

УДК 541.84:532.55

МИКРОВЯЗКОУПРУГОСТЬ В ТЕОРИИ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Волков В. С., Покровский В. Н., Виноградов Г. В.

Рассмотрена броуновская динамика макромолекулы в произвольной вязкоупругой жидкости с использованием флуктуационно-диссипативной теоремы в форме Ландау – Лифшица. Исследована возможность моделирования окружения макромолекул концентрированных растворов и расплавов полимеров жидкостью Максвелла. На основе этой модели рассмотрена нелинейная вязкоупругость полимеров.

Выяснение механизма релаксационных процессов линейных полимеров и их концентрированных растворов — одна из основных задач современной физики полимеров. В настоящей работе эта проблема решается в терминах, относящихся к одной макромолекуле, движущейся в среде себе подобных. Учитывая макромолекулярный характер этой среды, естественно предположить [1–4], что ее реакция на движение рассматриваемой макромолекулы носит релаксационный характер. Учет релаксационного взаимодействия макромолекулы с макромолекулярным окружением эквивалентен введению вместо макромолекул окружения некоторой эффективной вязкоупругой жидкости, свойства которой определяются природой полимера. В результате движение отдельной макромолекулы происходит с последействием. Учет этого обстоятельства оказывается весьма существенным при описании не только релаксационных особенностей полимеров, но и нелинейных эффектов, наблюдавшихся при их движении.

Динамика макромолекулы в потоке вязкоупругой жидкости. Как обычно, при описании не очень быстрых релаксационных процессов исходим из модели макромолекулы, состоящей из N гауссовых субцепей [5, 6]. При этом отдельная макромолекула схематизируется цепочкой $N + 1$ броуновских частиц (бусинок), последовательно связанных упругими силами. Движение макромолекулы, как совокупности связанных броуновских частиц, в потоке вязкоупругой жидкости с малым градиентом скорости v_{ie} описывается системой обобщенных уравнений Ланжеvена [1]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} r_i^\alpha &= u_i^\alpha \\ m \frac{d}{dt} u_i^\alpha &= - \int_{-\infty}^t B(s) (u_i^\alpha - v_{ie} r_e^\alpha)_{i-s} ds - \partial A_{\alpha i} r_i^\alpha + \Phi_i^\alpha \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь m — масса частицы, r^α и u^α — соответственно радиус-вектор и скорость α -й частицы. Макромолекулу считаем полностью протекаемой, так что скорость несущей среды в месте положения α -й частицы в ее отсутствие составляет $v_{ie} r_e^\alpha$.

Ядро трения $B(s)$ в случае вязкоупругой жидкости с дискретным спектром времен релаксации имеет вид

$$B(s) = \sum_{\alpha} \frac{\zeta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} e^{-s/\tau_{\alpha}} \quad (2)$$

Здесь τ_{α} — времена релаксации, ζ_{α} — релаксационные вязкости, а $\zeta_{\alpha} =$

= $\delta_{\alpha\beta}$ — соответствующие им стоксовские коэффициенты сопротивления. В вязкоупругой силе сопротивления в силу малости радиуса частиц α можно пренебречь членами, связанными с учетом инерции жидкости, имеющими порядок a^2 и a^3 [7]. Суммирование в формуле (2) выполняется по всем релаксационным процессам:

Со стороны соседей на частицу с номером α действует упругая (энтропийная) сила — $\mathcal{E}A_{\alpha\gamma}r_i^\gamma$. $\mathcal{E}=3T/l^2$, где l^2 — среднеквадратичная длина субцепи, а T — температура в энергетических единицах. Φ^α — гауссова случайная сила со средним значением, равным нулю.

С помощью ортогонального преобразования удобно перейти в исходной системе уравнений (1) к нормальным координатам

$$\rho_i^\gamma = Q_{\alpha\gamma}r_i^\alpha, \quad r_i^\alpha = Q_{\alpha\gamma}\rho_i^\gamma,$$

в которых силовая матрица A имеет диагональный вид. Тогда система немарковских уравнений Ланжевена (1) записывается в виде

$$m \frac{d^2}{dt^2} \rho_i^\alpha = - \int_0^\infty B(s) (\dot{\rho}_i^\alpha - v_{ie} \rho_e^\alpha)_{t-s} ds - \mathcal{E} \lambda_\alpha \rho_i^\alpha + R_i^\alpha \quad (3)$$

Здесь $R_i^\alpha = Q_{\alpha\gamma} \Phi^\gamma$. Для гауссовых субцепей собственные значения λ_α могут быть представлены в виде $\lambda_\alpha = (\pi\alpha/N)^2$, $\alpha = 0, 1, 2, \dots \ll N$.

Далее для анализа случайного процесса $\rho_i^\alpha(t)$, определяемого формулой (3), применим метод спектрального анализа. Введем спектральные разложения флуктуаций по обычным формулам разложения Фурье

$$x(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{i\omega t} dt, \quad x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\omega) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (4)$$

С помощью формул (4) из соотношения (3) получаем уравнение Ланжевена для спектральных амплитуд

$$\chi_\alpha^{-1}[\omega] \rho_i^\alpha(\omega) = B[\omega] v_{ie} \rho_e^\alpha(\omega) + R_i^\alpha(\omega) \quad (5)$$

Обобщенная восприимчивость рассматриваемой системы $\chi_\alpha[\omega]$ имеет вид

$$\chi_\alpha[\omega] = \frac{1}{\mathcal{E} \lambda_\alpha - m \omega^2 - i\omega B[\omega]} \quad (6)$$

Здесь для одностороннего преобразования Фурье введено обозначение

$$B[\omega] = \int_0^\infty B(t) e^{i\omega t} dt$$

Стochasticеские уравнения (5), имеющие статистический смысл, требуют определения статистических свойств случайных сил. Последние могут быть определены с помощью флукуционно-диссипативной теоремы Каллена — Велтона [8]. Эта теорема связывает статистику случайных сил с мнимыми частями восприимчивостей, т. е. с диссипативными характеристиками системы. Большое распространение получила формулировка теоремы, данная Ландау и Либшицем [9], которая устанавливает

$$K_{ij}^{\alpha\gamma}(\omega) = \frac{iT}{\omega} (\chi^{-1}[\omega] - \chi^{-1}[-\omega]) \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma} \quad (7)$$

Здесь $K_{ij}^{\alpha\gamma}(\omega)$ — компонента Фурье корреляционной функции $K_{ij}^{\alpha\gamma}(t) = \langle R_i^\alpha(t) R_j^\gamma(0) \rangle$. Из уравнения (7) с учетом соотношения (6) следуют флукуционно-диссипативные соотношения для немарковского уравнения Ланжевена (1), полученные Кубо [10]

$$K_{ij}^{\alpha\gamma} = K(\omega) \delta_{\alpha\gamma} \delta_{ij} = 2T \operatorname{Re} B[\omega] \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma} \quad (8)$$

В состоянии равновесия уравнение Ланжеvена для спектральных амплитуд (5) имеет вид

$$\chi_\alpha^{-1}[\omega] \rho_i^\alpha(\omega) = R_i^\alpha(\omega) \quad (9)$$

Используя формулу (9), нетрудно получить другую часто используемую форму флюктуационно-диссипативной теоремы, а именно выражение для компонент спектрального разложения равновесных моментов координат $M_{ik}^0(s) = \langle \rho_i^\alpha(t) \rho_k^\alpha(t+s) \rangle_0$. Действительно, из формулы (9) имеем

$$M_{ik}^0(\omega) = \chi_\alpha[\omega] \chi_\alpha[-\omega] K(\omega) \delta_{ik} \quad (10)$$

Подставив в уравнение (10) выражение (7), находим

$$M_{ik}^0(\omega) = \frac{iT}{\omega} (\chi[-\omega] - \chi[\omega]) \delta_{ik} \quad (11)$$

С учетом конкретного выражения для $\chi[\omega]$ имеем

$$M_{ik}^0(\omega) = \frac{2T \operatorname{Re} B[\omega]}{(\mathcal{E}\lambda_\alpha - m\omega^2 - i\omega B[\omega])(\mathcal{E}\lambda_\alpha - m\omega^2 + i\omega B[-\omega])} \quad (12)$$

Рассмотрим теперь неравновесные моменты нормальных координат $M_{ik}(t, t') = \langle \rho_i^\alpha(t) \rho_k^\alpha(t') \rangle$. Из формулы (5) с точностью до членов первого порядка по градиенту скорости имеем

$$M_{ik}(t, t) = M_{ik}^0(0) + 2 \int_0^\infty \mu_\alpha(s) M_\alpha^0(s) \gamma_{ik}(t-s) ds \quad (13)$$

Входящие в уравнение (13) равновесные значения двухвременных моментов $M_{ik}^0(s) = M_\alpha^0(s) \delta_{ik}$ определяются формулами (11) или (12). Функция $\mu_\alpha(s)$ в силу принципа причинности равна нулю при $s < 0$ и определяется односторонним преобразованием Фурье вида

$$\mu_\alpha[\omega] = \frac{B[\omega]}{\mathcal{E}\lambda_\alpha - m\omega^2 - i\omega B[\omega]} \quad (14)$$

Результаты в виде формул (12) – (14) совпадают с ранее полученными в работе [1] не спектральным, а временным подходом к задаче. Недавно этот результат для частного случая сдвигового течения и $m \rightarrow 0$ был воспроизведен в работе Ронка [4].

Линейная вязкоупругость. Используем результаты предыдущего раздела для анализа линейной вязкоупругости линейных полимеров и их концентрированных растворов. Выражение для тензора напряжений системы может быть вычислено непосредственно по уравнениям движения отдельных макромолекул (1). Согласно работе [1], в нормальных координатах тензор напряжений записывается в виде

$$\sigma_{ik} + p\delta_{ik} = 3nT \sum_{\alpha=1}^N \left(\xi_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) \quad (15)$$

Здесь введен безразмерный тензор моментов нормальных координат $\xi_{ik}^\alpha = \langle \rho_i^\alpha(t) \rho_k^\alpha(t) \rangle / \langle \rho^\alpha \rho^\alpha \rangle_0$, где $\langle \rho^\alpha \rho^\alpha \rangle_0 = 3T/\mathcal{E}\lambda_\alpha$, n – число макромолекул в единице объема.

Выражения (13) и (15) определяют тензор напряжений как линейный функционал тензора скоростей деформации $\gamma_{ik} = (v_{ik} + v_{ki})/2$

$$\sigma_{ik} + p\delta_{ik} = 2 \int_0^\infty \eta(s) \gamma_{ik}(t-s) ds \quad (16)$$

Функция памяти имеет вид

$$\eta(s) = n \sum_{\alpha=1}^N \Theta \lambda_{\alpha} \mu_{\alpha}(s) M_{\alpha}^0(s) \quad (17)$$

Исследуя прежде всего наиболее медленные релаксационные процессы в полимерах, выбираем в качестве модели окружения макромолекулы простейшую вязкоупругую жидкость с одним временем релаксации τ . При этом ядро трения частиц модельной цепочки имеет вид

$$B(t) = B \frac{\zeta}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (18)$$

Здесь ζ – постоянная, имеющая смысл коэффициента трения частицы в вязкой сегментальной жидкости. Безразмерный параметр B является мерой вязкоупругости окружения макромолекулы.

Из уравнения (14) с учетом формулы (18) находим функцию $\mu_{\alpha}(t)$, определяющую функцию памяти $\eta(t)$ согласно соотношению (17). В рассматриваемом случае инерцией бусинок можно пренебречь. При этом для $\mu_{\alpha}(t)$ получаем следующее выражение

$$\mu_{\alpha}(t) = \frac{B \tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} e^{-t/2\tau_{\alpha}} \quad (19)$$

Вычисление функции временной корреляции нормальных координат в равновесии $M_{\alpha}^0(s)$, также входящей в выражение для функции памяти, из формулы (12) в безынерционном приближении ($m \rightarrow 0$) требует определенной осторожности. В этом случае $M_{\alpha}^0(s)$ удобнее определять непосредственно из исходных уравнений движения (3), которые с учетом соотношения (18) имеют вид

$$m \frac{d^2}{dt^2} \rho_i^{\alpha} = - \int_{-\infty}^t \frac{\zeta B}{\tau} e^{-\frac{t-s}{\tau}} \dot{\rho}_i^{\alpha}(s) ds - \Theta \lambda_{\alpha} \rho_i^{\alpha} + R_i^{\alpha} \quad (20)$$

Из уравнения (20) при $m \rightarrow 0$ получаем следующее уравнение для $M_{\alpha}^0(t)$:

$$2\tau_{\alpha} \frac{d}{dt} M_{\alpha}^0(t) + M_{\alpha}^0(t) = 0, \quad t > 0$$

Интегрируя это уравнение при известном начальном условии $M_{\alpha}^0(0) = T / \Theta \lambda_{\alpha}$, получаем формулу, определяющую функцию временной корреляции

$$M_{\alpha}^0(t) = \frac{T}{\Theta \lambda_{\alpha}} e^{-t/2\tau_{\alpha}}, \quad t > 0$$

Учитывая четность функции $M_{\alpha}^0(t)$, записываем окончательную формулу

$$M_{\alpha}^0(t) = \frac{T}{\Theta \lambda_{\alpha}} e^{-\frac{|t|}{2\tau_{\alpha}}}, \quad (21)$$

справедливую при любых значениях t . Здесь введены обозначения для времен релаксации системы

$$\tau_{\alpha} = \tau/2 + B \tau_{\alpha}^R \quad (22)$$

Через $\tau_{\alpha}^R = \zeta/2\Theta \lambda_{\alpha}$ обозначены известные времена релаксации макромолекулы, движущейся в вязкой жидкости. Следовательно, для рассматриваемой модели микровязкоупругости

$$\eta(t) = nTB \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} e^{-t/\tau_{\alpha}} \quad (23)$$

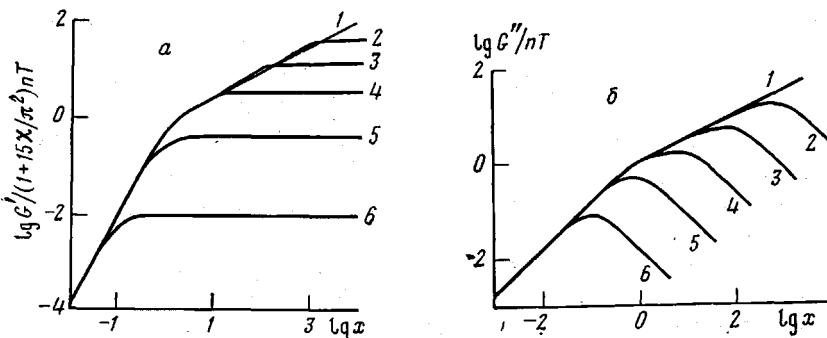


Рис. 1. Частотные зависимости модуля упругости (а) и модуля потерь (б) при значениях параметра $\chi=0$ (1), 10^{-3} (2), 10^{-2} (3), 10^{-1} (4), 1 (5), 10 (6)

Функция памяти (23) определяет динамический модуль системы вида

$$G(\omega) = nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_{\alpha}^{*}}{\tau_{\alpha}} \cdot \frac{-i\omega\tau_{\alpha}}{1-i\omega\tau_{\alpha}} \quad (24)$$

Введем безразмерный параметр χ

$$\chi = \tau / 2B\tau_i^R, \quad \tau_{\alpha}^{*} = B\tau_{\alpha}^R$$

Тогда из соотношения (24) для компонент безразмерного динамического модуля получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} \frac{G'(\omega)}{nT} &= \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{1+\chi\alpha^2} \cdot \frac{(x\bar{\tau}_{\alpha})^2}{1+(x\bar{\tau}_{\alpha})^2} \\ \frac{G''(\omega)}{nT} &= \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{1+\chi\alpha^2} \cdot \frac{x\bar{\tau}_{\alpha}}{1+(x\bar{\tau}_{\alpha})^2} \end{aligned} \quad (25)$$

Здесь $x = \omega\tau_i^*$ — безразмерная частота, а $\bar{\tau}_{\alpha}$ — безразмерные времена релаксации системы

$$\bar{\tau}_{\alpha} = \tau_{\alpha}/\tau_i^* = (1+\chi\alpha^2)/\alpha^2 \quad (26)$$

На рис. 1 представлены зависимости действительной G'/nT и мнимой G''/nT частей безразмерного динамического модуля (25) от безразмерной частоты x при различных значениях параметра χ . Анализируя полученные результаты, заключаем, что рассматриваемая простейшая модель вязкоупругости окружения макромолекул оказывается достаточной только для полимеров с небольшим $M/M_c \leq 5$. M_c — критическая ММ, соответствующая излому на зависимости вязкости от ММ. Это случай полимера, у которого набор больших времен релаксации соприкасается или частично перекрывает с набором малых (раузовских) времен релаксации.

При очень высоких ММ происходит разделение времен релаксации полимера на набор малых и больших времен релаксации, что соответствует появлению на частотной зависимости модуля упругости $G'(\omega)$ четко выраженного плато, а на частотной зависимости модуля потерь $G''(\omega)$ — максимума. В этом случае из формулы (25) при значении $\chi=1$, т. е. когда характерное время релаксации среды совпадает с характерным (максимальным) временем релаксации макромолекулы, получаем самосогласованное решение, по форме отвечающее зависимостям, найденным на опыте в области малых частот для линейных полимеров [11]. При этом, однако, значение модуля упругости на плато

$$G_p' = \frac{\pi^2}{6} nT$$

обратно пропорционально ММ, в то время как известно, что G_p' не зависит существенно от ММ [11]. Как выяснилось [2], это связано с необходимостью учета для этих полимеров наряду с вязкоупругостью окружения макромолекул крупномасштабных ограничений типа внутренней вязкости.

Нелинейная вязкоупругость. При описании нелинейных явлений в полимерах исходные уравнения динамики макромолекулы должны быть записаны с учетом инвариантности силы вязкоупрого сопротивления относительно системы отсчета. Движение макромолекулы, как линейной цепочки броуновских частиц, в сильном потоке вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации (18) описывается системой обобщенных уравнений Ланжевена вида [12]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} r_i^\alpha &= u_i^\alpha \\ m \frac{d}{dt} u_i^\alpha &= F_i^\alpha - \partial A_{\alpha\gamma} r_i^\gamma + \Phi_i^\alpha, \quad \alpha = [0, N] \\ \frac{DF_i^\alpha}{Dt} &= -\frac{1}{\tau} (F_i^\alpha - F_i^{0\alpha}) \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь $DF_i^\alpha/Dt = dF_i^\alpha/dt - \omega_{ie} F_e^\alpha$ — векторная яуманновская производная, исключающая зависимость изменения силы, действующей на сферическую частицу, от вращения элемента среды, содержащей частицу. $F_i^{0\alpha} = -\zeta B(u_i^\alpha - v_{ie} r_e^\alpha)$ — стоксовская сила сопротивления, действующая на сферу в потоке с градиентом скорости v_{ie} . В силу малости частиц эффектами, связанными с неоднородностью обтекания частиц, можно пренебречь. В линейном приближении по градиенту скорости яуманновская производная D/Dt сводится к обычной d/dt , и система уравнений (27) может быть представлена в интегральной форме (1) с ядром трения (18). В нормальных координатах уравнения движения (27) имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_i^\alpha &= \Psi_i^\alpha \\ m \frac{d}{dt} \Psi_i^\alpha &= \Gamma_i^\alpha - \partial \lambda_\alpha \rho_i^\alpha + R_i^\alpha \\ \tau \frac{D}{Dt} \Gamma_i^\alpha + \Gamma_i^\alpha &= -\zeta B(\Psi_i^\alpha - v_{ie} \rho_e^\alpha) \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь $\Gamma_i^\alpha = Q_{\alpha\gamma} F_i^\gamma$. Исключая Γ_i^α , представим уравнения (28) в эквивалентном виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_i^\alpha &= \Psi_i^\alpha, \quad \frac{d}{dt} \Psi_i^\alpha = \varphi_i^\alpha \\ m \frac{d}{dt} p_i^\alpha &= -\zeta B(\Psi_i^\alpha - v_{ie} \rho_e^\alpha) - \partial \lambda_\alpha q_i^\alpha + Q_{\alpha\gamma} \xi_i^\gamma \end{aligned} \quad (29)$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p_i^\alpha &= \varphi_i^\alpha + \tau \frac{D}{Dt} \varphi_i^\alpha \\ q_i^\alpha &= \rho_i^\alpha + \tau \frac{D}{Dt} \rho_i^\alpha, \quad \xi_i^\alpha = \Phi_i^\alpha + \tau \frac{D}{Dt} \Phi_i^\alpha \end{aligned}$$

Как следствие свойств преобразования $Q_{\alpha\gamma}$ и флюктуационно-диссиипативной теоремы имеем

$$Q_{\alpha\gamma} Q_{\beta\zeta} \langle \xi_i^\gamma(t) \xi_k^\beta(s) \rangle = 2T \zeta B \delta_{ik} \delta_{\alpha\zeta} \delta(t-s) \quad (30)$$

Соотношения (30) получены в предположении существования локального равновесия, когда каждый элемент неравновесной системы рассматривается находящимся в локально-равновесном состоянии. Гипотеза о локальном равновесии является основой всех существующих молекулярно-

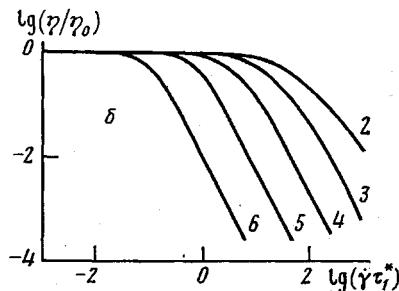
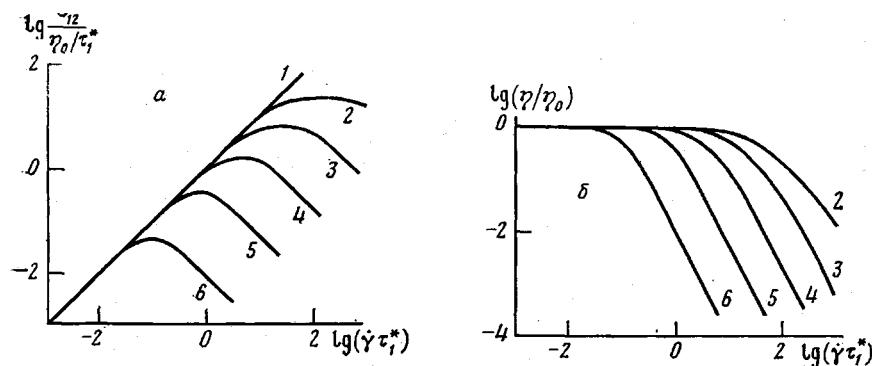
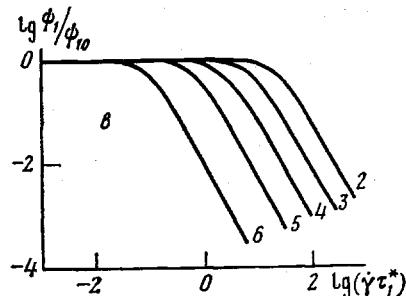


Рис. 2. Вискозиметрические функции: кривые течения (а), неильтюновская вязкость (б) и коэффициент первой разности нормальных напряжений (в). Обозначения кривых те же, что и на рис. 1



кинетических моделей полимерных жидкостей [13]. Эта гипотеза, очевидно, ограничивает область применимости развиваемой теории. Однако на основании работ по термодинамике необратимых процессов [14] и кинетических исследований [14–16] можно утверждать, что локальное равновесие существует и в системах, далеких от равновесия. В сильно неравновесных состояниях в уравнениях броуновской динамики необходимо учитывать влияние гидродинамического движения на интенсивности ланжевеновских сил.

Из уравнений (29) и (30) в безынерционном приближении ($m \rightarrow 0$) для компонент безразмерного тензора моментов нормальных координат получаем уравнение вида

$$\tau_\alpha \frac{D}{Dt} \xi_{ik}^\alpha - \tau_\alpha \cdot [\gamma_{ie} \xi_{ek}^\alpha + \gamma_{ke} \xi_{ei}^\alpha] = - \left(\xi_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) \quad (31)$$

Здесь $D\xi_{ik}^\alpha/Dt = d\xi_{ik}^\alpha/dt - \omega_{ie} \xi_{ek}^\alpha - \omega_{ke} \xi_{ei}^\alpha$ – яуманновская тензорная производная по времени. Исходя из выражения для тензора напряжений (15) и уравнения для статистических характеристик движения макромолекулы (31), получаем реологическое уравнение рассматриваемых полимерных систем

$$\sigma_{ik} + p\delta_{ik} = \sum_{\alpha=1}^N \sigma_{ik}^\alpha, \quad \tau_\alpha \frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^\alpha - \tau_\alpha \cdot (\gamma_{ie} \sigma_{ek}^\alpha + \gamma_{ke} \sigma_{ei}^\alpha) + \sigma_{ik}^\alpha = 2nT \tau_\alpha \cdot \gamma_{ik} \quad (32)$$

Для малых деформаций реологическое уравнение (32) сводится к уравнениям (16) и (23). Оно также приводит к следующим выражениям для вискозиметрических функций:

$$\eta = nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_2^*}{1 + \gamma^2 (\tau_\alpha^2 - \tau_\alpha^{**})}, \quad \Psi_1 = 2nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_\alpha \cdot \tau_\alpha}{1 + \gamma^2 (\tau_\alpha^2 - \tau_\alpha^{**})}, \quad \Psi_2 = -nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_\alpha \cdot (\tau_\alpha - \tau_\alpha^*)}{1 + \gamma^2 (\tau_\alpha^2 - \tau_\alpha^{**})} \quad (33)$$

На рис. 2 представлены зависимости безразмерной вязкости $\eta/\eta_0 = \Psi_2/\Psi_0$, напряжения сдвига $\sigma_{12}\tau_1^*/\eta_0$ и коэффициента первой разности нормальных напряжений Ψ_1/Ψ_0 от безразмерной скорости сдвига $\dot{\gamma}\tau_1^*$. Вязкость $\eta(\dot{\gamma})$ убывает с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Первая разность нормальных напряжений $\sigma_{11}-\sigma_{22}$ положительна, а ее коэффициент $\Psi_1(\dot{\gamma})$ уменьшается с увеличением скорости сдвига. Отрицательная вторая разность нормальных напряжений $\sigma_{22}-\sigma_{33}$ по модулю меньше первой, а ее коэффициент $\Psi_2(\dot{\gamma})$ уменьшается с ростом скорости сдвига.

Один из главных вопросов самосогласованной кинетической теории вязкоупругости концентрированных растворов и расплавов полимеров — учет движения полимерных цепей, окружающих заданную цепь. В разрабатываемой теории микровязкоупругости вместо макромолекул окружения вводится релаксирующая среда. Это позволяет связать движение макромолекулы и окружающей среды [1, 2]. В настоящей работе получено инвариантное реологическое уравнение состояния (32), исходя из концепции микровязкоупругости в ее простейшем варианте.

Для описания нелинейного реологического поведения расплавов полимеров при больших деформациях необходим также учет анизотропии подвижности бусинок, связанной с несферической формой элементов макромолекулы и их ориентацией. Учет этого обстоятельства приводит к нелинейным уравнениям динамики макромолекулы и нелинейным реологическим уравнениям состояния [18]. Существует другой подход к рассматриваемой проблеме, существенной чертой которого является постулирование пассивности окружения. Он основан на рептационном механизме движения макромолекулы по Де Жену. Из этой модели вытекает зависимость коэффициента самодиффузии от ММ в форме $D \sim M^{-2}$. Распространение модели рептаций в нелинейную область, выполненное Дои и Эдвардсом, не оправдало ожиданий, поскольку теория не описывает правильно даже простейшие вискозиметрические функции [18].

ЛИТЕРАТУРА

1. Покровский В. Н., Волков В. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 255.
2. Покровский В. Н., Волков В. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2700.
3. Volkov V. S. Internat. J. Polymer. Mater., 1982, v. 9, № 2, p. 115.
4. Ronca G. J. Chem. Phys., 1983, v. 79, № 2, p. 1031.
5. Карагин В. А., Слонимский Г. Л. Докл. АН СССР, 1948, т. 62, № 2, с. 239.
6. Rouse P. E. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 7, p. 1272.
7. Lai R. Y. S. Int. J. Engng Sci., 1974, v. 12, № 7, p. 645.
8. Callen H. B., Welton T. A. Phys. Rev., 1951, v. 83, № 1, p. 34.
9. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1957.
10. Kubo R. Rept. Progr. Phys., 1966, v. 29, № 1, p. 255.
11. Onogi S., Masuda T., Kitagawa K. Macromolecules, 1970, v. 3, № 2, p. 109.
12. Волков В. С., Виноградов Г. В. В кн.: Прикладная механика и реофизика. Минск: Ин-т тепломассообмена АН БССР, 1983.
13. Bird R. B., Hassager O., Armstrong R. C., Curtiss C. C. Dynamics of Polymeric Liquids. Kinetic Theory. N. Y.: Wiley, v. 1, 1977.
14. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.
15. Meixner J. Ann. Phys., 1941, v. 39, № 2, p. 333.
16. Prigogine I. Physica, 1949, v. 15, № 2, p. 272.
17. Reik H. G. Z. Phys., 1957, v. 148, № 1, p. 156.
18. Volkov V. S., Vinogradov G. V. Rheol. Acta, 1984, v. 23, № 3, p. 231.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
22.V.1984

MICROVISCOELASTICITY IN THE THEORY OF VISAOCALASTICITY OF LINEAR POLYMERS

Volkov V. S., Pokrovskii V. N., Vinogradov G. V.

Summary

The Brownian dynamics of a macromolecule in any viscoelastic liquid is described using the fluctuation-dissipative theorem in the Landau-Lifshits form. The possibility of simulation of the environment of macromolecules in concentrated solutions and melts by the Maxwell liquid has been studied. Basing on this model the nonlinear viscoelasticity of polymers is discussed.