

Раздел 3

Физико-математическое образование

Кондратьева Ольга Александровна, студентка магистратуры 2 курса института физико-математического образования, аспирант 1 курса обучения АлтГТУ

Алтайский государственный педагогический университет

Черпакова Надежда Анатольевна, аспирант 1 курса обучения

Алтайский государственный технический университет

г. Барнаул

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ЭФФЕКТОВ В РЕОЛОГИИ ТЕКУЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД

В настоящее время все более актуальным становится вопрос оптимизации технологических процессов производства и переработки полимеров. Решение этого вопроса невозможно без математического моделирования поведения полимеров в различных условиях. Задача построения математической модели значительно усложняется при рассмотрении течений растворов и расплавов полимеров, поскольку имеют место нелинейные эффекты, которые обнаруживаются при экспериментальных исследованиях различных полимерных жидкостей. Для описания данного поведения были предложены различные модели, примерами которых являются модифицированная модель Прокунина-Леонова [1], «rot-rot» модель [2] и ее модификации [3]. Данные модели основаны на представлении о динамике макромолекулы, которую можно описать единственным релаксационным уравнением. Вместе с тем изучение динамики полимерных жидкостей требует учета множественности релаксационных процессов. Многомодовый характер динамики текучих полимерных сред в первую очередь связан с цепным характером строения полимерных молекул. Получаемые при этом зависимости величины времен релаксации от номера моды носят затухающий, обратно пропорциональный квадрату номера моды, или «рауэзовский» характер. С увеличением концентрации полимера в среде в макромолекуле возникают зацепления или «длинномасштабные» взаимодействия между ее частями. Это приводит к появлению дополнительных слагаемых в тензоре напряжений полимерной системы или к учету новых релаксационных процессов со «сверхмедленными» временами релаксации.

Динамика концентрированных полимерных систем должна быть описана с помощью достаточно надежной реологической модели, полученной с использованием мезоскопического подхода. В работе используется модифицированная реологическая модель Виноградова – Покровского [4].

Данная модель отличается учетом тензорного характера коэффициента трения бусинок, который определен наведенной анизотропией сдвигового потока. Обобщение этой модели на многомодовый случай имеет вид: [8]

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\sum_{\alpha=1}^n \frac{\eta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ik}^{\alpha} \quad (1)$$
$$\frac{d}{dt} a_{ik}^{\alpha} - v_{ij} a_{jk}^{\alpha} + \frac{1 + (\kappa_{\alpha} - \beta_{\alpha}) a_{ij}^{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{jk}^{\alpha} = \frac{2}{3} \gamma_{ik} - \frac{3\beta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ij}^{\alpha} a_{jk}^{\alpha}$$

Здесь p - гидростатическое давление; σ_{ik} - тензор напряжений полимерной системы; v_{ik} - тензор градиентов скорости; $\gamma_{ik} = (v_{ik} + v_{ki})/2$ - симметризованный тензор градиентов скорости; α - порядковый номер моды; n - количество учитываемых релаксационных мод или процессов; a_{ik}^{α} - безразмерный тензор дополнительных напряжений, соответствующих

вкладу с номером α ; η_α - коэффициент сдвиговой вязкости моды с номером α ; τ_α - время релаксации моды с номером α ; $\kappa_\alpha = \kappa_\alpha(a_{jj}^\alpha)$ и $\beta_\alpha = \beta_\alpha(a_{jj}^\alpha)$ - параметры наведенной анизотропии, определяемые выражениями

$$\beta_\alpha(a_{jj}^\alpha) = \frac{f_\alpha + p_\alpha a_{jj}^\alpha}{1 + p_\alpha a_{jj}^\alpha} \quad \kappa_\alpha(x) = 1,2\beta_\alpha(x) \quad (2)$$

Необходимость учета зависимости значений параметров наведенной анизотропии, от номера моды подтвердилось при сравнении результатов работы с выражениями (2) и экспериментальными данными.

Нужно рассматривать каждую моду в отдельности, в связи с тем, что влияние параметров наведенной анизотропии для каждой конкретной моды неодинаково, это отражено при записи выражений (2). Таким образом, система уравнений (1,2) определена с точностью до параметров: η_α , τ_α , f_α , p_α , q_α , которые подлежат определению из экспериментов. Число этих параметров достаточно велико, особенно при большом числе мод.

Для начала рассмотрим, как определяются параметры η_α , τ_α . Это размерные параметры: η_α имеет размерность вязкости, τ_α , - размерность времени. Для того, чтобы подобрать значения параметров анизотропии, были изучены вклады каждой из мод и значения параметров f_α и p_α определялись на каждом из участков зависимости стационарной вязкости при одноосном растяжении. При этом было получено, что как f_α , так и p_α являются немонотонными функциями номера моды α . Сначала эти параметры возрастают с ростом α , а затем начинают убывать. При этом их максимумы приходятся на середину интервала изменения $\alpha=5$. Поэтому здесь для этих параметров будем использовать выражения:

$$f_\alpha = \frac{B}{1 + (\alpha - \alpha_0)^2}, \quad p_\alpha = \frac{P}{1 + (\alpha - \alpha_0)^2} \quad (3)$$

Так же рассмотрим влияние параметров B и P на вид зависимости стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига. Расчеты стационарных и нестационарных вискозиметрических функций при простом сдвиге и одноосном растяжении по модели (1,2,3) выполняются аналогично методам, изложенным для одномодовой модели[4]. Поэтому приведем только окончательные результаты.

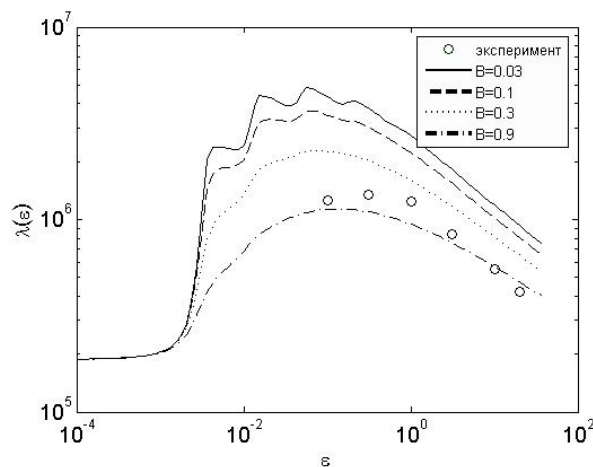


Рисунок 1. Влияние параметра B на зависимость стационарной вязкости при растяжении от скорости растяжения (при $P=0,001$)

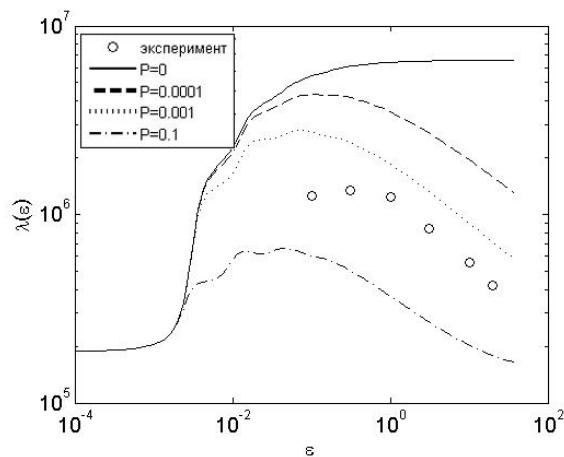


Рисунок 2. Влияние параметра P на зависимость стационарной вязкости при растяжении от скорости растяжения (при $B=0,2$)

Из рисунков 1 и 2 можно сделать вывод, что с увеличением параметра В величина максимума на этой зависимости уменьшается. При $P=0$ немонотонный характер зависимости изменяется на монотонный. Таким образом, можно сделать вывод, что подбором параметров В и Р можно достаточно точно описать зависимость стационарной вязкости от скорости растяжения.

Рассмотрим, возможность описания нестационарных эффектов при простом сдвиге и одноосном растяжении, с помощью значений параметров модели Р и В, найденных для стационарной вязкости при растяжении. При этом важно не только рассчитать теоретические зависимости, но и сравнить их с экспериментальными данными. Для этого обратимся к работе [6], где была исследована реология двух расплавов сильно разветвленного полиэтилена низкой плотности, который используется для получения пленок - (LDPE Bralen RB0323, Slovnaft, Словакия и LDPE Escorene LD165BW1, Exxon, США. Эксперименты проводились при температуре 200°C. В работе [6] различными способами измерялись модуль упругости и модуль потерь (G' и G''), 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 целевой 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 [6].

На рисунке 3 построены градиентные зависимости вязкостей при сдвиге и растяжении. Из рисунка видно, что модель (1) с достаточной точностью описывает аномалию сдвиговой вязкости и немонотонную зависимость вязкости при растяжении, поскольку графики этих вязкостей проходят через экспериментальные точки либо близко к ним. При этом видно, что для модели (1) выполняется правило Кокса-Мерца(Cox-Merz) [5].

На рисунках 4 и 5 приведены нестационарные зависимости установления вязкости и коэффициента первой разности нормальных напряжений при простом сдвиге. Из рисунков видно, что при малых скоростях сдвига наблюдается монотонный выход измеряемых значений на стационар, а при больших скоростях сдвига измеряемые зависимости проходят через максимум.

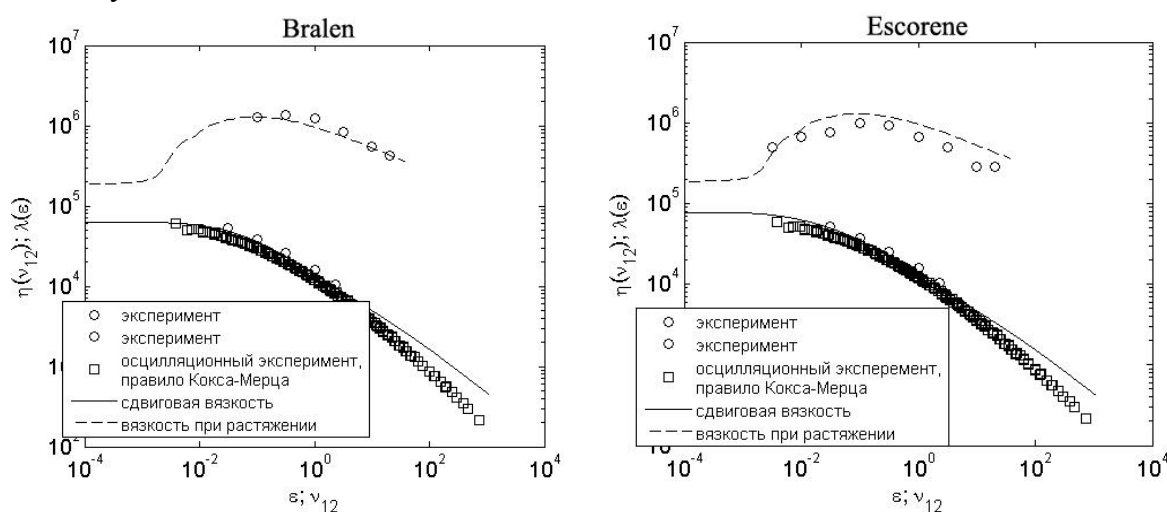


Рисунок 3. Сравнение градиентных зависимостей стационарных вязкостей при растяжении и простом сдвиге с экспериментальными данными [6].

На рисунке 6 приведены нестационарные зависимости установления вязкости при одноосном растяжении. Расчетные зависимости демонстрируют монотонный выход вязкости на стационарные значения, причем эти значения прямо пропорциональны скорости

растяжения. Модель (1) достаточно точно 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 (1), то при больших временах поведение модели и экспериментального образца существенно различаются. Отметим, что этот недостаток присутствует и у других реологических моделей [6].

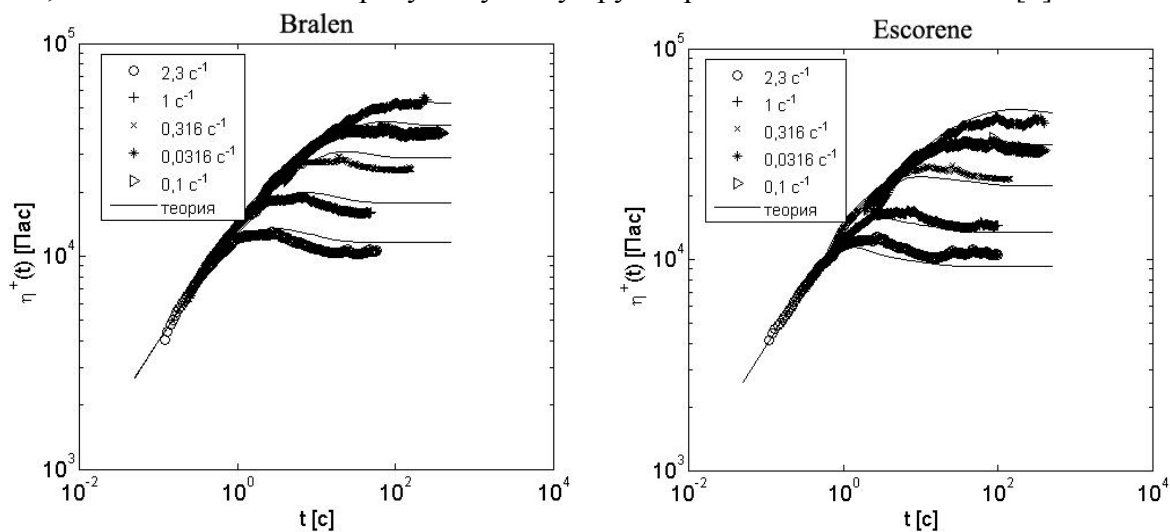


Рисунок 4. Сравнение временных зависимостей установления сдвиговой вязкости с экспериментальными данными [6].

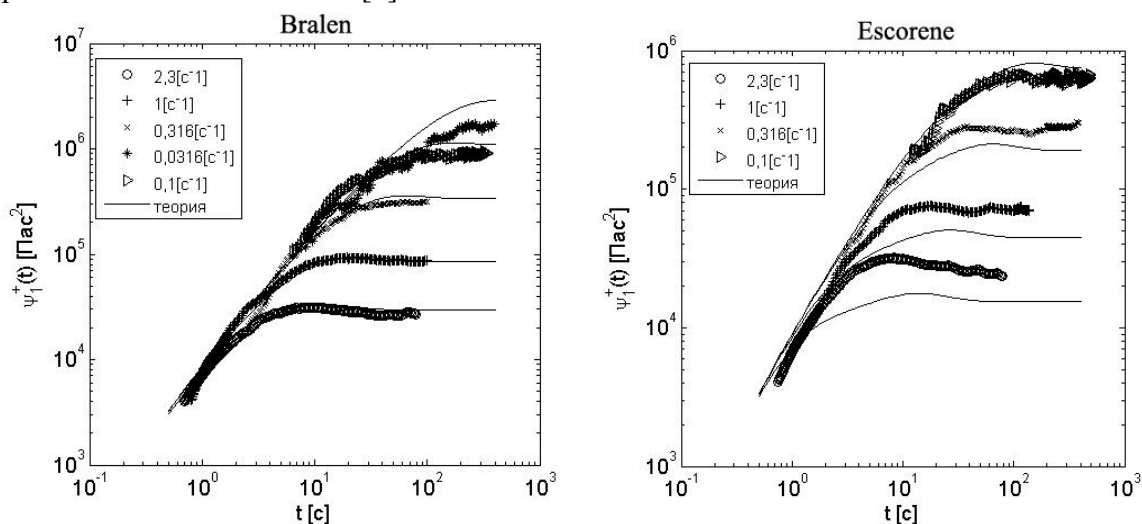


Рисунок 5. Сравнение временных зависимостей установления коэффициента первой разности нормальных напряжений [6].

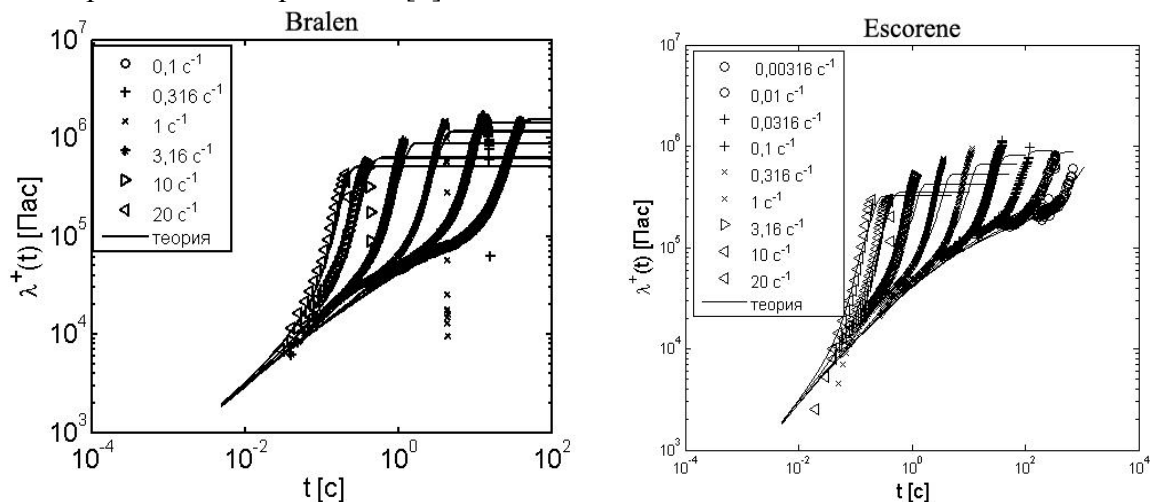


Рисунок 6. Сравнение временных зависимостей установления вязкости при одноосном растяжении с экспериментальными данными [6].

Заметим, что расчеты выполнялись при следующих значениях параметров модели, которые для образца Escorene равны следующим значениям: $B=0,5$; $P=0,002$; $\alpha_0=6,5$, а для образца Bralen: $B=0,65$; $P=0,002$; $\alpha_0=5$. Таким образом, вместо процедуры подбора используемой в [7] определения параметров реологической модели здесь предложена более надежная процедура, основанная на выражениях (3).

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

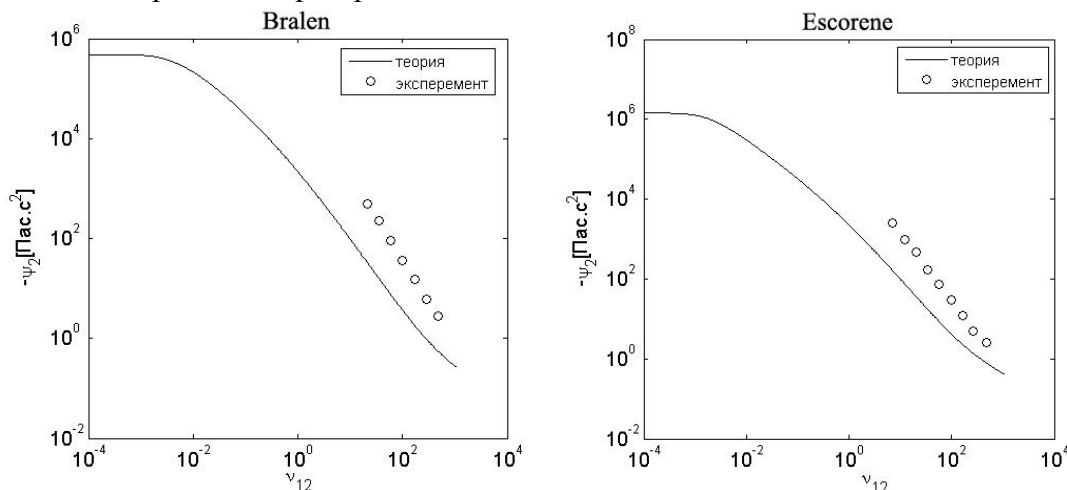


Рисунок 7. Сравнение зависимости коэффициента второй разности нормальных напряжений с экспериментальными данными для двух образцов

На рисунке 7 представлено сравнение зависимостей коэффициента второй разности нормальных напряжений с экспериментальными данными для двух исследуемых образцов. Из рисунка видно, что Ψ_2 является убывающей функцией скорости сдвига, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. При этом расхождение с экспериментальными данными не превышает расхождений полученных “pom-pom”[3] моделью и моделью Прокунина-Леонова[1], сравнение с которыми приведено в [5].

Таким образом, можно сделать вывод, что предложенный алгоритм определения параметров многомодовой реологической модели позволяет модели достаточно точно описывать стационарные и нестационарные зависимости вискозиметрических функций расплавов разветвленных полимеров.

При этом, не смотря на то, что предложенная многомодовая модель и получена как развитие теоретических представлений о динамике линейных полимерных цепей, она позволяет достаточно точно описывать стационарные и нестационарные зависимости вискозиметрических функций расплавов разветвленных полимеров. При этом следует ожидать, что эта модель окажется пригодной и для концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров. Также можно использовать эту модель и для моделирования более сложных течений текучих полимерных сред.

Библиографический список

1. Leonov A.I., Prokunin A.N, Nonlinear Phenomena in Flows of Viscoelastic Polymer Fluids, Chapman and Hall, New York, 1994. P.213.
2. Bishko G., McLeish T. C. B., Harlen O. G., Larson R. G. Theoretical Molecular Rheology of Branched Polymers in Simple and Complex Flows: The Pom-Pom Model// Physical Review Letters. 1997. V.79, No 12. P.2352-2355
3. Verbeeten W.M.H, Peters G.W.M., Baaijens F.P.T., Differential constitutive equations for polymer melts: the extended Pom–Pom model// J. Rheol. 2001.V.45, P.823.

4. Гусев А.С., Макарова М.А., Пышнограй Г.В. Мезоскопическое уравнение состояния полимерных сред и описание динамических характеристик на его основе // Инженерно-физический журнал. - 2005. - Т. 78, № 5. - С. 55-61.

5. Cox W.P., Merz E. H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities// Journal of Polymer Science. 1958. V.28, p.619.

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

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

Трегубова Ю. Б., старший преподаватель кафедры прикладной математики
Алтайский государственный технический университет
г. Барнаул

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ РАЗВЕТВЛЕННОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Структура полимерных жидкостей более сложна по сравнению со структурой твердых тел и низкомолекулярных жидкостей. При этом они совмещают в себе черты тех и других. Заметим также, что механическое поведение полимерных систем также сочетает упругость твердого тела и текучесть жидкости, его определяют как вязкоупругое [1]. Это свойство является одним из проявлений медленных релаксационных процессов, которые связывают, прежде всего, с релаксацией отдельной макромолекулы в системе [2, 3].

Работа посвящена формулировке и решению уравнений динамики разветвленной макромолекулы в рамках микроструктурного (статистического) подхода. Такой подход позволяет учитывать как молекулярное строение вещества, так и процессы межмолекулярного взаимодействия. Он был успешно применен при моделировании динамики линейных макромолекул [4, 5]

Всякая макромолекула может быть эффективно представлена как цепочка связанных броуновских частиц (так называемая модель гауссовых субцепей или шариков и пружинок [6]). При этом макромолекула разбивается на N субцепей длиной M/N каждая, а поведение макромолекулы описывается движением линейной цепочки из $N+1$ броуновских частиц, связанных между собой последовательно упругими силами.

Рассмотрим движение макромолекулы подробнее. Согласно второму закону динамики, ускорение частицы, прямо пропорционально силе, действующей на нее, и обратно пропорционально ее массе.

$$m \frac{d^2 r_i^\alpha}{dt^2} = F_i^\alpha, \quad (1)$$
$$\alpha = 0, 1, 2, \dots, N.$$

Динамика рассматриваемой макромолекулы может быть упрощена допущением, что соседние макромолекулы описываются как единообразная бесструктурная среда, и все важные взаимодействия могут быть превращены во внутримолекулярные взаимодействия, так что крупномасштабная стохастическая динамика единичной макромолекулы в такой системе может быть рассмотрена как динамика эффективной броуновской частицы.

Сила в правой части уравнения (1) представляет собой результат действия на частицу сил различной природы: диссипативные силы, силы упругости «пружин» между соседними частицами, случайная сила.

Пренебрегая взаимным гидродинамическим взаимодействием частиц в линейном по