

用带滑动函数的 Rouse-Zimm 模型说明某些中等稀聚合物溶液的非线性粘弹性*

吴 其 晔

(青岛化工学院, 青岛)

摘 要

本文介绍了非仿射变形假定和滑动函数的基本概念, 利用 Cox-merz 关系式为一类中等稀聚合物溶液确定滑动函数的形式, 带滑动函数的 Rouse-Zimm 模型被用来定量说明此类材料的非线性流变性, 一些公开发表的实验数据被引证。理论结果与实验数据吻合良好。

关键词 滑动函数、Rouse-Zimm 模型、Cox-Merz 关系、聚合物溶液

非仿射变形假定及滑动函数的概念

为描述聚合物液体的非线性粘弹性, 迄今已提出众多本构方程。一个基于 Rouse-Zimm 模型对聚合物稀溶液提出的著名方程为^[1]

$$T = \sum_{p=1}^N T_p \quad (1)$$

$$T_p + \tau_p \left[\frac{D}{Dt} T_p - (\nabla \mathbf{v}^*)^T \cdot T_p - T_p \cdot \nabla \mathbf{v}^* \right] = n k T \mathbf{1} \quad (2)$$

式中 T 为溶剂中加入聚合物分子所致的偏应力张量, T_p 为 Rouse 分子链第 p 个运动模式对 T 的贡献, τ_p 为相应的松弛时间, $\nabla \mathbf{v}^*$ 为溶剂速度梯度, n 为浓度, N 为分子链平均链段数, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, $\mathbf{1}$ 为单位张量, D/Dt 为实验室系的实质微商。

为使(2)式具有流变本构方程的意义, Lodge 和 Wu 采用仿射变形假定, 即取 $\nabla \mathbf{v}^*$ 与空间位置无关, 于是可用溶液宏观平均速度梯度 $\nabla \mathbf{v}^*$ 替代。设

$$\nabla \mathbf{v}^* = \nabla \mathbf{v} \quad (3)$$

得微分型本构方程

$$T_p + \tau_p \hat{T}_p = n k T \mathbf{1} \quad (4)$$

式中

$$\hat{T}_p = \frac{D}{Dt} T_p - \nabla \mathbf{v}^T \cdot T_p - T_p \cdot \nabla \mathbf{v} \quad (5)$$

* 1987年4月30日收到。

为 T_p 的逆变随流微商。等价的积分型本构方程为

$$T_p(x, t) = \int_{-\infty}^t \mu_p(t-t') [C^{-1}(x, t, t') - 1] dt' \quad (6)$$

式中 μ_p 为记忆函数, C^{-1} 为 Finger 应变张量。

上述方程扩展了聚合物材料线性粘弹性理论, 在二阶剪切变形意义下描述了材料某些性质。但对于“剪切变稀”, “应力超越”等典型非线性性质, 却甚至不能给出定性解释, 致使人们重新考察该理论中各项简化假定的物理意义。

考察的一个重点集中在(3)式规定的“仿射变形”上。Johnson Jr 和 Segalman^[2] 指出, 如果假定微观与宏观应变场不一致, 并用滑动因子 a 描写该非仿射性, 则理论的预言能力大为改善。他们给出的关系式为

$$\nabla \underline{v}^* = \frac{a+1}{2} \nabla \underline{v} + \frac{a-1}{2} \nabla \underline{v}^T \quad (7)$$

许元泽和 Schümmer^[3] 认为高剪切速率和大变形下, 聚合物分子链团的强烈变形, 会扰乱溶剂速度梯度场, 使相对宏观连续统出现运动学滑动。这种滑动还是形变率张量 D 的函数

$$\nabla \underline{v}^* = \nabla \underline{v} - [1 - a(D)] \cdot D \quad (8)$$

Schümmer 和 Otten^[4] 基于状态方程的空间不变性和其它物理客观性要求导出滑动函数的一般表达式为

$$\nabla \underline{v}^* = \nabla \underline{v} - f(D) \quad (9)$$

$$f(D) = \alpha D + III_D \alpha' \left(D^2 + \frac{2}{3} II_D 1 \right) \quad (10)$$

式中 II_D 、 III_D 为 D 的第二、三不变量, $\alpha = \alpha(II_D, III_D)$, $\alpha' = \alpha'(II_D, III_D)$ 为两个待定标量滑动函数。

以上各式形式虽异, 但在平面剪切流场中, 都有两种应变场的关系为

$$\left. \begin{aligned} D^* &= a(\nabla \underline{v}) D \\ \omega^* &= \omega \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

意即其反对称部分相同(共旋), “滑动”只发生在形变率张量 D 上, 式中 $a(\nabla \underline{v})$ 为与宏观速度梯度相关的滑动函数。

基于此, 微分型本构方程改写为

$$T_p + \tau_p \hat{T}_p = n k T 1 \quad (12)$$

式中

$$\hat{T}_p = \hat{T}_p + [1 - a(\nabla \underline{v})] \cdot (D \cdot T_p + T_p \cdot D) \quad (13)$$

称为 T_p 的滑动随流微商。相应的积分型本构方程为

$$T_p(x, t) = \int_{-\infty}^t \mu_p(t-t') [C^{-1*}(t, t') - 1] dt' \quad (14)$$

式中记忆函数如前, 与“滑动”无关; $C^{-1*}(t, t')$ 称广义 Finger 应变张量, 定义为

$$C^{-1*}(t, t') = E^*(t, t') \cdot [E^*(t, t')]^T \quad (15)$$

$E^*(t, t')$ 则可通过解下述初值问题获得:

$$\begin{cases} \frac{D}{Dt'} E^*(t, t') = -E^*(t, t') \cdot (\nabla \underline{e}^*)^T \\ E^*(t, t) = 1 \end{cases} \quad (16)$$

新本构方程的优越性不仅在于定性说明了“剪切变稀”，“应力超越”，“第二法向应力差存在”等现象，物理意义比通过改造记忆函数来改善本构方程明确，而且通过确定滑动函数具体形式，可以达到定量描述聚合物材料的非线性粘弹性。下面运用适用性很广泛的经验定律—Cox-Merz 关系式，为一类中等稀聚合物溶液确定滑动函数形式，并用以说明其非线性流动性，非仿射变形及滑动函数的概念将同时加以讨论。

滑动函数的理论计算

计算出发点归结为：

1° > 基本状态方程取(14)式，记忆函数保持如普通 Rouse-Zimm 模型中记忆函数形式

$$\mu_p(t-t') = \frac{nkT}{\tau_p} e^{-\frac{t-t'}{\tau_p}} \quad (17)$$

取 N 个运动模式线性迭加并分部积分，得

$$T = 2nkT \int_{-\infty}^t \sum_{p=1}^N e^{-\frac{t-t'}{\tau_p}} E^* \cdot D^* \cdot (E^*)^T dt' \quad (18)$$

这是一种改造的 Rouse-Zimm 模型。取 Rouse-Zimm 模型描述中等稀溶液的理由在于，有工作表明^[5,6]，只要溶剂的类型合适，该理论对中等稀溶液也还适用。

2° > 材料的松弛谱取 Rouse 谱。已知按 Rouse 理论和 Zimm 理论计算的动态模量 $G'(\omega)$ 和 $G''(\omega) - \omega\eta_s$ 曲线在高频区有明显差别^[7](见图 1)。且实验表明，某些聚合

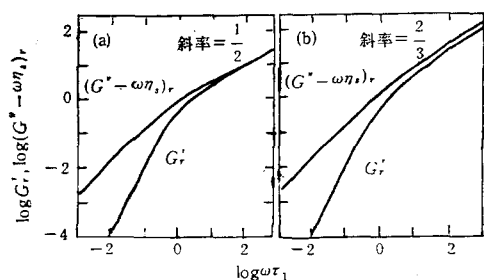


图1 (约化)动态模量随 $\omega\tau_1$ 变化的情形
(a) Rouse 行为 ($h=0$) (b) Zimm 行为 ($h=\infty$)
 η_s —溶剂粘度 τ_1 —最大松弛时间

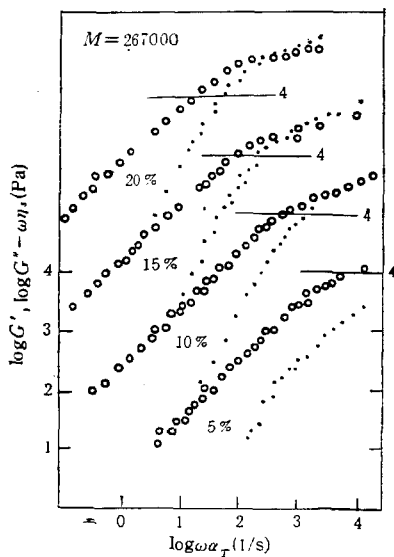


图2 单分散聚苯乙烯的氯化联苯溶液，在各种浓度下的动态模量行为
--- G' -O- $G'' - \omega\eta_s$

物溶液浓度增大时, 其动态流变行为从“Zimm 行为”演变为“Rouse 行为”。图 2 中聚苯乙烯的氯化联苯溶液浓度由 5% 增至 20% 时, 明显表现出此种趋势(图中纵轴的刻度是为浓度 5% 的, 为清晰起见, 其它浓度的曲线适当错开一些, 刻度标在近旁)。

3°> 材料的稳态, 动态流变函数满足 Cox-Merz 经验公式^[8], 即

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (19)$$

大量实验表明^[9], 该式适用于绝大多数浓厚均聚物系统, 包括中等浓度溶液, 其适用范围常跨越 $\dot{\gamma}$ 或 ω 的 3—6 个数量级。

将本构方程(18)分别用于平面稳态剪切流场(剪切速率 $\dot{\gamma} = \text{常数}$, D 的张量不变量为 $\text{II}_D = -\frac{\dot{\gamma}^2}{4}$, $\text{III}_D = 0$) 和小振幅平面振荡剪切流场 ($\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos \omega t$), 滑动函数取 Schiimmer-Otten 记法, 记为 $a(\text{II}_D)$, 经过恰当的数学处理, 得到各流场中材料函数为:

稳态剪切粘度和第一、二法向应力差函数:

$$\eta(\dot{\gamma}) = a(\text{II}_D) n k T \tau_0 \sum_{p=1}^N \frac{\lambda_p}{\lambda_p^2 + [s(\text{II}_D) \dot{\gamma} \tau_0]^2} \quad (20)$$

$$\phi_1(\dot{\gamma}) = 2a(\text{II}_D) n k T \tau_0^2 \sum_{p=1}^N \frac{1}{\lambda_p^2 + [s(\text{II}_D) \dot{\gamma} \tau_0]^2} \quad (21)$$

$$\phi_2(\dot{\gamma}) = -\frac{1}{2} [1 - a(\text{II}_D)] \phi_1(\dot{\gamma}) \quad (22)$$

动态粘度:

$$\eta'(\omega) = n k T \tau_0 \sum_{p=1}^N \frac{\lambda_p}{\lambda_p^2 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (23)$$

$$\eta''(\omega) = n k T \tau_0 \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau_0}{\lambda_p^2 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (24)$$

式中 λ_p 为 Rouse 张量第 p 个本征值, $\tau_0 = \tau_p \lambda_p$ 为材料时间常数, $s(\text{II}_D) = [1 - a^2 \times (\text{II}_D)]^{1/2}$ 也称滑动函数。取 $\omega = \dot{\gamma}$ 时, Cox-Merz 关系式成立, 并以 τ_0 , N 及小振幅振荡中, 滑动函数幂级数展开的首项 $a<0>$ (此处取 $a<0> = 1$) 为基本参数, 得到适于中等稀溶液滑动函数总曲线 $s - \dot{\gamma} \tau_0$ 如图 3 所示。

图 3 中曲线有如下特征:

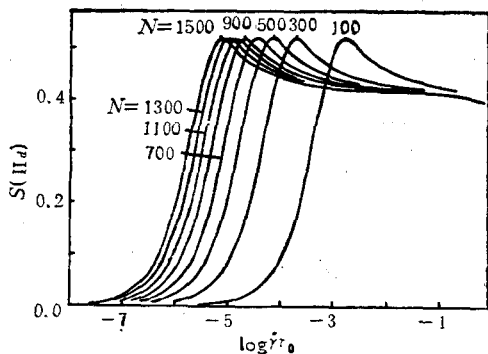


图 3 适于中等浓度聚合物溶液的滑动函数总曲线 ($a<0> = 1$)

i > 小 $\dot{\gamma}$ 下, 材料处于线性流动区, 此时 s 值很小, $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} s = 0$, 由(11)式知, 这相当仿射变形的情形。随着 $\dot{\gamma}$ 增大, s 值迅速增大, 越过极值 $s_{\max}$ 后, s 在相当宽 $\dot{\gamma}$ 范围内(约 3—5 个数量级)取值在 0.4—0.5 间, 这表明非仿射变形和滑动函数描述着高剪切速率下材料的非线性粘弹性。

ii > 对不同分子链段数 N , s 曲线形状相同, 但 N 增大, 曲线向 $\dot{\gamma}\tau_0$ 减小的方向平移, 表明分子量增大时, 材料在更低的 $\dot{\gamma}$ 下开始出现非线性行为, 这与众多实验事实一致。

iii > 图中曲线有相同的极值 $s_{\max} = 0.5162$, 极值位于

$$\lg(\dot{\gamma}\tau_0)|_{s_{\max}} = - \left[4.170 + 2.0 \lg \left(\frac{N}{500} \right) \right] \quad (25)$$

该极值以及极值右方高 $\dot{\gamma}$ 范围内的 s 取值, 与许元泽—Schümer^[3] 对稀溶液得到的滑动函数极值 $s_{\max} = 0.45$ 以及 Johnson-Segalman^[2] 对溶液得到的滑动因子值 $s = 0.5$ 十分接近。

利用回归法, 求得相应图 3 中滑动函数曲线公式为

$$\begin{aligned} s_{\max} \text{ 左方:} \\ s = 0.08634(\dot{\gamma}\tau_0 N^2)^{0.8628} \end{aligned} \quad (26)$$

相关系数 $R = 0.9994$; 运用范围 $\lg(\dot{\gamma}\tau_0) < (0.7 - \lg N^2)$

$$\begin{aligned} s_{\max} \text{ 右方:} \\ s = \frac{0.432}{(\dot{\gamma}\tau_0 N^2)^{0.4766}} + 0.41 \end{aligned} \quad (27)$$

相关系数 $R = 0.9979$; 运用范围 $(1.298 - \lg N^2) < \lg(\dot{\gamma}\tau_0) < -1$

与实验值比较及讨论

1° > 第一、二法向应力差函数

代上面得到的滑动函数(26)、(27)式入第一、二法向应力差函数公式(21)、(22)仍以 N 、 τ_0 、 $a < 0$ 为基本参数, 得到适于中等稀聚合物溶液的无量纲“约化”法向应力差函数总曲线, $(N_1)_r = N_1/nkT = (\sigma_{11} - \sigma_{22})/nkT$, $(N_2)_r = N_2/nkT = (\sigma_{22} - \sigma_{33})/nkT$ 如图 4 所示。

图中曲线具有目前公认的聚合物法向应力差函数的一般特征^[10] $\dot{\gamma}$ 增大时, N_1 值迅速增大, 曲线形状与动态模量 G' 相似, 反映材料弹性的变化, N_2 为负值, 其绝对值也较小。

图中曲线的形状与滑动函数取值相关, 恰在 s 值急剧变化的过渡区 ($s_{\max}$ 附近)。法向应力差曲线呈现明显的弯折。

为检验上述结果, 采用了, Yasuda^[11] 和 Graessley^[12] 的实验数据, 试样见表 1, 其中 C_2 、 A_2 为线性 PS 的 1-氯萘溶液, B 是分子量分布很窄的 PS 的磷酸三甲苯酯溶液。图 5 给出了试样 C_2 、 A_2 的第一法向应力差实验值与理论曲线的关系, 图 6 给出了试样 B 的该种关系。可以看出, 对 C_2 , 直到 $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$, 理论与实验吻合相当好。对 A_2 和 B, 低 $\dot{\gamma}$ 区, 两者符合较好, $\dot{\gamma}$ 较高处, 理论值大于测量值。出现偏差的原因, 可能是高分子量聚合物具有较强的非线性, 而本方法对强非线性流变性预言不佳。

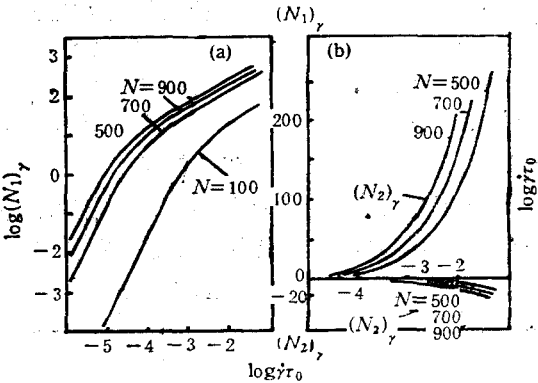


图 4 约化第一、二法向应力差函数的理论曲线 ($\alpha < 0 = 1$)
(a) 双对数坐标; (b) 单对数坐标图。

表 1 几种 PS 溶液参数值

试 样	C_2	A_2	B
$\bar{M}_w(\text{g/mol})$	1.1×10^5	2.0×10^6	1.8×10^6
浓 度	$0.45(\text{g/ml})$	$0.15(\text{g/ml})$	$0.08(\text{重量})$
$T(\text{K})$	298	298	298
$\eta_0(\text{dyn}\cdot\text{s}/\text{cm}^2)$	1.66×10^3	1.4×10^4	3.9×10^3

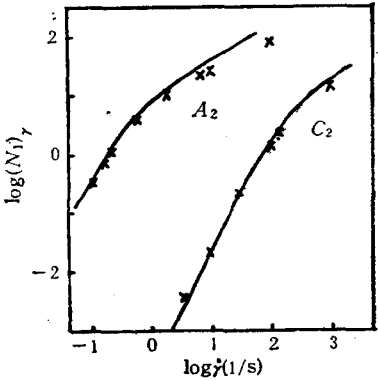


图 5 样品 C_2 、 A_2 的第一法向应力差函数测量值(x)与理论曲线比较

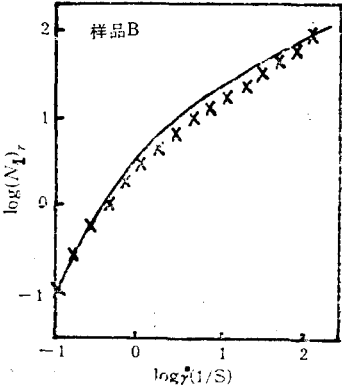


图 6 样品 B 的第一法向应力差函数测量值与理论曲线比较

2°> 对应力超越现象的说明

原静止的流体在 $t' = 0$ 时, 突然获得恒剪切速率 $\dot{\gamma}_0$, 其切应力 σ_{12} 与第一法向应力差函数 N_1 可由本模型状态方程(18)求得

$$\sigma_{12}(t, \dot{\gamma}) = a_0 n k T \dot{\gamma}_0 \sum_{p=1}^N \frac{[1 - e^{-t/\tau_p} \cos(s_0 \dot{\gamma}_0 t) + s_0 \dot{\gamma}_0 \tau_p e^{-t/\tau_p} \sin(s_0 \dot{\gamma}_0 t)] \tau_p}{1 + (s_0 \dot{\gamma}_0 \tau_p)^2} \quad (28)$$

$$N_1(t \cdot \dot{\gamma}_0) = \frac{2a_0}{s_0} n k T \dot{\gamma}_0 \sum_{p=1}^N \frac{[\dot{\gamma}_0 \tau_p s_0 (1 - e^{-t/\tau_p} \cos(s_0 \dot{\gamma}_0 t)) - e^{-t/\tau_p} \sin(s_0 \dot{\gamma}_0 t)] \tau_p}{1 + (s_0 \dot{\gamma}_0 \tau_p)^2} \quad (29)$$

式中 a_0 、 s_0 为相应于 $\dot{\gamma}_0$ 的滑动函数值。

函数 σ_{12} 、 N_1 具有极值，第一极大值分别位于 $\dot{\gamma}_0 t_1 = \pi/2s_0$ (对 σ_{12})， $\dot{\gamma}_0 t_2 = \pi/s_0$ (对 N_1)。该极值表征着所谓“应力超越现象”，意即在突然起始的剪切流动中，随着切应变增大，应力在超越一极值后才趋于恒定。本模型预言的应力极值位置是 $\dot{\gamma}$ 的函数，且 $\dot{\gamma}_0 t_2 = 2\dot{\gamma}_0 t_1$ 。表 2 给出表 1 中试样 B 在不同 $\dot{\gamma}_0$ 下，应力极值位置实验值^[12]与此吻合。

表 2 不同 $\dot{\gamma}_0$ 下应力极值位置

$\dot{\gamma}_0 (s^{-1})$	107.0	42.7	17.0	6.77	2.69
$\dot{\gamma}_0 t_1$	11.8	6.15	4.37	3.67	2.69
$\dot{\gamma}_0 t_2$	23.5	14.1	9.27	6.77	5.38

3°>关于滑动函数极值的讨论

图 3 中，极值 s_{max} 把滑动函数曲线分成明显的两部分(左低右高)，分别表征着材料的线性和非线性粘弹性，极值 s_{max} 描述着材料流动性的转折。按(25)式，可得极值位于

$$\dot{\gamma}|_{s_{max}} \approx (1.75 - 1.80) \cdot 1/\tau_1 \quad (30)$$

式中 τ_1 为最大松弛时间。这表明，两种速度梯度场间强烈的非仿射性，是在 $\dot{\gamma}$ 增至略大于最大松弛时间倒数时明显表现出来的。对此可做如下解释：低形变速率下，宏观运动的特征时间较长，分子链的各种运动模式，包括与最大松弛时间相关联的运动，都有足够的时间实现松弛，使微观形变与宏观变形同步。而在大形变速率下，运动特征时间较短，此时分子链的某些主要运动模式(或说某些主要松弛机构，它们对应于前几个最大松弛时间)得不到足够的时间实行充分的松弛，由此导致了两种形变场的非仿射。

致谢 上述工作得到联邦德国 Aachen 工业大学 Schümmer, P., 教授的指导和 Otten, B., 先生的帮助,特此致谢。

参 考 文 献

[1] Lodge A. S. and Wu Y. J., *Rheol. Acta*, 1971, 10, 539.
[2] Johnson M. W. Jr. and Segalman D., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1971, 2, 255.
[3] Hsü Y. T., Schümmer P., *Rheol. Acta*, 1983, 22, 348—353.
[4] Schümmer, P. and Otten, B., DFG-Forschungsbericht Schu 277/23-1, 1985.
[5] Ferry J. D., Williams M. L. and Stern D. M., *J. Chem. Phys.*, 1954, 58, 987.
[6] DeMallie R. B., Birnooim M. H., Frederick J. E., Tschoegl N. W. and Ferry J. D., *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 538.
[7] Ferry, J. D., *J. Polym. Sci.*, 1966, C15, 307.
[8] Cox W. P. and Merz E. H., *J. Polym. Sci.*, 1958, 28, 619.
[9] Kulicke W. M., Porter R. S., *Rheol. Acta*, 1980, 19.
[10] Nielsen L. E., "Polymer Rheology", Marcel Dekker, 1977.
[11] Yasuda K., Armstrong K. C., and Cohen R. E., *Rheol. Acta*, 1981, 20, 163—178.
[12] Graessley W. W., Park W. S. and Crawley R. L., *Rheol. Acta*, 1977, 16, 291—301.

PREDICTION OF THE NON-LINEAR RHEOLOGY OF SOME POLYMER SOLUTIONS BY MEANS OF THE ROUSE-ZIMM MODEL WITH SLIPPAGE

WU Qiye

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao)

ABSTRACT

Non-affine deformation and the slippage function are discussed. The slippage function is determined for some polymer solutions with moderate concentration by means of the Cox-Merz rule. The non-linear viscoelasticity of these solutions is described with the aid of the Rouse-Zimm model with slippage function. The theoretical predictions show good agreement with published experimental data.

Key words Slippage, Rouse-Zimm model, Polymer solution, Cox-Merz rule, Non-linear viscoelasticity