвиге. Стоит отметить, что при различных скоростях сдвига графии данных функций ведут себя по-разному: в случае малых скоростей функции монотонно выходят на стационар, а в случае больших скоростей функции характеризуются максимумом.



Рисунок 45 – Сравнение временных зависимостей установления сдвиговой вязкости с экспериментальными данными [123]



Рисунок 46 – Сравнение временных зависимостей установления сдвиговой вязкости с экспериментальными данными [123]



Рисунок 47 – Сравнение временных зависимостей установления коэффициента первой разности нормальных напряжений с экспериментальными данными [123]



Рисунок 48 – Сравнение временных зависимостей установления коэффициента первой разности нормальных напряжений с экспериментальными данными [123]

На рисунках 49 и 50 приведены нестационарные зависимости установления вязкости при одноосном растяжении. Расчетные зависимости демонстрируют монотонный выход вязкости на стационарные значения, причем эти значения достигаются тем быстрее, чем выше скорость растяжения. При этом модель (2.30, 2.31) достаточно хорошо описывает начальный участок рассматриваемой зависимости. Вместе с тем в экспериментах наблюдается разрушение образцов при больших скоростях растяжения. Так как это явление не учтено при записи модели (2.30, 2.31), то при больших временах поведение модели и экспериментального образца существенно различаются. Отметим, что этот недостаток присутствует и у других реологических моделей [117, 118].



Рисунок 49 – Сравнение временных зависимостей установления вязкости при одноосном растяжении с экспериментальными данными [123]



Рисунок 50 – Сравнение временных зависимостей установления вязкости при одноосном растяжении с экспериментальными данными [123]

#### Заключение

Основные результаты диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

1. Описан немонотонный участок зависимости вязкости при растяжении с помощью модификации закона внутреннего трения в мезоскопической модели Виноградова-Покровского.

2. Путем введения большего количества мод учтена множественность релаксационных процессов при деформировании полимерного расплава.

3. На основе сформулированной реологической модели рассчитаны стационарные и нестационарные вискозиметрические функции.

4. Проведено сравнение экспериментальных зависимостей с теоретическими, выявлено хорошее согласование между ними.

5. На основе вискозиметрических измерений разработана методика оценки параметров реологической модели.

6. Исследовано влияние параметров модели на характеристики получаемых стационарных и нестационарных зависимостей.

Что касается дальнейших перспектив развития, то полученная многомодовая модель, которая позволяет более точно описывать наблюдаемые в опытах по линейной и нелинейной вязкоупругости явления, может быть положена в основу описания более сложных, чем реализуемые в вискозиметрах течений, таких как: течения в каналах с изменяющейся геометрией, течения на выходе из экструдера, электроспиннинг, 3D печать и др. Таким образом, использованные в работе подходы являются результативными методами получения и обоснования реологических определяющих соотношений для широкого круга сложных и практически важных задач.

### Список литературы

Tanner F. W. Rheology: An Historical Perspective / F. W. Tanner, K. Walters.
 Amsterdam: Elsevier. – 1998. – 254 p.

Догадкин Б. А. Химия эластомеров: [Учеб. пособие для хим.-технол. спец.
 вузов] / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнев, 2-е изд., перераб. и доп. –
 М.: Химия. – 1981. – 374 с.

3. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. 4-е изд., перераб. и доп. Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. – М.: Научный мир. – 2007. – 573 с.

4. Арзамасов Б. Н. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др.; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. 2–е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение. – 1986. – 384 с.

5. Метод экструзии полимеров (пластмасс) [Электронный ресурс]. – ProPolyethylene.ru Все про полиэтилен. – 2016. – Режим доступа: http://propolyethylene.ru/plenka/ehkstruziya–poliehtilena.html (дата обращения: 17.12.2017).

Бортников В. Г. Основы технологии переработки пластических масс / В. Г.
 Бортников. Л. – Химия. – 1983. – 304 с.

7. Акулич Н. В. Процессы производства черных и цветных металлов и их сплавов / Н. В. Акулич. – Гомель. – 2008. – 270 с.

8. Переработка полимерных материалов вальцеванием и каландрованием [Электронный ресурс]. – Доступно о полимерах. PlasticHelper, 2016. – Режим доступа: http://plastichelper.ru/biblioteka-on-line-about-polimers/52-technology-of-polimers/333-7-pererabotka-polimernyx-materialov-valczevaniem-i-kalandrovaniem (дата обращения: 17.12.2017).

9. Малинин Н. Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. Учебник для студентов вузов / Н. Н. Малинин. – М.: Машиностроение. – 1968. – 400 с.

10. В. Е. Галыгин. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов / В. Е. Галыгин, Г. С. Баронин, В. П.

Таров, Д. О. Завражин. – Тамбов: Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – 2012. – 180 с.

11. Долгосрочный прогноз развития химической отрасли до 2030 года [Электронный ресурс]. – Некоммерческое партнерство по проведению экспертизы в области промышленности и энергетики «Экспертный клуб», 2010. – Режим доступа:

http://www.expertclub.ru/sections/chemprom/action/chem2030/2/Chemistry2030 (дата обращения: 17.12.2017).

12. Franosch T. Resonances arising from hydrodynamic memory in Brownian motion / T. Franosch, M. Grimm, M. Belushkin, F. M. Mor, G. Foffi, L. Forr, S. Jeney // Nature. – 2011. – № 478. – P. 85–88.

Макаров И. А. Численное моделирование встречных потоков вязкоупругой жидкости с использованием метода корреляции давления / И. А. Макаров // Механика жидкости и газов. – 2011. – №6. – С. 31–42.

14. Директор Л. Б. Численное моделирование динамики капли вязкой жидкости / Л. Б. Директор, И. Л. Майков // Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа. – 2009. – № 5. – С. 101–109.

15. Вачагина Е. К. Течение вязкоупругих сред в конвергентно–дивергентных каналах / Е. К. Вачагина, Г. Р. Галиуллина, Г. Р. Халитова. // Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа. – 2011. – № 3. – С. 82–88.

16. Астарита Дж. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей / Дж. Астарита, Дж. Маруччи. – М: Мир. – 1978. – 309с.

17. Larson R. G. Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions / R. G. Larson. – Boston: Butterworths. – 1988. – 278p.

18.Уилкинсон У. Л. Неньютоновские жидкости. / У. Л. Уилкинсон. – М: Мир. – 1964. – 216с.

19. Гарифуллин Ф. А. Макромолекулы и реологические уравнения: монография. Ч.2 / Ф. А. Гарифуллин. – Казань: Изд–во КГТУ. – 2008. – 536с.

20. Гарифуллин Ф. А. Макромолекулы и реологические уравнения: монография. Ч.1 / Ф. А. Гарифуллин. – Казань: Изд–во КГТУ. – 2008. – 512с.

21. Скульский О. И. Механика аномально вязких жидкостей / О. И. Скульский, С. Н. Аристов. – Москва–Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика. – 2003. – 156с.

Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров / Γ. М.
 Бартенев. – М: Химия. – 1979. – 288с.

23. Виноградов Г. В. Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин.
 - М: Химия. – 1977. – 440с.

24. Лодж А. С. Эластические жидкости. Введение в реологию конечно деформируемых полимеров / А. С. Лодж. – М: Наука. – 1969. – 463с.

25. Larson R. G. Structure and Rheology of Complex Fluids / R. G. Larson. – New York: Oxford Press. – 1999. – 387p.

26. Малкин А. Я. Реология: концепции, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. – СПб: Профессия. – 2007. – 564с.

27. Мидлеман С. Течение полимеров / С. Мидлеман. – М: Мир. – 1971. – 269с.

28.Шульман З. П. Нестационарные процессы конвективного переноса в наследственных средах / З. П. Шульман, Б. М. Хусид. – Мн.: Наука и техника. – 1983. – 256с.

29. Артюшков Л. С.. Динамика неньютоновских жидкостей / Л. С. Артюшков. – СПб.: Изд. центр СПб–МГУ. – 1997. – 459с.

Назмеев Ю. Г. Гидродинамика и теплообмен закрученных потоков реологически сложных жидкостей / Ю. Г. Назмеев. – М: Энергоатомиздат. – 1996. – 304с.

31. Хан Ч. Д. Реология в процессе переработки полимеров / Ч. Д. Хан. – М.: Химия. – 1979. – 368с.

32. Покровский В. Н. Статистическая механика разбавленных суспензий / В.
 Н. Покровский. – М: Наука. – 1978 – 136с.

33. Флори П. Статистическая физика цепных молекул / П. Флори. – М: Мир.
 – 1971. – 440с.

34. Каргин В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин,
 Г. Л. Слонимский. – М: Химия. – 1967. – 232с.

35. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул / А. Р. Хохлов. – М: Изд–во Моск. ун–та. – 1985. – 194с.

36. Микрореология [Электронный ресурс]. – Большая Энциклопедия Нефти Газа, 2014. – Режим доступа: http://www.ngpedia.ru/id156376p2.html (дата обращения: 17.12.2017).

37. Алтухов Ю. А. Математическое моделирование поведения полимерных сред и верификация реологической модели на основе численного эксперимента : диссертация ... доктора физико-математических наук : 01.02.05. / Алтухов Юрий Александрович. – Томск. – 2001.– 236с.

38. Doi M. The Theory of Polymer Dynamics / M. Doi, S. F. Edwards. – Oxford: Oxford University Press. – 1988. – 345p.

39. Doi M. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2. Molecular motion under flow / M. Doi, S. F. Edwards. // J. Chem. Soc. Faraday Trans, II. – 1978. – Vol. 74, № 10. – P. 1802–1817.

40. Doi M. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 3. The constitutive equation / M. Doi, S. F. Edwards // J. Chem. Soc. Faraday Trans, II. – 1978. – Vol. 74,  $N_{2}$  10. – P. 1818–1832.

41. Doi M. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 4. Rheological properties /M. Doi, S. F. Edwards // J. Chem. Soc. Faraday Trans, II. – 1979. – Vol. 75, № 1. – P. 38–54.

42. Doi M. A Constitutive equation derived from the model of Doi and Edwards for concentrated polymer solutions and polymer melt / M. Doi // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. – 1980. – Vol. 18, № 10. – P. 2055–2067.

43. Bird R. B. Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 2: Kinetic Theory, 2nd Edition / R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, O. Hassager. – Wiley, New York. – 1987. – 464p.

44. De Gennes. P. G. Scaling concepts in polymer physics / P. G. De Gennes. – Cornell University Press, Ithaca. – 1979. – 324p. 45. Volkov V. S. Theory of dilute polymer solutions in viscoelastic fluid with a single relaxation time / V. S. Volkov, G. V. Vinogradov // J. Non–Newtonian Fluid Mech.– 1984. –Vol. 15. – P.29–44.

46. Volkov V.S. Relaxational interactions and viscoelasticity of polymer melts. Part I. Model development / V. S. Volkov, G. V. Vinogradov // J. Non–Newtonian Fluid Mech. –1985. – Vol. 18. – P.163–172.

47. Pokrovskii V. N. Statisticheskaya Mekhanika Razbavlennykh Suspenzii (Statistical Mechanics of Dilute Suspensions, in Russian) / V. N. Pokrovskii. – M.:Nauka.
– 1978. – 136p.

48. Pokrovskii V. N. Dynamics of weakly–coupled linear marcomolecules / V. N. Pokrovskii // Soviet Phys. – Uspekhi. – 1992. – Vol.35, №5. – P.384–399.

49. Marrucci G. Fast flows of concentrated polymers: predictions of the tube model on chain stretching / G. Marrucci, N. Grizzuti // Gaz. Chim.Ital. –1988. – Vol. 118 – P. 179–185.

50. 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.

51. Clemeur N. A pragmatic approach for deriving constitutive equations endowed with pom–pom attributes / N. Clemeur, B. Debbaut // Rheologica Acta. – 2007. – Vol. 46, is. 9. – P.1187–1196.

52. Inkson N. Modelling Low Density Polyethylene Rheology using the Pom–Pom Model / N. Inkson, T. McLeish, O. Harlen // Progress and Trends in Rheology. – 1998. – Vol.5. – P. 336–337.

53. Clemeur N. On the evaluation of some differential formulations for the pompom constitutive model / N. Clemeur, R. P. Rutgers, B. Debbaut // Rheologica Acta. – 2003. – Vol. 42, is. 3. – P. 217–231.

54. Verbeeten W. M. H. Differential constitutive equations for polymer melt: the eXtended Pom–Pom model / W. M. H. Verbeeten, G. W. M. Peters // J. Rheol. – 2001. – Vol. 45. – P. 82–841.

55. 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 and Polymer Science. – 2014. – Vol. 292. is. 11. – P. 2753–2763.

56. Verbeeten W. M. H. Numerical simulations of the planar contraction flow for a polyethylene melt using the XPP model / W. M. H. Verbeeten, G. W. M. Peters, F. P. T. Baaijens // J. Non–Newtonian Fluid Mech. – 2004. – Vol. 117. – P. 73–84.

57. Sirakov I. Three–dimensional numerical simulation of viscoelastic contraction flows using the Pom–Pom differential constitutive model / I. Sirakov, A. Ainser, M. Haouche, J. Guillet // Journal of Non–Newtonian Fluid Mechanics. – 2005. – Vol. 126, is. 2–3. – P. 163–173.

58. Wang W. A numerical study of constitutive models endowed with Pom–Pom molecular attributes / W. Wang, X. Li, X. Han // J. Non–Newtonian FluidMech. – 2010. – Vol. 165 – P.1480–1493

59. Zatloukal M. Differential viscoelastic constitutive equations for polymer melts in steady shear and elongational flow / M. Zatloukal // J. Non–Newtonian Fluid Mech. – 2003. – Vol. 209. – P. 11–27.

60. 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.

61. Merejolli R. Application of the PTT model to axisymmetric free surface flows / R. Merejolli, 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.

62. 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.

63. 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.165, is. 9–10. – P. 527–537.

64. 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.

65. Mohseni M. M. Axial annular flow of a Giesekus fluid with wall slip above the critical shear stress / M. M. Mohseni, F. Rashidi // Journal of Non–Newtonian Fluid Mechanics. – 2015. – Vol. 223. – P. 20–27.

66. Evans J. D. Stick–slip singularity of the Giesekus fluid / J. D. Evans // Journal of Non–Newtonian Fluid Mechanics. – 2015. – Vol. 222. – P. 24–33.

67. Lebon G. A mesoscopic thermodynamical description of rheological models /
G. Lebon, A. Palumbo, A. Valenti // Rheologica Acta. – 2012. – Vol.51, is. 11–12. – P.
969–978.

68. Pivokonsky R. The role of the Gordon–Schowalter derivative term in the constitutive models—improved flexibility of the modified XPP model / R. Pivokonsky,
P. Filip, J. Zelenkova // Colloid Polym. Sci. – 2015. – Vol.293. – P. 1227–1236.

69. Remmelgas J. A differential constitutive equation for entangled polymer solutions / J. Remmelgas, G. Harrison, G. Leal // J.Non–Newtonian Fluid Mech. – 1999. – Vol. 80. – P. 115–134.

70. Remmelgas J. Numerical studies of viscoelastic flow using a model for entangled polymer solutions with a shear stress maximum / J. Remmelgas, G. Leal // J.Non–Newtonian Fluid Mech. – 2000. – Vol. 90. – P.187–216.

71. Oldroyd J. G. On the Formulation of Rheological Equation of State / J. G. Oldroyd // Proc. Roy. Soc. – 1950. – Vol. 200. – P.523–541

72. Oldroyd J. G. An approach to non–Newtonian fluid mechanics / J. G. Oldroyd // J.Non–Newtonian Fluid Mech. – 1984. – Vol.14. – P. 9–46.

73. Craven T. J. Stabilized finite element modelling of Oldroyd–B viscoelastic flow
/ T. J. Craven, J. M. Rees, W. B. Zimmerman // COMSOL Users Conference : Abstracts.
Birmingham, USA, 07 November 2006. – Birmingham, USA, 2006.

74. Alves M. A. The flow of viscoelastic fluids past a cylinder: finite–volume high–resolution methods / M. A. Alves, F. T. Pinho, P. J. Oliveira // J. Non–Newtonian Fluid Mech. – 2001. – Vol. 97. – P. 207–232.

75. 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.

76. 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.

77. Leonov A. I. Nonequlibrioum thermodynamics and rheology of viscoelastic polymer melts / A. I. Leonov // Rheol. Acta. – 1976. – Vol. 15. – P. 85–98.

78. Leonov A. I. Nonlinear Phenomena in Flows of Viscoelactic Polymer Fluids /
A. I. Leonov, Prokunin A. N. // New York: Chapman and Hall, 1994. – 297p.

79. Bernstein B. A study of stress relaxations with finite strain / B. Bernstein, E. A.
Kearsley, L. J. Zapas // Transactions of The Society of Rheology. – 1963. – Vol. 7. –
P.391–410.

80. Mitsoulis E. 50 years of the K–BKZ constitutive relation in polymer rheology and processing [Электронный ресурс] / E. Mitsoulis // AIP Conference Proceedings. – 2014. – Режим доступа: http://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.4873769 (дата обращения: 17.12.2017).

81. Mitsoulis E. Entry flow of LDPE melts in a planar contraction / E. Mitsoulis,
M. Schwetz, H.t Münstedt // J. Non–Newtonian Fluid Mech. – 2003. – Vol. 111. – P. 41–
61.

82. Papanastosiou A. B. An integral constitutive equation for mixed flows: rheological characterization / A. B. Papanastosiou, L. E. Scriven, L. W. Macosko // J. Rheol. – 1983. – Vol. 27. – P. 387–409.

83. Luo X. L. Finite element simulation of long and short circular die extrusion experiment using integral models / X. L. Luo, R. I. Tanner // Int. J.Num. Meth. Eng. – 1983. – Vol. 25. – P. 9–22.

84.Hulsen M. A. A new approach to the deformations fields method for solving complex flows using integral constitutive equations / M. A. Hulsen, E. A. Peters, A. A. van Brule // J. Non–Newtonian Fluid Mech. – 2001. – Vol. 98. – P. 201–221.

85. Schweizer K. S. Microscopic theory of the dynamics of polymeric liquids: Qualitative predictions for flexible chain and ring melts / K. S. Schweizer // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 91. – P. 5822–5839.

86. Bird R. B. A Kinetic Theory for Polymer Melts. 3. Elongational Flows / R. B. Bird, H. H. Saab, C. F. Curtiss // J. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86, № 7. – P. 1102–1106.

87. Bird R. B. A kinetic theory for polymer melts. IV. Rheological properties for shear flows / R. B. Bird, H. H. Saab, C. F. Curtiss // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 77,  $N_{2}$  9. – P. 4747–4757.

88. Saab H. H. A kinetic theory for polymer melts. V. Experimental comparisons for shear flows rheological properties / H. H. Saab, R. B. Bird, C. F. Curtiss // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 77,  $N_{2}$  9. – P. 4758–4766.

89. Schieber J. D. Kinetic Theory of Polymer Melts. 7. Polydisperse Effects / J.
D. Schieber, C. F. Curtiss, R. B. Bird // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1986. – Vol. 25, №4.
– P. 471–475.

90. Schieber J. D. Kinetic theory of polymer melts. VIII. Rheological properties of polydisperse mixtures; IX. Comparison with experimental data / J. D. Schieber // J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 87,  $N_{2}$  8. – P. 4917–4936.

91. Lodge A.S. The Weissenberg effects at finite rod– rotation speeds / A. S. Lodge,
J. D. Schieber, R. B. Bird // J. Chem. Phys. – 1988. –Vol. 88, № 6. – P. 4001–4007.

92. Biller P. Rheological properties of polymer dumbbell models with the configuration– dependent anisotropic friction / P. Biller, F. Petruccione // J. Chem. Phys. – 1988. – Vol. 89,  $N_{2}$  4. – P. 2412–2418.

93. Волков В. С. Анизотропия подвижности макромолекул в концентрированных полимерных системах / В. С. Волков, Г. В. Виноградов // Высокомолекуляр. соед. – 1984. – Т. А26. – С. 1981–1987.

94. 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. – Т. 1. – С. 71–77.

95. Эренбург В. Б. Неоднородные сдвиговые течения линейных полимеров /
В. Б. Эренбург, В. Н. Покровский // Инж.–физич. ж. – 1981. – Т. 41, № 3. – С. 449–
456.

96. Georgiou G. C. The time-dependent, compressible Poiseuille and extrudateswell flows of a Carreau fluid with slip at the wall / G. C. Georgiou // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 2003. – Vol. 109. – P.93–114.

97. Kalyon D. M. Inverse problem solution of squeeze flow for parameters of generalized Newtonian fluid and wall slip / D. M. Kalyon, H. S. Tang // Journal of Non–Newtonian Fluid Mechanics. – 2007. – Vol. 143. – P.133–140.

98. Ottinger H. C. Thermodynamic formulation of wall slip / H. C. Ottinger // Journal of Non–Newtonian Fluid Mechanics. – 2008. – Vol. 152. – P.66–75.

99. Yeow Y. L. Obtaining the shear rate function and the slip velocity function from Couette viscometry data / Y. L. Yeow, B. Choon, L. Karniawan, L. Santoso // Journal of Non–Newtonian Fluid Mechanics. – 2004. – Vol. 124. – P.43–49.

100. Яновский Ю. Г. Сверхмедленные релаксационные процессы в аморфных линейных полимерах и их интерпретация / Ю. Г. Яновский, В. Н. покровский, Ю. К. Кокорин, Ю. Н. Карнет, Л. В. Титкова // Высокомолекулярные соедин. – 1988. – Т. 30, № 5. – С. 1009–1016.

101. Покровский В. Н. Сдвиг, растяжение и сложные течения полимерных систем / В. Н. Покровский, Н. П. Кручинин // Теория формования химических волокон: Сб. М.: Химия. – 1975. – С. 4–20.

102. Покровский В. Н. Соотношение между коэффициентами сдвиговой и продольной вязкости для концентрированных растворов полимеров / В. Н. Покровский, Н. П. Кручинин, Г. А. Данилин, А. Т. Серков // Мех. полимеров. – 1973. – Т. 1. – С. 124–131.

103. Алтухов Ю. А. Об описании пульсирующего течения растворов полимеров, проявляющих вязкоупругие свойства / Ю. А. Алтухов, А. Н. Кекалов, В. Н. Покровский, В. И. Попов, Е. М. Хабахпашева // Структура гидродинамических потоков: Сб. науч. тр. под ред. Хабахпашевой Е.М., Бердникова В.С. – Новосибирск: ИТФ СО АН СССР. – 1986. – С. 5–14.

104. 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 // Докл. АН. – 1994. – Т. 339, № 9. – С. 612–615.

105. Пышнограй Г.В. Микроструктурный подход в теории течения линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе / Г.В. Пышнограй, Ю. А. Алтухов // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1996. – Т.38, № 7. – С. 1185–1193.

106. Pyshnograi G. V. Constitutive equations for weakly entangled linear polymers / G. V. Pyshnograi, A. S. Gusev, V. N. Pokrovskii // Journal of Non–Newtonian Fluid Mechanics. – 2009. – Vol. 163, №1–3. – P. 17–28.

107. Поздеев А. А. Большие упругопластические деформации: теория, алгоритмы, приложения / А. А. Поздеев, П. В. Трусов, Ю. И. Няшин. – М.: Наука. – 1982. – С.112.

108. Алтухов Ю. А. Обобщение закона Пуазейля для плоскопараллельного течения вязкоупругих сред / Ю. А. Алтухов, А. С. Гусев, М. А. Макарова, Г. В. Пышнограй // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2007. – Т. 13, №4. – С. 581–590.

109. Кузнецова Ю.Л. Течение нелинейной упруговязкой жидкости в плоском канале под действием заданного градиента давления / Ю. Л. Кузнецова, О. И. Скульский, Г. В. Пышнограй // Вычислительная механика сплошных сред. – 2010. – Т. 3, №2. – С. 55–69.

110. Мерзликина Д. А. Многомодовая реологическая модель и следствия для простого сдвига и растяжения / Д. А. Мерзликина, П. Филип, Р. Пивоконский, Г. В. Пышнограй // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2013. – Т. 19, №2. – С. 254–261.

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

112. 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.

113. Verbeeten W. M. H. Differential constitutive equations for polymer melts: the extended Pom–Pom model / W. M. H. Verbeeten, G. W. M. Peters, F. P. T. Baaijens // J. Rheol. – 2001. – Vol. 45. – P. 823.

114. Bishko G. Theoretical Molecular Rheology of Branched Polymers in Simple and Complex Flows: The Pom–Pom Model / G. Bishko, T. C. B. McLeish, O. G. Harlen, R. G. Larson // Physical Review Letters. – 1997. – Vol. 79, №12. – P. 2352–2355.

115. Soulages J. Lubricated cross–slot flow of a low density polyethylene melt / J.
Soulages, T. Schweizer, D. C. Venerus, M. Kroger, H. C. Ottinger // J. Non–Newtonian
Fluid Mech. – 2008. – Vol. 154. – P.52–64.

116. Трапезников А. А. Исследование структурных превращений в растворах полиизобутилена / А. А. Трапезников, А. Т. Пылаева // Высокомолек. соед. – 1970.
– Т. А12, №6. – С. 1294–1307.

117. Pivokonsky R. On the predictive/fitting capabilities of the advanced differential constitutive equations for branched LDPE melts / R. Pivokonsky, M. Zatloukal, P. Filip // J. Non–Newtonian. Fluid Mech. – 2006. – Vol.135. – P.58–67.

118. 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.

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

120. Калиткин, Н. Н. Численные методы / Н. Н. Калиткин. – М.: Наука. – 1978. – 512с.

121. Курбатова Е. А. МАТLАВ 7. Самоучитель / Е. А. Курбатова. – М.:Вильямс. – 2005г. – 256с.

122. Поршнев С. В. МАТLАВ 7. Основы работы и программирования. Учебник / С. В. Поршнев. – М.:Бином-Пресс. – 2010. – 320 с.

123. Мерзликина Д. А. Реологическая модель для описания вискозиметрических течений расплавов разветвленных полимеров / Д. А.

Мерзликина, Г. В. Пышнограй, Р. Пивоконский, П. Филип // Инженернофизический журнал. – 2016. – Т. 89, №3. – С. 643–654.

# Приложение А

# Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

