

УДК 532.517.2

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Б.А. Снигерев
snigerev@mail.knc.ru

Предложен обзор современного состояния результатов исследований в области реологии полимерных жидкостей - растворов и расплавов полимеров. Рассмотрены принципы построения реологических уравнений состояния в рамках механики сплошных сред и установления соответствия между реологическим и молекулярным строением полимеров на основе анализа микроструктурных моделей.

Базовые представления реологии как самостоятельной ветви науки о материалах возникли еще в XIX веке. Концепция релаксации, ползучести и «вязкости» твердых тел обсуждалась в работах [1,2], нелинейные явления наблюдались при растяжении волокон и релаксации в [3,4]. В первой половине XX века были описаны основные явления, относящиеся уже непосредственно к реологии полимеров: высокоэластичность и вязкоупругость полимеров [5,6], большие упругие деформации резин [7], высокоэластичность полимерных растворов [8], неньютоновские эффекты при течении [9-12], была развита теория больших деформаций [13-16]. Но еще в первой монографии [17], посвященной в сущности, растворам полимеров, реология полимеров пока не выделялась из коллоидной химии и особенности реологического поведения растворов полимеров трактовалось как проявление коллоидных свойств веществ. Лишь после окончания второй мировой войны, когда началось бурное развитие промышленности полимерных материалов, реология полимеров выделилась как самостоятельная, важная как в теоретическом, так и практическом отношении область знаний. На протяжении второй половины XX века именно реология полимеров заняла доминирующее положение среди реологии других материалов [18].

При этом отчетливо сформировались следующие основные направления исследований, хотя и взаимосвязанные между собой, но имеющие свои методы и приложения:

- теоретическая реология как область механики сплошных сред с глубоким изучением принципов деформации материалов («реологически сложных сред») при наложении больших обратимых деформаций на необратимые деформации при течении полимерных жидкостей;

- микрореология, примыкающая к статистической физике и основанная на анализе поведения механических моделей полимеров различного строения;

- реология как часть физической химии, основной задачей которой было установление взаимосвязи между молекулярным составом и реологическими свойствами полимерных материалов, включая описание реологических свойств многокомпонентных материалов разного состава и структуры, существующей в материале или возникающей вследствие деформирования;

- прикладная реология, основная задача которой состоит, с одной стороны, в решении инженерных задач, связанных с оценкой поведения реологически сложных материалов при различных геометрических схемах деформирования (или течения), а с другой, со стандартизацией материалов, основываясь на характеристиках их реологических свойств.

Термин «реология» в расширенном понимании относится ко всем материалам, поведение которых при деформации не подчиняется линейным законам Гука или Ньютона, а методы реологии применимы к самым разнообразным средам. Но в данной работе этот термин будет употребляться применительно к более ограниченному кругу полимерных материалов, основным признаком которых является способность к течению. Для описания движения текучих сред используются уравнения Навье-Стокса

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = \nabla \sigma, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2)$$

Здесь ρ - плотность, \mathbf{v} - скорость жидкости. Тензор напряжений σ представим в виде

$$\boldsymbol{\sigma} = -P\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}, \quad (3)$$

где P - изотропное давление, \mathbf{I} - единичный тензор, $\boldsymbol{\tau}$ - девиаторный тензор избыточных напряжений. Реологическое уравнение, устанавливающее соответствие между тензором напряжений и тензором скоростей деформаций \mathbf{D} в виде $\boldsymbol{\tau} = 2\mu\mathbf{D}$, $\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T)$ определяет ньютоновскую жидкость.

Реологическое уравнение состояния среды связывает тензор напряжений в жидкости с кинематическими характеристиками течения и, в конечном счете, с полем скоростей. В настоящее время литература по феноменологическим и микроскопическим (молекулярно - кинетическим) теориям довольно обширна [19-40]. В реологических соотношениях для несжимаемой жидкости, где напряжения определяются скоростью деформации с точностью до аддитивного изотропного давления, содержатся только тензор избыточных напряжений $\boldsymbol{\tau}$ (или экстра напряжений).

1. Реология как область механики сплошных сред

Фундаментальные исследования многих авторов [41-52] показали общие способы построения уравнений состояния реологически сложных сред, т.е. материалов, при деформации которых имеет место наложение необратимого течения и больших упругих деформаций. В этих работах, как и в ряде дальнейших исследований, были установлены общие принципы построения реологических уравнений состояния и ограничения, которые необходимо учитывать при их формулировке. Результаты этих исследований, при всей их принципиальной важности, оставляли однако, огромную свободу в выборе уравнений.

Предположим, что напряжение в некоторой точке в данный момент полностью определяется скоростью деформации в той же точке и в тот же момент, но нет никаких ограничений, связанных с линейностью. Реологическое уравнение, устанавливающее соответствие между тензором напряжений и тензором скоростей деформаций $\boldsymbol{\tau} = g(\mathbf{D})$ определяет чисто вязкую неньютоновскую жидкость. Реологические соотношения не предполагают линейную зависимость тензора напряжения от градиента скорости, исходя из

этого, в [53-55] предложены различные модели нелинейно-вязких жидкостей, уравнение состояния которых определяется соотношением

$$\boldsymbol{\tau} = \varphi_1(I_{\mathbf{D}}, II_{\mathbf{D}}, III_{\mathbf{D}})\mathbf{D} + \varphi_2(I_{\mathbf{D}}, II_{\mathbf{D}}, III_{\mathbf{D}})\mathbf{D}^2, \quad (4)$$

где функция φ_1 соответствует кажущейся вязкости жидкости, функция φ_2 названа поперечной вязкостью, $I_{\mathbf{D}}, II_{\mathbf{D}}, III_{\mathbf{D}}$ - три главных инварианта тензора скоростей деформации, определяемые следующим образом [56]

$$I_{\mathbf{D}} = D_{ii} = tr(\mathbf{D}), \quad II_{\mathbf{D}} = \frac{1}{2}(D_{ii} D_{jj} - D_{ij} D_{ji}), \quad III_{\mathbf{D}} = |D_{ij}| = det(\mathbf{D}). \quad (5)$$

Здесь tr - след тензора, det - детерминант тензора. Среды, реологическое уравнение состояния которых определяется (4), называются жидкостями Рейнера-Ривлина. Ньютоновская несжимаемая жидкость является частным случаем среды Рейнера - Ривлина, для нее $\varphi_1 = 2\mu = const$, $\varphi_2 = 0$, $I_{\mathbf{D}} = 0$. Другим широко распространенным частным случаем (4) является модель обобщенной ньютоновской жидкости, определяемой соотношением [57-58]

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta(S)\mathbf{D}, \quad (6)$$

где параметр S для жидкости с постоянной плотностью определяется следующим образом: $S = -4II_{\mathbf{D}}$. Предложено большое количество различных видов функции $\eta(S)$, наиболее широко известен степенной закон

$$2\eta(S) = \mu_0 S^{\frac{1-n}{2n}}, \quad (7)$$

где n показатель степени, μ_0 постоянная степенного закона. Среди различных жидкотекучих сред можно выделить большой класс материалов, например, растворы и расплавы полимеров, которые обладают свойством помнить историю деформирования, проявляют свойства упругости, что характеризуется большой разностью нормальных напряжений при течении Куэтта. Специфические особенности этих материалов не укладывается в рамки теории жидкости Рейнера -Ривлина, которые применяются для описания течений, в которых временные релаксационные эффекты играют незначительную роль, при этом определяющую роль играют эффекты аномалии вязкости.

Наиболее общей теорией поведения материалов с памятью является теория простой жидкости, разработанной Ноллом [44,49]. Основой теории простой жидкости является предположение о том, что напряжение определяется историей деформации и строится на четырех принципах:

а) *детерминизм напряжения* – напряжение определяется предысторией деформирования и не зависит от будущих деформаций;

б) *локальность действия* – напряжение в данной точке однозначно определяется историей деформирования в произвольно малой окрестности данной материальной точки;

в) *несуществование естественного ненапряженного состояния* – жидкость не имеет предпочтительной формы и все возможные формы существенно эквивалентны;

г) *затухающая память* – влияние прошлых деформаций на текущее напряжение слабее для более отдаленного прошлого, чем для недавнего.

Влияние фактора наследственности становится существенным, когда длительность релаксационных процессов, происходящих в среде, соизмерима с временным масштабом гидродинамических явлений. Роль наследственного фактор определяется числом Деборы [59] $De = \lambda / t_f$, где λ - время наиболее медленного релаксационного процесса, а t_f - временной масштаб гидродинамических явлений. Согласно [51,52] можно подразделять реологические уравнения состояния на три типа: дифференциальные, релаксационные, интегральные. В дифференциальных уравнениях тензор задается функцией от тензоров Ривлина - Эриксона или Уайта – Метцнера [49], которые выражаются через кинематические характеристики течения в рассматриваемой точке. В релаксационных уравнениях тензор напряжений определяется из системы дифференциальных уравнений, где все локальные величины зависят от параметров течения, взятых только в рассматриваемый момент времени. В интегральных уравнениях тензор напряжений представляется в зависимости от предыстории деформирования малой окрестности рассматриваемой точки. В гидродинамике неньютоновских жидкостей помимо обычной материальной производной от тензора $D\mathbf{A} / Dt = \partial \mathbf{A} / \partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A}$ широко применяются и другие

производные. Важнейшие из них $\overset{\circ}{\mathbf{A}}$ - Яуманновская, $\overset{\nabla}{\mathbf{A}}$ - верхняя, $\overset{\Delta}{\mathbf{A}}$ - нижняя конвективные производные [56]:

$$\overset{\circ}{\mathbf{A}} = \frac{D\mathbf{A}}{Dt} - \mathbf{W} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{W}, \quad \mathbf{W} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} - \nabla \mathbf{v}^T), \quad (8)$$

$$\overset{\nabla}{\mathbf{A}} = \frac{D\mathbf{A}}{Dt} - \mathbf{A} \cdot \nabla \mathbf{v}^T - \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}, \quad \overset{\Delta}{\mathbf{A}} = \frac{D\mathbf{A}}{Dt} + \mathbf{A} \cdot \nabla \mathbf{v}^T + \nabla \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}. \quad (9)$$

Многие релаксационные реологические уравнения строятся путем обобщения одномерных механических моделей, составленных из «пружин» и «поршней», на трехмерную форму, инвариантную относительно системы отсчета. Под механической моделью «пружины» подразумевается среда, подчиняющаяся линейному закону Гука, а соответственно под «поршнем», имеется в виду закон Ньютона для несжимаемой жидкости. Соединение их последовательно приводит к одномерной механической модели Максвелла, моделирующей вязкоупругую среду. Деформации в рассматриваемой модели в любой момент времени t представляет собой сумму упругих (обратимых) и вязких (необратимых) деформаций. Ряд релаксационных реологических вязкоупругих соотношений может быть представлен в виде обобщенного дифференциального уравнения Максвелловского типа

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda \left[\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} + f_1(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{D}) \right] + f_2(\lambda, \boldsymbol{\tau}) \cdot \boldsymbol{\tau} = 2\eta_p \mathbf{D}. \quad (10)$$

При $f_1(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{D})=0$, $f_2(\lambda, \boldsymbol{\tau})=0$ (10) определяет модель вязкоупругой жидкости Максвелла [51,52]. В работе [60] получены следующие выражения для функций

$$f_1(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{D})=0, \quad f_2(\lambda, \boldsymbol{\tau}) = \frac{1}{\lambda} \left[\frac{\alpha}{\eta_p} \boldsymbol{\tau} \right]. \quad (11)$$

В работе [61], на основании теории перестраивающейся сетки, построена модель максвелловского типа, в которой, учитывается зависимость времени релаксации от тензора напряжения и проскальзывание сетки относительно среды через параметры ε, ξ . Для экспоненциальной модели Фан Тьен-Таннера [61] получено

$$f_1(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{D}) = \xi(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\tau}), \quad f_2(\lambda, \boldsymbol{\tau}) = \exp\left[\frac{\varepsilon \lambda}{\eta_p} \text{tr}(\boldsymbol{\tau})\right]. \quad (12)$$

Величина χ находится из соотношения второй и первой разностей нормальных напряжений при стационарном сдвиговом течении, а e - из данных по продольной вязкости при визкозиметрическом течении. Для расчетов течений, в которых основным реологическим фактором является зависимость свойств от скорости деформирования, часто используется модель Менцера [63] с верхней конвективной производной от тензора и введением в соотношение Максвелла эмпирической зависимости вязкости от тензора скоростей деформации, аналогично (7).

Система дифференциальных уравнений состояния может быть приведена к эквивалентному интегральному уравнению, которое представляет напряжение в форме интегралов от истории деформирования. Связь между релаксационным и интегральным уравнением для максвелловской жидкости установлена в работе [61]. Общее уравнение состояния интегрального типа можно записать через меру Коши в следующем виде [64]

$$\boldsymbol{\tau} = \int_{-\infty}^t \left\{ \varphi_1(t, I_{C^{t'}}, II_{C^{t'}}) \mathbf{C}(t-t') + \varphi_2(t, I_{C^{t'}}, II_{C^{t'}}) \mathbf{C}^{-1}(t-t') \right\} dt', \quad (13)$$

где $\mathbf{C}, \mathbf{C}^{-1}$ - прямой и обратный тензоры больших деформаций Коши, $I_{C^{t'}}, II_{C^{t'}}$ - первый и второй инвариант тензора Коши. Среди функций такого рода, предлагавшихся для практического применения, наиболее привлекательной является, по видимому, концепция предложенная в работах [65,66], которая дает весьма общую формулировку реологического уравнения состояния (модель К-ВКЗ), но допускает многочисленные упрощенные частные варианты

$$\boldsymbol{\tau}(t) = \int_{-\infty}^t \left[\frac{\partial W}{\partial I_{C^{t'}}} \mathbf{C}(t-t') - \frac{\partial W}{\partial II_{C^{t'}}} \mathbf{C}^{-1}(t-t') \right] dt'. \quad (14)$$

Здесь $t(t)$ - зависящие от времени напряжения, которые являются функционалом от предыстории деформирования, W - потенциальная функция, выражающаяся через первые два инварианта тензора

обратимых деформаций I_{C^t} и II_{C^t} , в свою очередь, являющихся функциями времени. Эта модель принадлежит к классу интегральных уравнений состояния и в общем случае оперирует непрерывными функциями, характеризующими реологические свойства полимерного материала. Существенное упрощение («факторизация») полной модели К-ВКЗ достигается, если воспользоваться методом разделения переменных на упругую часть и составляющую, зависящую от времени [66,67]

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') \left[\frac{\partial W_0}{\partial I_{C^t}} C(t-t') - \frac{\partial W_0}{\partial II_{C^t}} C^{-1}(t-t') \right] dt', \quad (15)$$

где производные упругого потенциала W_0 по инвариантам тензора деформации $\partial W_0 / \partial I_{C^t}$ и $\partial W_0 / \partial II_{C^t}$ не зависят от времени и тем самым представляют только упругие (высокоэластические) свойства полимерного материала, а функция $m(t-t')$ описывает его вязкоупругие свойства. Дальнейшее развитие модели К-ВКЗ с целью придания ей формы, удобной для реальных расчетов, предложено в работах [65-67]. Из числа других концептуальных подходов к построению реологического уравнения состояния, различные исследователи неоднократно использовали модель Леонова, основанную на общих принципах термодинамики неравновесных процессов [68,69]. В этой модели принимается, что упругие деформации при течении вязкоупругой жидкости отвечают ее внутреннему равновесному термодинамическому состоянию.

Все феноменологические модели реологического поведения полимерных жидкостей опираются на такие фундаментальные их свойства, как релаксационный спектр полимерной жидкости и упругий потенциал. К этому следует добавить кривую течения - зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига $\eta \left(\dot{\gamma} \right)$, измеренную в установившемся режиме.

2. Молекулярно - кинетические модели и свойства полимеров

Это направление исследований, получившее мощное развитие, в значительной степени относится к статистической физике

полимеров. Тем не менее, значение именно для реологии полимеров весьма велико, поскольку за ним изначально виделось установление количественной связи между молекулярным строением полимера и проявлением его реологических свойств. Попытки описания механического поведения полимерных систем с помощью молекулярно - кинетических моделей полимерных цепей, как длинной последовательности подобных сегментов, перемещающихся в вязкой среде, имеют давнюю историю. Первая модель такого рода предложена в работах [70-73]. Во всех случаях, основой такого подхода было представление в виде совокупности связанных механических элементов, а воздействие окружающей среды соотносилось с броуновским движением и представлялось некоторой эффективной вязкостью. Общие принципы статистической физики изложены в работах [74-79].

Для разбавленных растворов предложены различные математические модели, в частности, в теории Каргина- Слонимского – Рауза [32,72] линейная цепь макромолекулы разбивается на равные звенья - сегменты, а макромолекула моделируется цепочкой, состоящей из шариков - центров гидродинамического сопротивления, соединенных гибкими сегментами. Гидродинамическое взаимодействие макромолекулы с растворителем осуществляется только через шарики. Через сегменты, или как их называют пружины, шарики взаимодействуют друг с другом. Задача о движении макромолекулы сводится к задаче о движении шариков, соединенных пружинами. Взаимодействие макромолекул не учитывается. Гауссовское распределение расстояний между концами сегментов соответствует линейной пружинке с жесткостью, пропорциональной температуре. При сильном деформировании макромолекулы распределение расстояний отличается от гауссовского. Жесткость пружины растет при разворачивании сегмента и стремится к бесконечности при полном распрямлении. С помощью методов статистической механики, которые во многом схожи с подходами, применяемыми в статистической теории турбулентности, и некоторых предположений удастся получить различные реологические уравнения состояния. В [77] предложена модель для разбавленных растворов полимеров

$$\tau = \frac{\eta_p}{\lambda} \left[\frac{\mathbf{A}}{1 - (\text{tr } \mathbf{A}) / (3L^2)} - \frac{\mathbf{I}}{1 - 1/L^2} \right], \quad (16)$$

$$\frac{\mathbf{A}}{1 - (\text{tr } \mathbf{A}) / (3L^2)} + \lambda \overset{\nabla}{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{I}}{1 - 1/L^2}, \quad (17)$$

где \mathbf{A} - безразмерный тензор конфигурации, η_p - вязкость полимерной жидкости, λ - время релаксации напряжений, L - параметр, определяющий максимальную степень растяжения полимерной цепочки. Для полимеров, структура которых относится к сшитым полимерам, долгое время реологические уравнения состояния растворов и расплавов полимеров базировались на теории перестраивающейся сетки [48,61]. Согласно этой модели, макромолекулы образуют трехмерную сетку, заполняющую объем жидкости. Узлы сетки соответствуют взаимодействующим участкам макромолекул. В сшитых полимерах они образованы поперечными химическими связями. В несшитых полимерах они нестабильны. Из-за теплового движения они непрерывно исчезают и снова возникают. Скорости образования и распада узлов зависят от температуры и условий деформирования: тензоров напряжений или скоростей деформаций. Деформации скоростей при течении приводят к неизотропным составляющим тензора напряжений.

Современный подход к моделированию вязкоупругого поведения концентрированных полимерных растворов и расплавов также использует представление об ограниченности движения индивидуальной макромолекулярной цепи, вследствие существования межмолекулярных зацеплений. Однако современное представление об этом явлении отказывается от локализации узлов и описывает ограничения иным способом. Эффект топологических ограничений движений подобен тому, как если бы выделенная макромолекула была помещена в трубку той же конфигурации, что и сама макромолекула. В соответствии с предложенной моделью цепи макромолекула может перемещаться на большие расстояния вдоль своей оси. Перемещение такого типа напоминает движение змеи и поэтому было названо «рептационным» движением. Отличие от предыдущих представлений цепи состоит в том, что в рептационной модели не рассматриваются какие-либо особые точки («бусинки»), в

которых бы осуществлялось межмолекулярное взаимодействие. Вместо этого вводится понятие о двух характеристических размерах - длине цепи L и диаметре трубки d . Модель рептаций рассматривает два различных релаксационных процесса - быстрый с характерным временем I_b (так называемое «равновесное время»), который происходит внутри трубки, и медленный с характеристическим временем I_s , который связан с диффузионным временем «обновления» трубки. При этом следует отметить, что $I_b \gg I_s$ и модель предсказывает существование двух групп времен релаксации. Для временной области $t < I_s$ релаксация происходит таким же образом, как и для модели единичной свободной цепи.

Современное понимание механических свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров связано с моделью Дои-Эдвардса [78-82] - концепцией рептационных движений макромолекулярных цепей, помещенных в условную «трубку», которая моделирует воздействие окружения на выбранную цепь. Макромолекула может совершать змееподобные смещения вдоль трубки, но ее перемещения в направлении, перпендикулярном оси макромолекулы, ограничены радиусом трубки. Физическая модель рептационных движений в «трубке», тем не менее имеет некоторые принципиальные трудности, связанные с применением этой модели. Так, в оригинальной модели Дои-Эдвардса предсказывается существование максимума на кривой течения, зависимости напряжения от скорости сдвига. В последующих модификациях модели предложены уточнения, позволяющие избежать немонотонности зависимости напряжения от скорости сдвига. При этом оригинальная теория «трубки» предсказывает, что максимальное время релаксации I_{\max} (или характерное время рептации) должно быть пропорционально молекулярной массе в кубе: $I_{\max} \approx M^3$, в то время как для монодисперсных полимеров должно выполняться соотношение $I_{\max} \approx M^{3,4}$, полученное на основе экспериментальных данных. По мнению большинства исследователей, приведенное сопоставление требует проведения дальнейших исследований для получения более приемлемого совпадения теоретических и экспериментальных данных. Дальнейшее

развитие молекулярно - кинетическая теория получила в связи с попытками добиться удовлетворительного согласия предсказания теории с вязкоупругими характеристиками полидисперсных полимеров. При этом были исключены некоторые лимитирующие предположения, заложенные в исходной модели [83]. В наиболее расширенной форме модель трубки представлена в работе [84], в которой учтено существование сил двух типов, воздействующих на макромолекулу. Первая сила продольная, приложенная вдоль цепи, а вторая, поперечная, связанная с влиянием окружения цепи. Учитывается также возможность деформации самой трубки, поскольку в оригинальной модели Дои-Эдвардса трубка считается недеформируемой. Такая модель количественно описывает основные реологические эффекты, наблюдаемые при сдвиговых течениях, предсказание правильной формы частотных зависимостей компонент динамического модуля, неньютоновское поведение в стационарных режимах течения, образование максимума касательного напряжения в переходных режимах при постоянной скорости сдвига, характер развития нормальных напряжений при сдвиге. Обобщение модели репаций приводится в работе [85], в которой динамика полимерной цепи рассмотрена на двух размерных уровнях - собственно макромолекулы и уровне, на котором обсуждается модель трубки. Реологические конститутивные уравнения, основанные на модели репаций, записываются в интегральной форме. Для практических вычислений модели Дои-Эдвардса достаточно сложны, поэтому в некоторых работах предлагаются соотношения для потенциалов, выраженные через инварианты I_{C^t} , II_{C^t} и тензоры C и C^{-1} , позволяющие получить аппроксимацию модели репаций через модель К-ВКЗ с соответствующим подбором потенциала $W(I_{C^t}, II_{C^t}, C, C^{-1})$ [86,87]. В работах [88,89] представляется приближенная дифференциальная модель, полученная из теории репаций, которая имеет вид

$$\boldsymbol{\tau} = 3G_0 (\chi^2 \mathbf{S} - \mathbf{I}), \quad (18)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{S} + f(c, \mathbf{S}, \mathbf{v})\mathbf{S} + \frac{a-1}{c l_b} \mathbf{I} + \frac{3a c^2}{l_b} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}) = 0, \quad (19)$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \chi = 2(\mathbf{S} : \mathbf{D}) - \frac{\chi - 1}{\lambda_s} \exp\left(\frac{2}{q}(\chi - 1)\right), \quad (20)$$

$$f(\chi, \mathbf{S}, \mathbf{v}) = 2(\mathbf{S} : \mathbf{D}) + \frac{1}{\chi^2 \lambda_s} (1 - \alpha - 3\alpha \text{tr}[\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}]). \quad (21)$$

Здесь \mathbf{S} - тензор анизотропии, характеризующий степень ориентированности полимерных цепочек, χ - степень растяжения длины исходной трубки, q - число боковых ответвлений полимерной цепочки, G_0 - модуль упругости полимерной жидкости, λ_b, λ_s - два характерных значения времени релаксации в модели рептаций, α - дополнительный параметр модели, позволяющий получить ненулевые значения первой разности главных нормальных напряжений при сдвиговом течении. В настоящее время, именно модель рептаций, наиболее часто используется (в различных модификациях) для интерпретации экспериментальных данных при изучении вязкоупругих свойств концентрированных растворов и расплавов. Тем не менее предсказания теории, хотя в целом и правильные, отражают, скорее некоторое несогласие в количественных значениях, чем те, которые наблюдаются в экспериментах. В ряде работ [89,90] делаются попытки улучшить количественное согласие теории с экспериментом, что приводит к концепции «двойных рептаций» или включению локальных зацеплений в дополнение к ограничивающей трубке. Кроме того, наличие в макро - молекулярной цепи длинных разветвлений, приводит к дополнительным трудностям при применении рептационной модели, поскольку в этом случае рептации, как это предполагается в оригинальной модели, становятся невозможными. Этот специальный случай требует дополнительного усовершенствования модели, что и было сделано в некоторых работах, специально посвященных исследованиям молекулярно-кинетической модели макромолекул с длинными боковыми ветвями. Так, в [90] 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.

Заключение

Анализ результатов научных и прикладных исследований в области реологии полимеров показывает, что в настоящее время существует глубокое и достаточно полное теоретическое обоснование выбора возможных классов реологических уравнений состояния, рассматриваемых в рамках принципов механики сплошных сред. При этом основную проблему представляет корректное описание больших упругих деформаций при необратимом течении вязкоупругой среды.

Одна из центральных задач реологии полимеров - установление соответствия между химическим строением макромолекул, составом композиционного материала, с одной стороны, и его реологическими свойствами с другой. Она решается с помощью различных молекулярных моделей. Известные модели количественно верно передают особенности свойств монодисперсных полимерных материалов. Для полидисперсных полимеров связь между молекулярными параметрами и результатами реологических измерений устанавливается в виде интегральных уравнений, решение которых приводит к некорректным обратным задачам. Возможные реологические уравнения состояния иногда носят чрезмерно общий и избыточный характер, что требует большого объема исходных экспериментальных данных, получаемых в различных геометрических и временных режимах деформирования. Это важно с теоретической точки зрения, но нецелесообразно в практическом отношении для решения прикладных задач. Поэтому довольно часто для расчетов технологических процессов используются более простые реологические модели, в которых для определения параметров модели достаточно знания базовых реологических характеристик материала, таких как кривая течения, линейные вязкоупругие свойства и форма упругого потенциала для больших обратимых деформаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Maxwell J.C.* Fluidicity and Plasticity. // *Phil. Roy. Soc. Lond.* 1867. Vol.157. P. 49 - 54.
2. *Poisson S.D.* Large el elastic deformation of isotropic materials // *J. Ecole Polytechnique.* 1831. Vol.13. P.11 - 16.

3. *Weber W.* On variation theorem of elasticity // *Ann. Phys.Chem.* 1841. Vol.54. P. 1 - 7.
4. *Kohlrausch F.W.* The mechanics of non-linear material with memory // *Pogg. Ann. Physik.* 1863. Vol.119. P. 337 - 341.
5. *Воларович М.П.* О пластичности дисперсных масс. // *Коллоид. журн.* 1946. Т.8. С. 127 - 132.
6. *Александров А.П., Лазуркин Ю.С.* Расчет движения пластическовязкой массы между двумя плоскими параллельными стенками и в кольцеобразном пространстве между двумя коаксиальными трубами // *Журн. техн. физики* 1939. Т.9. С. 1249 - 1254.
7. *Leaderman H.* Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymer. // *Washington: Textile Found,* 1943, 212p.
8. *Ferry J.D.* Viscoelastic Properties of polymers. New York: Wiley, 1980. 464p.
9. *Murnaghan F.D.* The formulation constitutive equations in continuum mechanics // *Am. J. Math.* 1937. Vol.36. P. 99 - 101.
10. *Hensky H.* A mathematical theory of the mechanical behavior of continuous media // *Trans.Amer. Math. Soc.* 1939. Vol.36. P.175 - 184.
11. *Weissenberg K.* Uber die Viscositat von Solen // *Z.Phys.Chem.* 1929. Vol.145. P. 1 - 29.
12. *Weissenberg K.* Non-Newtonian effects in some general elastico-viscous liquids // *Nature.* 1947. Vol.159. P. 311 - 318.
13. *Ostwald W.* Non-Newtonian effects in some general elastico-viscous liquids // *Kolloid. Z.* 1925. Vol.36. P.99 - 101.
14. *James H.M., Guth E.* Theory of elastic properties of rubber // *J.Chem. Phys.* 1943. Vol. 11. P. 455-481.
15. *Guth E., James H.* The mechanics of non-linear material with memory // *J.Ind. Eng. Chem.* 1941. Vol.3. P. 624 - 629.
16. *Philippoff W.* Viscositat der Kolloide. Leipzig:Steinkopff. 1942. 278 p.
17. *Hunter R.J.* Foundations of colloide science. UK.Oxford: Challendron Press. 1952. 338p.
18. *Tanner F.W., Walters K.* Rheology: An Historical Perspective. Amsterdam: Elsevier, 1998. 254p.

19. *Астарита Дж., Марруччи Дж.* Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. М: Мир. 1978. 309с.
20. *Larson R.G.* Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions. Boston: Butterworths. 1988. 278p.
21. *Уилкинсон У.Л.* Неньютоновские жидкости. М: Мир. 1964. 216с.
22. *Гарифуллин Ф.А.* Макромолекулы и реологические уравнения: монография. Ч.2. Казань: Изд-во КГТУ. 2008. 536с.
23. *Скульский О.И. Аристов С.Н.* Механика аномально вязких жидкостей. Москва-Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика. 2003. 156с.
24. *Бартенев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М: Химия. 1979. 288с.
25. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М: Химия. 1977. 440с.
26. *Лодж А.С.* Эластические жидкости. Введение в реологию конечно деформируемых полимеров. М: Наука. 1969. 463с.
27. *Larson R.G.* Structure and Rheology of Complex Fluids. New York: Oxford Press. 1999. 387p.
28. *Малкин А.Я., Исаев А.И.* Реология: концепции, методы, приложения. СПб: Профессия. 2007. 564с.
29. *Мидлеман С.* Течение полимеров. М: Мир. 1971. 269с.
30. *Шульман З.П., Хусид Б.М.* Нестационарные процессы конвективного переноса в наследственных средах.. Мн.: Наука и техника. 1983. 256с.
31. *Артюшков Л.С.* Динамика неньютоновских жидкостей. СПб.: Изд. центр СПб-МГУ. 1997. 459с.
32. *Назмеев Ю.Г.* Гидродинамика и теплообмен закрученных потоков реологически сложных жидкостей. М: Энергоатомиздат. 1996. 304с.
33. *Хан Ч.Д.* Реология в процессе переработки полимеров. М.: Химия. 1979. 368с.
34. *Покровский В.Н.* Статистическая механика разбавленных суспензий. М: Наука. 1978. 136с.
35. *Гарифуллин Ф.А.* Макромолекулы и реологические уравнения: монография. Ч.1. Казань: Изд-во КГТУ. 2008. 512с.

36. Флори П.. Статистическая физика цепных молекул. М: Мир. 1971. 440с.
37. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М: Химия. 1979. 288с.
38. Покровский В.Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. М: Наука. 1978. 136с.
39. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М: Химия. 1967. 232с.
40. Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М: Изд-во Моск. ун-та. 1985. 194с.
41. Green A.E., Rivlin R. S. The mechanics of non-linear materials with memory// Arch. Rat. Mech. Anal. 1959. Vol.2. P. 21 - 47.
42. Coleman B.D., Noll W. Foundations of linear viscoelasticity// Rev. Mod. Phys. 1961. Vol.33. P. 321 - 347.
43. Coleman B.D., Noll W. On certain Steady Flows of General Fluids// Arch. Ration. Mech. and Analysis. 1959. Vol.3. P. 239-251.
44. Oldroyd J.G. On the formulation of rheological equations of state// Proc. Roy. Soc. Lond. A 1950. Vol.200. P. 523 - 541.
45. Oldroyd J.G. An approach to non-Newtonian fluid mechanics// J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1984. Vol.14. P. 9 - 46.
46. Coleman B.D., Noll W.. Recent results in the continuum theory of viscoelastic fluids// Ann. Acad. Sci. 1961. Vol.89. P. 672 - 684.
47. Treloar L. R.G.. The Physics of Rubber Elasticity. London,UK: Oxford University Press,. 1975. 416p.
48. Treloar L. R.G. The elasticity of network of long chain molecules// Trans. Faraday. Soc. 1943. Vol.39. P.241 - 246.
49. Truesdel C., Noll W. The nonlinear field theories of Mechanics. Berlin: Springer-Verlag. 1965. 387 p.
50. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т.1. М: Наука. 1970. 245с.
51. Huilgol R.R., Phan-Thien R.. Fluids Mechncatics of Viscoelasticity: General Principles, Constitutive modeling, Analytical and Numerical Techniques. of rheological equations of state. Amsterdam: Elsevier. 1977. 429p.

52. *Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O.* Dynamics of Polymeric of Liquids. Vol 1: Fluid Mechanics. New York: John Wiley and Sons. 1987. 584p.
53. *Рейнер М.* Реология. М:Наука. 1965. 206с.
54. *Green A.E., Rivlin R. S.* A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers// Arch. Rat. Mech. Anal. 1957. Vol.1. P. 1-21.
55. *Hutton J.F.* Fracture and secondary flows of elastic liquids // Rheol. Acta. 1961. Vol. 4. P. 59-69.
56. *Трусделл К.* Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. М: Мир. 1975. 593с.
57. *Шульман З.П.* Конвективный теплоперенос реологически сложных жидкостей. М: Энергия. 1975. 352с.
58. *Литвинов В.Г.* Движение нелинейно-вязкой жидкости. М:Наука. 1976. 382с.
59. *Reiner M.* The Deborah number // Phys. Today. 1964. Vol. 17. P. 62 - 78.
60. *Giesekus H.* A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility// J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1982. Vol.11. P. 69 - 109.
61. *Phan-Thien N., Tanner R.I.* A new constitutive equation derived from on the concept of deformation-dependent tensorial mobility // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1977. Vol. 2. P. 353 - 365.
62. *Johnson M.W., Segalman D.* A model for viscoelastic fluid behaviour which allows nonaffine deformation// J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1977. Vol.2. P. 255 - 271.
63. *White J.L., Metzner A.B.* Development of constitutive equations for polymeric melts and solutions // J. Appl. Polym. Sci. 1963. Vol. 7. P. 1867 - 1889.
64. *Bernstein B., Kearsley E.A., Zapas L.J.* A study of stress relaxation with finite strain // Trans. Soc. Rheol. 1963. Vol. 7. P. 391 - 410.
65. *Papanastasiou A.B., Scriven L.E., Macosko L.W.* An integral constitutive equation for mixed flows: rheological characterization// J. Rheol. 1983. Vol.27. P. 387 - 409.

66. *Luo X.L., Tanner R.I.* Finite element simulation of long and short circular die extrusion experiment using integral models// *Int. J. Num. Meth. Eng.* 1983. Vol.25. P. 9 - 22.
67. *Hulsen M.A., Peters E.A., van Brule A.A.* A new approach to the deformations fields method for solving complex flows using integral constitutive equations// *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2001. Vol.98. P. 201 - 221.
68. *Leonov A.I.* Nonequilibrium thermodynamics and rheology of viscoelastic polymer melts// *Rheol. Acta.* 1976. Vol.15. P. 85 - 98.
69. *Leonov A.I., Prokunin A.N.* *Nonlinear Phenomena in Flows of Viscoelastic Polymer Fluids.* New York: Chapman and Hall. 1994. 297p.
70. *Zimm B.H.* Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss// *J. Chem. Phys.* 1956. Vol.15. P. 269 - 278.
71. *Kuhn W.* Uer die Gestalt fadenformiger Molekule in Losung~// *J. Chem. Phys.* 1956. Vol.15. P. 269-278.
72. *Rouse P.E.* A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers // *J.Chem. Phys.* 1953. Vol. 21. P. 1271-1282.
73. *Green M.S., Tobolsky A.V.* A new approach to the theory of relaxing of polymeric media // *J.Chem. Phys.* 1946. Vol. 14. P. 80-96.
74. *Doi M., Edwards S. F.* *The Theory of Polymer Dynamics..* Oxford: Oxford University Press. 1988. 345p.
75. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика макромолекул. Ч.1.. М: Наука. 1976. 516с.
76. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М: Наука. 1989. 344с.
77. *Gordon R.J., Schowalter W.C.* A different approach to dumbbell theory of dilute polymer solutions // *Trans. Soc. Rheol.* 1963. Vol. 7. P. 79 - 89.
78. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М: Мир. 1982. 280с.
79. *Дои М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М: Мир. 1988. 307с.

80. *De Gennes P.G.* Scaling Concepts in Polymer Physics. New York: Cornell University Press. 1979. 266p.
81. *Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O.* Dynamics of Polymeric of Liquids. Vol 2: Kinetic Theory. New York: John Wiley and Sons. 1987. 452p.
82. *Flory P.J.* Statistical Mechanics of Chain Molecules. New-York: Wiley Interscience. 1969. 388p.
83. *Mead D.W., Leal L.G.* The reptation model with segmental stretch I. Basic equations and general properties// Rheol. Acta. 1995. Vol.34. P. 339 - 359.
84. *Mead D.W., Leal L.G.* The reptation model with segmental stretch. II. Steady flow properties// Rheol. Acta. 1995. Vol.34. P. 359 - 374.
85. *Ottinger H.C.* A thermodynamically admissible reptation model for fast of flows entangle polymer// J. Rheol. 1999. Vol.43. P. 1461-1493.
86. *Ottinger H.C.* Stochastic Processes in Polymeric Fluids: Tools and Examples for Developing Simulation Algorithms. Berlin: Springer-Verlag. 1996. 346p.
87. *Marrucci G., Greco G., Iannuliberto G.* Integral and differential constitutive equations for entangle polymer with simple versions of CCR and force balance on entanglements// // Rheol. Acta. 1995. Vol.40. P. 98 - 103.
88. *McLeish T.C.B., Larson R.G.* Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: the pom-pom polymer// J. Rheol. 1998. Vol.42. P. 81 - 110.
89. *Verbeeten W.M.H., Peters G.W.M.* Differential constitutive equations for polymer melt: the eXtended Pom-Pom model// J. Rheol. 2001. Vol.45. P. 821 - 841.
90. *Zatloukal M.* Differential viscoelastic constitutive equations for polymer melts in steady shear and elongational flow // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2003. Vol. 209. P. 11-27.