

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВЯЗКОСТИ СЕТЧАТЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

**Немцов В.Б.**

*In this paper the statistical theory of viscosity for network polymer systems is represented.*

В работе рассматривается полимерная сетчатая структура, представляющая совокупность сегментов, соединяющих узлы сетки. Узлы сетки образуются благодаря поперечным химическим связям (сшивкам) между длинными цепными молекулами. В случае плотных полимерных систем, состоящих из длинных цепных молекул, узлы возникают также за счет зацеплений молекул при их перепутывании [1,2].

Сегмент содержит  $N$  мономеров длиной  $l_0$ . Сетка находится в растворителе и представляет собой разряженный гель.

Сдвиговая вязкость определяется через временную корреляционную функцию (ВКФ) микротензора напряжений  $\hat{\sigma}_{12}$  [3,4].

$$s = (\beta/v) \langle (\hat{\sigma}_{12}(t) \hat{\sigma}_{12}(0)) \rangle, \quad (1)$$

$v$  – объем системы,  $\beta = (kT)^{-1}$

Для преодоления трудностей вычисления  $s$  необходимо использовать разумную модель  $\hat{\sigma}_{12}$  и ВКФ.

В работе используется модель для  $\hat{\sigma}_{ij}$  предложенная М. Дои и С. Эдвардсом [1].

$$\hat{\sigma}_{ij} = K \sum x_i x_j; \quad K = \frac{3kT}{l_0^2 N} \quad (2)$$

$x_i$  – компоненты вектора связи, направленного вдоль мономера длиной  $l_0$ . Используем далее разложение в Фурье вектора связи  $\gamma(x_i)$ . Коэффициенты ряда определяются как

$$x_i(p) = \frac{1}{N} \int_0^N ds x_i(s) \cos \frac{\pi ps}{N}. \quad (3)$$

Тогда тензор сдвиговых напряжений определяется соотношением [1,2].

$$\hat{\sigma}_{12} = K \sum_p \frac{2\pi^2 p^2}{N} x_1(p) x_2(p). \quad (4)$$

причем моды  $x_i(p)$  независимы.

Введем нормированную ВКФ тензора напряжений

$$c(t) = s(t) / s(0). \quad (5)$$

Комплексная ВКФ имеет вид

$$c(\omega) = \int_0^\infty c(t) \exp(-i\omega t) dt = c''(\omega) - ic'(\omega). \quad (6)$$

Коэффициент сдвиговой вязкости определяется как

$$\eta(\omega) = s(0) c''(\omega), \quad (\omega - \text{частота}). \quad (7)$$

Для вычисления используем уравнение Цванцига-Мори

$$dc(t)dt = - \int_0^t M(t-\tau) c(\tau) d\tau, \quad (8)$$

$M(t)$  – функция памяти.

Для решения (8) используем преобразование Фурье-Лапласа

$$c(z) = \int_0^{\infty} c(t)e^{zt} dt, \quad z = \omega - i\varepsilon. \quad (9)$$

В итоге получим

$$c(z) = \frac{1}{cz + M(z)}, \quad (10)$$

при  $\varepsilon \rightarrow 0$  для  $z = \omega - i\varepsilon$ , находим

$$c(\omega) = \frac{1}{i\omega + M(\omega)}; \quad M(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} M(\omega - i\varepsilon), \quad (11)$$

$$M(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} M(t) dt = M''(\omega) - iM'(\omega) \quad (12)$$

и тогда

$$c''(\omega) = \frac{M''(\omega)}{(M''(\omega))^2 + (\omega - M'(\omega))^2}. \quad (13)$$

В дальнейшем используем следующую модель функции памяти [6,7]:

$$M(t) = a \operatorname{sech} bt. \quad (14)$$

Параметры  $a$  и  $b$  находятся из асимптотического выражения для  $s(t)$  в случае малых времен.

Из (14) следуют формулы

$$M''(\omega) = \frac{\pi a}{2b} \operatorname{sech} \frac{\pi \omega}{2b}, \quad (15)$$

$$M'(\omega) = -\frac{ia}{2b} \left[ \Psi\left(\frac{1}{4} + \frac{i\omega}{4b}\right) - \Psi\left(\frac{1}{4} - \frac{i\omega}{4b}\right) \right] - \frac{\pi a}{2b} \tanh \frac{\pi \omega}{2b}, \quad (16)$$

$\Psi$  называется  $\Psi$ -функцией Эйлера.

В результате зависящий от частоты  $\omega$  коэффициент сдвиговой вязкости определяется как

$$\eta(\omega = s(0)\tau \operatorname{sech} \frac{\pi \omega}{2b} / \left[ \left( \operatorname{sech} \frac{\pi \omega}{2b} \right)^2 + \xi^2(\omega) \right], \quad (17)$$

где

$$\tau = \frac{2b}{\pi a}. \quad (18)$$

При  $\omega = 0$ ,  $\eta = s(0)\tau$ ,  $s(0)$  – модуль сдвига,  $\tau$  – время корреляции тензора  $\hat{\sigma}_{12}$ .

Для расчета  $a$  и  $b$  используем асимптотическое выражение (при  $t \rightarrow 0$ )

$$s(t) = s(0) - \frac{t^2}{2!} s_2 + \frac{t^4}{4!} s_4. \quad (19)$$

Здесь

$$G = s(0) = \frac{\beta}{\nu} \langle \hat{\sigma}_{12}(0) \hat{\sigma}_{12}(0) \rangle - \text{модуль сдвига}, \quad (20)$$

$$s_2 = \frac{\beta}{\nu} \langle \dot{\hat{\sigma}}_{12}(0) \dot{\hat{\sigma}}_{12}(0) \rangle, \quad s_4 = \frac{\beta}{\nu} \langle \ddot{\hat{\sigma}}_{12}(0) \ddot{\hat{\sigma}}_{12}(0) \rangle. \quad (21)$$

Расчет  $s_0$ ,  $s_2$  и  $s_4$  аналогичен вычислениям, приведенным в статье [5] с учетом замены  $K = \frac{3kT}{l_0^2}$  на  $K = \frac{3kT}{l_0^2 N}$ .

При вычислении средних значений  $s_2$  и  $s_4$  осуществлялось равновесное усреднение относительных скоростей по распределению Максвелла  $\langle v_1^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle = \frac{kT}{M}$ .

Параметры  $a$  и  $b$  равны

$$a = s_2 / s_0; \quad b = \sqrt{s_4 / s_2 - \frac{s_2}{s_0}}, \quad (22)$$

Вычисляя  $s(0)$ ,  $s_2$  и  $s_4$  с помощью (4), получим

$$s(0) = \rho kT, \quad s_2 = \frac{6\rho\pi^2 p^2 (kT)}{N^3 M l_0^2}, \quad s_4 = \frac{6\rho(kT)^2 \pi^2 p^2 \xi^2}{N^3 l_0^3 M^3}. \quad (23)$$

В формулах (23)  $M$  – приведенная масса двух бусинок на концах мономера,  $\rho$  – плотность числа молекул,  $\xi$  – коэффициент трансляционного трения мономера о растворитель. В  $b$  учитывается, что члены, содержащие  $\xi$  значительно больше членов без  $\xi$ .

В итоге после суммирования по числу мод получим

$$\tau_p = \frac{2b}{\pi a} = \frac{2\xi N^3 M l_0^2}{6M p^2 \pi^2 (kT)}, \quad \tau = \sum \tau_p, \quad \sum \frac{1}{p^2} = \frac{\pi^2}{8}, \quad \tau = \frac{\xi l_0^2 N^3}{24\pi(kT)}. \quad (24)$$

Затем используется выражение для коэффициента трения  $\xi$ , предложенное Зиммом [1]. Это выражение учитывает гидродинамическое взаимодействие между молекулами,

$$\xi = \frac{3}{8} \cdot (6\pi^3)^{1/2} \eta_s l_0 \sqrt{N}; \quad \tau = \frac{\sqrt{6\pi^{1/2}} \eta_s l_0^3 N^{7/2}}{64kT}, \quad (25)$$

где  $\eta_s$  – вязкость растворителя.

Таким образом, время корреляции  $\tau$  и, следовательно, коэффициент вязкости пропорционален числу мономеров в сегменте в степени  $7/2$ ,

$$\tau \propto N^{7/2}, \quad \eta \propto N^{7/2}.$$

Этот результат существенен, так как  $7/2$  близко к экспериментальному значению 3,4. Роль числа мономеров в сегменте иллюстрируется следующими числовыми оценками:

1. При  $l_0 = 3 \text{ \AA}$ ,  $N = 100$ ,  $kT = 4 \cdot 10^{-21}$ ,  $N^{7/2} = 10^7$ ,

$$\eta_s = 10^{-3} \text{ Пас}, \quad \tau = 4,576 \cdot 10^{-6} \text{ с}, \quad \eta = 0,4576.$$

Модуль сдвига  $G = 10^5 \text{ Пас}$ .

2. При  $l = 3 \text{ \AA}$ ,  $N = 10^4$ ,  $N^{7/2} = 10^{14}$ ,  $\tau = 45,76 \text{ с}$ ,  $\eta = 4,576 \cdot 10^5 \text{ Пас}$ .

Важным результатом является кубическая зависимость вязкости от длины мономера.

Рассмотрим расчет коэффициента вязкости при растяжении образца (коэффициента продольной вязкости). Так как эластомеры можно считать практически несжимаемыми, то напряжения при растяжении определяются разностью

$$\sigma = \sigma_{11} - \sigma_{33}. \quad (26)$$

Напряжения  $\sigma_{11}$  и  $\sigma_{33}$  выражаются временными корреляционными функциями микроскопического тензора натяжений.

Тогда

$$\sigma = 2 \int_0^t dt' G(t-t') (e_{11}(t') - e_{33}(t')) dt', \quad (27)$$

где  $G$  – ВКФ касательных микроскопических напряжений  $\hat{\sigma}_{12}$ , которая рассчитывалась выше.

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad (28)$$

где  $e_{ij}$  – тензор скоростей деформаций.

Его можно выразить через тензор кратности удлинений  $\lambda_{ij}$  с помощью формулы [8–10]

$$e_{ij} = \frac{\partial a_k}{\partial x_i} \frac{\partial a_l}{\partial x_j} \frac{d\gamma_{kl}}{dt}, \quad \gamma_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial x_m}{\partial a_k} \frac{\partial x_m}{\partial a_l} \right). \quad (29)$$

Здесь  $x_i$  – эйлеровы координаты, а  $a_i$  – лагранжевы координаты. Учтем, что

$$\lambda_{ij} = \frac{\partial x_j}{\partial a_i}, \quad \lambda_{ij}^{-1} = \frac{\partial a_i}{\partial x_j}, \quad (30)$$

где  $\lambda_{ij}$  – тензор кратности удлинений материальных волокон,  $\lambda_{ij}^{-1}$  – обратный ему тензор. В результате можно получить соотношение

$$e_{ij} = \frac{1}{2} (\dot{\lambda}_{il} \lambda_{lj}^{-1} + \dot{\lambda}_{jk} \lambda_{ki}^{-1}). \quad (31)$$

Точка означает дифференцирование по времени. В случае одноосного растяжения  $\lambda_{ij} = \lambda_i \delta_{ij}$  и с учетом несжимаемости среды справедливы равенства  $\lambda_1 = \lambda$ ,  $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$  [9].

Тогда

$$e_{11} = \dot{\lambda} / \lambda, \quad e_{33} = -\frac{1}{2} \dot{\lambda} / \lambda, \quad e_{11} - e_{33} = \frac{3}{2} \dot{\epsilon}, \quad (32)$$

где  $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации растяжения.

На основании (27) и (32) получим материальное уравнение для растягиваемого образца

$$\sigma = \int_{-\infty}^t 3G(t-t') \dot{\epsilon}(t') dt' \quad (33)$$

или

$$\sigma = \int_{-\infty}^t E(t-t') \dot{\epsilon}(t') dt', \quad E = 3G, \quad (34)$$

где  $E$  – релаксационный модуль Юнга.

В случае медленной изменяемости  $\dot{\epsilon}(t)$  на молекулярных масштабах,  $\dot{\epsilon}(t')$  можно вынести за знак интеграла. Тогда

$$\sigma = \eta_l \dot{\epsilon}, \quad \eta_l = \int_0^{\infty} E(t') dt = 3 \int_0^{\infty} G(t) dt. \quad (35)$$

Здесь  $\eta_l$  вязкость при растяжении, она выражается через сдвиговую вязкость, которая рассчитывалась выше

$$\eta_l = 3\eta. \quad (36)$$

Диспергирующие по частоте  $\omega$  вязкости связаны соотношением

$$\eta_l(\omega) = 3\eta(\omega). \quad (37)$$

Отметим, что, если в качестве тензора  $\gamma_{kl}$  воспользоваться средним значением микроскопического выражения для тензора  $\hat{\gamma}_{kl}$  [10] представляется возможным учесть в явном виде зависимость вязкости  $\eta_l$  от степени ориентационной упорядоченности нематического эластомера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Дой, С. Эдвардс. Динамическая теория полимеров. М., Мир, 1998, 434 с. Theory of Polymer dynamics. Clarendon Press-Oxford, 1986.
2. M. Warner and E.M. Terentjev. Liquid Crystal Elastomers. Clarendon Press-Oxford, 2006, 408.
3. Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, Г. Репке. Статистическая механика неравновесных процессов. Москва, Физматлит, 2002, т.1, 432 с, т.2.
4. В.Б. Немцов Неравновесная статистическая механика систем с ориентационным порядком «Тэхналогія», Минск, 1997, 280 с.
5. V.B. Nemtsov. Viscosity of the dilute solution of flexible polymer molecules. Теоретическая и прикладная механика, вып. 24. Минск 2009, БНТУ, стр. 206–210.
6. Tankeshkar, K. Longitudinal and bulk viscosities of Lennard-Jones fluids / K. Tankeshkar, K.N Pathak, S. J. Ranganathan // J. Phys.: Condensed Matter. – Vol. 8. – 1996. – P. 10847–10861.
7. Nemtsov V.B. Breathing Sphere Model for Description of the Vibration Energy Transfer in a Viscoelastic Medium / V.B. Nemtsov // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – Vol. 8. – 2005. – P. 134–147.
8. Черных К.Ф. Нелинейная теория упругости в машиностроительных расчетах. – Л.:Машиностроение 1986–336 с.
9. Хазанович Т.Н. Статистический вывод уравнений вязко-эластичности каучукоподобных полимеров при однородных конечных деформациях. Механика полимеров, «Зинатне» Рига 1969, т. 6, с. 980–986.
10. Бленд Д. Нелинейная теория упругости, М, Мир, 1972,–184 с.
11. Немцов В.Б. Упругость нематических эластомеров. Теоретическая и прикладная механика, вып. 22, Минск 2007, с. 11–17.