

Для использования результатов экспериментальных данных в условиях реального производства необходимо их описание с помощью математических моделей. Описание экспериментальных фактов с помощью математических моделей позволяет дать физическое объяснение многих эффектов, происходящих при переработке полимеров, в том числе и вредных для производства изделий шинных производств. Математическое моделирование течения жидкостей основано на использовании дифференциальных уравнений движения и конститутивного реологического соотношения. Уравнения движения выводятся из физических законов сохранения массы, количества движения, момента количества движения и энергии и могут быть применены к любым материалам, находящимся в жидком или газообразном состоянии. Конститутивное реологическое соотношение определяет связь между напряжениями, возникающими в жидкости в результате течения, и скоростью деформации и зависит от природы материала, обладающего текучестью. Совместное использование уравнений движения и конститутивных соотношений позволяет моделировать течения жидкостей различной природы. Существует несколько причин, по которым используется молекулярный подход к построению конститутивных соотношений. Во-первых, реологические свойства полимерных жидкостей зависят от структуры молекулы, молекулярно-массового распределения, жесткости молекулярной цепочки. Во-вторых, взаимодействие между молекулами полимера и растворителя может оказывать значительное влияние на свойства раствора. В-третьих, в окрестности твердых границ движение макромолекул ограничивается, что приводит к росту напряжений и появлению эффекта скольжения. В данной работе приведено построение реологического конститутивного соотношения FENE-P, основанное на Броуновской динамике и используемое в [1] для математического описания экструзии вязкоупругих материалов. Построение реологического конститутивного соотношения, основанное на броуновской динамике В качестве полимерной жидкости рассматривается разбавленный раствор полимера, в котором макромолекулы полимера находятся в растворителе, подчиняющемся реологическому закону Ньютона. Одним из популярных упрощений реальной полимерной цепочки является механическая модель Рауза, состоящая из бусинок, свободно соединенных пружинками. Данная модель была разработана для достаточно разбавленных полимерных растворов. Это означает, что модель игнорирует взаимодействие между различными полимерными цепочками, при этом предсказывается возможность ориентации молекулы в пространстве. Основой модели Рауза является наличие последовательности свободно-сочлененных бусинок, соединенных между собой пружинками. Если отклонения бусинок от равновесного положения малы, то можно считать, что растяжение пружинки пропорционально действующим силам, то есть удовлетворяет закону Гука. Следующим упрощением механической модели полимерной

макромолекулы является модель, состоящая из двух бусинок, соединенных гибкой пружинкой. Такая модель носит специальное название – гибкая гантель (рис.1). Рис.1. Схема гибкой гантели. Рассмотрим движение гибкой гантели в потоке растворителя. Согласно основному дифференциальному уравнению движения частицы под действием внешних сил можно записать: (1) С учетом формулы Стокса для медленного обтекания частицы сферической формы выражение (1) можно переписать в виде: (2) , (3) где: сила упругости пружинки, соединяющей бусинки; - сила трения Стокса, действующая на бусинки гибкой гантели и возникающая вследствие обтекания молекулы вязким растворителем; - коэффициент трения; - радиус бусинки; случайная сила, возникающая в результате теплового (броуновского) движения молекул растворителя и их столкновений с бусинками гибкой гантели. В среднем, вследствие своей случайности, эта сила равна нулю. Считая, что инерционными эффектами, свойственные массе бусинок, можно пренебречь, и, пренебрегая ускорениями движения бусинки, можно получить следующее выражение для дифференциального уравнения движения бусинки: . (4) В дальнейшем воспользуемся следующими гипотезами: 1) полимерная жидкость состоит из вязкого растворителя и растворенного в нем полимера; 2) раствор является разбавленным. Это означает, что взаимодействием макромолекул полимера в растворе можно пренебречь; 3) полимерные молекулы представляются в виде гибких гантелей, то есть в виде двух бусинок, соединенных пружинкой; 4) ориентация макромолекулы и ее растяжение, то есть конфигурация молекулы, полностью описывается вектором , соединяющим концы гибкой гантели, где векторы \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 являются радиус-векторами, определяющими положение бусинок гантели; 5) в масштабе длины гантели течение является однородным; 6) вследствие многочисленных столкновений с молекулами растворителя вектор конфигурации также является случайным вектором и подчиняется функции распределения . Уравнение для эволюции функции распределения конфигурации макромолекул получается путем комбинирования уравнений движения бусинок (4) с уравнением непрерывности функции распределения конфигурации макромолекул : . (5) Уравнение (5) является полным аналогом уравнения сплошности в случае использования гипотезы сплошности текучей среды. Силы взаимодействия между бусинками гантели равны по величине, противоположны по направлению и лежат на одной прямой, т.е. . Исходя из определения функции , вероятность того, что вектор , определяющий ориентацию и растяжение гантели, находится в интервале , определяется величиной . Функция является функцией плотности вероятности того, что вектор , определяющий ориентацию и растяжение гантели, находится в интервале . Поскольку броуновские силы являются случайными величинами, то, в соответствии с определением энтропии и свободной энергии , можно записать: , (6) где абсолютная температура; константа Больцмана; . Формула (6) получена

из условия, что сила имеет чисто энтропийную природу, а работа этой силы на перемещении равна и расходуется на изменение свободной энергии, то есть $\delta W = \delta F$. Из последней формулы и получается связь между броуновской силой и функцией (6). С учетом (6) запишем дифференциальные уравнения движения (4) для каждой бусинки в отдельности: Вычитая второе уравнение из первого, получим: (7) или (8) где: \mathbf{F}_i ; \mathbf{F}_j . Подставляя преобразованное дифференциальное уравнение движения бусинок (8) в уравнение непрерывности функции распределения конфигурации макромолекул (5), получим дифференциальное уравнение, похожее по форме на уравнение диффузии величины с конвективным слагаемым $\mathbf{v} \cdot \nabla$, известное в научной литературе как уравнение Фоккера-Планка: (9) В этом уравнении второе слагаемое определяет влияние гидродинамических взаимодействий. Третье слагаемое показывает влияние сил, возникающих под действием броуновского движения. Четвертое слагаемое демонстрирует взаимодействие между бусинками в модели, образующееся за счет силы упругости пружинки. Умножая уравнение Фоккера-Планка (9) на величину \mathbf{r} и проводя процедуру осреднения по ансамблю (по всем вероятным значениям вектора \mathbf{r}), получим следующее уравнение: (10), (11) где: \mathbf{v} - верхняя конвективная производная, удовлетворяющая принципу материальной объективности; оператор означает осреднение по всем вероятным значениям согласно заданному закону распределения. В дальнейшем воспользуемся выражением Крамерса для связи компонент тензора напряжений с компонентами тензора \mathbf{r} : $\sigma_{ij} = \eta \delta_{ij} + \zeta r_{ij}$, (12) где первое слагаемое является шаровым тензором и определяет вклад гидростатического давления в общее напряжение; второе слагаемое определяет вклад вязкого трения в растворителе и связан с ньютоновским реологическим конститутивным соотношением; третье слагаемое определяет вклад упругости пружинок в суммарное напряжение. Проанализируем подробнее третье слагаемое в правой части уравнения (12). Рассмотрим единичный куб, имеющий грань, ориентация которой определяется направлением вектора нормали \mathbf{n} . Известно, что число пружинок, имеющих вектор конформации в интервале от \mathbf{r} до $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, равно $\rho d\mathbf{r}$, где распределение вероятности уже не является равновесным распределением вероятности. Вектор конформации выделенной пружинки, проходящей через выделенную грань куба, определяется ненулевым скалярным произведением вектора нормали на вектор \mathbf{r} , то есть равен скалярному произведению векторов $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}$. Таким образом, величина $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}$ является усредненным числом пружинок, имеющих размеры вектора конформации в интервале от \mathbf{r} до $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ и пересекающих воображаемую выделенную грань. Сила, возникающая в результате суммарного действия гипотетических пружинок величиной \mathbf{f} на грани поверхности куба, равна $\mathbf{f} \cdot \mathbf{n}$, где сила соответствует силе упругости изолированной пружинки. Суммируя по всем возможным длинам вектора конформации \mathbf{r} , получим результирующую силу упругости: С другой стороны, суммарная сила связана с напряжением \mathbf{T} , действующим на единичной грани

выделенного куба, ориентированной в соответствии с направлением вектора нормали. Эта связь, в соответствии с определением тензора напряжений, определяется соотношением: Сравнивая две последние формулы, получим: полимерная часть тензора напряжений определяется по формуле, что соответствует последнему слагаемому в правой части уравнения (12). Нетрудно показать, что уравнение Крамерса (12) может, с учетом (11), быть переписано в форме Гизекуса: (13) Действительно, выделяя величину из уравнения (11), получим: . Подставляя полученную формулу в выражение Крамерса, получим: Отсюда легко получается выражение для тензора напряжений в форме Гизекуса (13). Теперь, в соответствии с формулой Крамерса (12), конкретный вид компонент тензора напряжений зависит только от задания конкретного вида силы упругости пружинки. Рассмотрим несколько подробнее некоторые виды задания силы упругости пружинки, соединяющих бусинки в механическом представлении полимерной макромолекулы. Закон Гука. Закон Гука определяется в соответствии с формулой: (14) Подставляя (8.14) в выражение Крамерса (8.12), получим: (15) Или с учетом (11), (13) и того факта, что: , (16) где τ -характерное время релаксации: . Величина называется временем ретардации и связывает характеристическое время релаксации и вязкость полимерной жидкости. Общая вязкость раствора складывается из двух компонентов . Уравнение (16) называется реологическим конститутивным соотношением Олдройда-Б. Конститутивное реологическое соотношение Олдройда-Б предсказывает следующие характеристики полимерных жидкостей: вязкость полимерной жидкости не обладает свойством аномалии вязкости, то есть является постоянной сдвиговой вязкостью; первая разность нормальных напряжений зависит от сдвиговой скорости в квадрате, а вторая разность нормальных напряжений равна нулю: , (17) что соответствует экспериментальным наблюдениям. Продольная вязкость определяется следующим видом: . (18) Из формулы (18) следует, что при скорости продольного деформирования, приближающейся к величине, равной, первое слагаемое стремится к бесконечности. Дальнейший рост скорости лишает смысла понятие продольной вязкости. Конститутивное реологическое соотношение FENE-P Рассмотрим закон взаимодействия между бусинками, соединенными пружинкой, механической модели макромолекулы полимера виде закона Уорнера: . Этот закон обладает следующими свойствами: а) при малых деформациях пружинки зависимость между силой и растяжением остается практически линейной, то есть близкой к закону Гука; в) дальнейшее увеличение деформации пружинки приводит к увеличению ее жесткости; с) пружинка не может растягиваться на величину более чем на величину . Подстановка закона Уорнера в эволюционное уравнение (11) и в уравнение Крамерса (12) приводит к следующим выражениям: (19) (20) Для исключения осредненных величин, содержащих величину, можно воспользоваться

процедурой Петерлина [2], заключающейся в том, что принимается следующее замыкающее соотношение: (21) Полученное выражение приводит к выражению для полимерной части тензора напряжений в виде . (22) В отсутствии движения , поэтому формула (22) в равновесном случае вырождается в формулу . (23) Формула (23) представляет собой равенство двух тензорных величин. Следовательно, равны и инварианты этих тензорных величин. Взяв операцию от обеих частей (23), можно получить: . (24) Формула (24) может быть переписана в следующем виде: , (25) где . В этом случае формула (25) может быть переписана в виде: , (26) откуда следует, что равновесная длина гибкой гантели вследствие ее растяжения равна . (27) Введем новую тензорную величину в виде: (28) или . (29) Взяв еще раз операцию от обеих частей уравнения (29), получим: . (30) Теперь из уравнения (19) с учетом (30) следует, что уравнение эволюции тензора конфигурации с учетом закона Уорнера запишется в виде: (31) или в краткой записи: , (32) где ; ; . Выражение (22) для полимерной части тензора напряжений с учетом (28) может быть записано в виде: , (33) где - относительная энергия; - кинетическая энергия броуновского движения молекул; - число гибких гантелей в единице объема или числовая плотность гантелей. Введем новую тензорную величину - тензор конфигурации: , (34) где: - характерная равновесная длина гантели, определяемая из формулы (27). Тогда уравнения (32) и (33) могут быть переписаны относительно тензора конфигурации в виде уравнения эволюции тензора : (35) и уравнения, связывающего напряжение полимерной части раствора с тензором конфигурации: , (36) где - масштаб растяжения гантели; - время релаксации; - полимерная добавка к общей вязкости; кинетическая энергия броуновского движения выделенной молекулы. Выражения (32), (33) или в другой записи (35), (36) определяют реологическое конститутивное соотношение, известное в научной литературе как модель . Полученное реологическое соотношение обладает следующими свойствами: жидкость обладает аномалией вязкости. С ростом вязкость уменьшается (псевдопластичность), а при больших скоростях сдвига пропорциональна ; первая разность нормальных напряжений пропорциональна величине ; вторая разность нормальных напряжений равна нулю; в продольных течениях (в течениях, происходящих под действием нормальных напряжений) продольная вязкость увеличивается с ростом величины и достигает плато при больших значениях . Заключение Рассмотрено построение сложного реологического соотношения , которое можно использовать для адекватного математического описания переработки реологически сложных сред.