

刚性聚合物稀溶液流变性质的计算

II. 非定常流动*

徐臻昉 范西俊

(浙江大学化工系, 杭州 310027)

摘 要

本文继续前一篇文章讨论描述刚性聚合物稀溶液流变性质的多棒刚杆分子模型, 计算了应力发展的非定常剪切流动, 结果表明, η^+ 将有所希望的“过冲”现象, 且在无因次时间常数 $\tau \geq 5$ 后, 流变性质达到定常均匀剪切流的结果, 同时亦可方便地导得多球刚杆分子模型和无水学相互作用的刚性哑铃模型的结果。这些结果表明, 此模型是较为完善的描述刚性聚合物稀溶液的分子模型。本文还对 $W_e \leq 0.7$ 的情况作了深入的分析, 比较了各阶近似解的计算结果。表明在 $W_e \leq 0.7$ 时, 用二阶近似解可代替高阶近似解计算, 不会造成很大的误差, 但可大大缩短计算时间。

关键词 稀溶液、刚性分子、分子模型

在前一篇文章^[1]中已讨论了多棒刚杆分子模型在定常均匀流动下的情况。这里将进一步用此模型作非定常均匀流动的数值模拟。在求解扩散方程时, 仍将采用 Galerkin 法。由于分布函数与时间有关, 因此按 Galerkin 法的加权余量表达式得到的将是一组常微分方程。求解常微分方程的初值问题有许多方法, 常用的有特征值、特征矢量法, 这个方法在 Weissenberg 数(We)很大时, 系数矩阵出现病态条件, 为此 Kim 等人^[2]采用双正交法, 从而避免了这一情况。本文将采用四阶 Rungkuta 法, 不管系数矩阵是否出现病态, 此法均适用, 但付出的代价是计算时间的增加。

分子模型和应力张量表达式

本文继续讨论多棒刚杆分子模型描述刚性聚合物稀溶液在均匀流动下的性质。对于这一模型, 其扩散方程和应力张量表达式均已导出^[1], 结果如下:

$$\begin{aligned} \text{扩散方程: } \frac{\partial f}{\partial t} = & \frac{1}{6\lambda_N^0} \frac{\partial}{\partial u} \cdot \frac{\partial}{\partial u} f - \frac{\tilde{Z}}{Z_{\perp}} \left(-\frac{\partial}{\partial u} \cdot [\mathbf{K} \cdot \mathbf{u} - \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}\mathbf{u}\mathbf{u}] f \right) \\ & + \left(\frac{Z_{\perp} - \tilde{Z}}{2Z_{\perp}} \right) \frac{\partial}{\partial u} f \end{aligned} \quad (1)$$

* 中国科学院高分子物理开放实验室和浙江省自然科学基金资助课题;
本刊 1989 年 6 月 17 日收到。

$$\begin{aligned}
 \text{应力张量: } \tau_p = & 3nKT\lambda_N^{(1)} \frac{Z}{\tilde{Z}} \left(\frac{\tilde{Z}}{Z_{\perp}} + \frac{\xi_{\parallel}}{\xi_{\perp}} - 1 \right) \langle uu \rangle_{(1)} \\
 & - nKT \frac{Z}{\tilde{Z}} \left(\frac{\xi_{\parallel}}{\xi_{\perp}} - 1 \right) (\hat{g} - 3\langle uu \rangle) \\
 & - \frac{3}{2} nKT\lambda_N^{(1)} \frac{Z}{\tilde{Z}} \left(\frac{\tilde{Z}}{Z_{\perp}} + \frac{\xi_{\parallel}}{\xi_{\perp}} - 1 \right) \{ \langle uu \rangle \cdot \dot{\xi} + \dot{\xi} \cdot \langle uu \rangle \} \\
 & + 3nKT\lambda_N^{(1)} \frac{Z}{Z_{\perp}} \left(\frac{\tilde{Z}}{Z_{\perp}} - 1 \right) \langle uu \rangle \cdot \dot{\xi} \quad (2)
 \end{aligned}$$

为了求得 τ_p 的精确形式,首先必须求出位形空间的分布函数 $f(u, t)$, 以获得本构方程中的各系综平均量. 对扩散方程的求解可分为两种情况. 二阶近似和高阶近似, 二阶近似可得到分析表达式, 而高阶近似只能用数值计算.

1. 二阶近似

本文主要讨论应力发展的非定常剪切流动. 对 $W_e \leq 0.7$ 的情况, 根据所假设的近似函数 $f^{(N)[1]}$, 取 $N=1$ 后, 可得到扩散方程的余量 $R(f^{(1)})$, 采用 Galerkin 法, 经整理可得到如下的常微分方程组:

$$\begin{cases} \frac{\partial A_{10}^0}{\partial \tau} = -A_{10}^0 - \frac{6}{7} W_e A_{11}^1 & (3) \\ \frac{\partial A_{11}^0}{\partial \tau} = -A_{11}^0 + W_e A_{11}^1 & (4) \\ \frac{\partial A_{11}^1}{\partial \tau} = -A_{11}^1 + W_e T_{r_2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{14} A_{10}^0 - \frac{1}{T_{r_1}} A_{11}^0 \right) & (5) \end{cases}$$

式中 $\tau = t/\lambda_N^{(1)}$ 是无因次时间. 当 $\tau = 0$ 时, 仅 $A_{00}^0(0) = \frac{1}{4\pi W_e}$, 其余系数均为 0, 则物质函数为:

$$\begin{cases} \frac{\eta^+ - \eta_-}{nKT\lambda_N^{(1)}} = \frac{2}{5} T_{r_2} \left[T_r + \frac{3}{2} (1 - T_{r_1}) \right] \\ \frac{\phi_1^+}{nKT\lambda_N^{(1)2}} = 0 \\ \frac{\phi_2^+}{nKT\lambda_N^{(1)2}} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

当 $\tau \approx 0$ 时, 利用特征值, 特征矢量法可求得三个系数, 将所得系数代入应力张量表达式后, 可得到物质函数 $(\eta^+ - \eta_-)/nKT\lambda_N^{(1)}$, $\phi_1^+/nKT\lambda_N^{(1)2}$, $\phi_2^+/nKT\lambda_N^{(1)2}$ 的分析表达式.

2. 高阶近似

为适应多种流动的计算, 在直角坐标系中速度梯度仍设置 5 个非零分量, 且与定常流动时一样. 于是, 对非定常流动的数学处理与定常流动完全相似, 不同点在于多一个对时间的偏导项. 假设近似函数 $f^{(N)}$ 与定常流动时相同^[1], 但系数 A_{lm}^i 与时间有关, 采用 Galerkin 法, 权函数即为基函数, 则有:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi R(f^{(N)}) \phi_{n'm'}^{i'} d\theta d\phi = 0 \quad \begin{pmatrix} i' = 0, 1 \\ n' = 1, N \\ m' = i', n' \end{pmatrix} \quad (7)$$

将 $R(f^{(N)})$ 的表达式代入上式, 并利用球谐函数的正交性, 则可得到一组非齐次线性常微分方程组, 用四阶 Rung-Kuta 法求解, 从而确定 $A_{im}^{(N)}$ 及 $f^{(N)}$. 进一步求得偏应力张量各分量中的系综平均量, 从而确定其值, 它们也仅依赖于三个系数 $A_{10}^0(\tau)$ 、 $A_{11}^0(\tau)$ 、 $A_{11}^1(\tau)$.

计算结果与讨论

对应力发展的非定常剪切流动, $\underline{K}(\epsilon)$ 具有下列形式:

$$\underline{K}(\epsilon) = H(\epsilon) \underline{K} \quad (8)$$

式中 $H(\epsilon)$ 是 Heaviside 函数, $\underline{K}$ 仅有一个非零分量, 即 $K_2 = \dot{\gamma}$, 则无因次物质函数为:

$$\eta^{+(*)} = \frac{\eta^+ - \eta_-}{nKT\lambda_N^{(1)}} = \tau_{pyx}^{+(*)} / K_2 = (\tau_{pyx}^{*(s)+} + \tau_{pyx}^{*(a)+}) / K_2 \quad (9)$$

$$\text{第一法向应力差系数: } \phi_1^+ / nKT\lambda_N^{(1)2} = (\tau_{pxx}^{*(s)+} - \tau_{pzy}^{*(s)+}) / W_e K_2^2 \quad (10)$$

$$\text{第二法向应力差系数: } \phi_2^+ / nKT\lambda_N^{(1)2} = (\tau_{pzy}^{*(s)+} - \tau_{pzz}^{*(s)+}) / W_e K_2^2 \quad (11)$$

在 $W_e \leq 0.7$ 时, 二阶近似分析表达式计算的结果与高阶近似 ($n = 22$) 的数值解见图 1 至图 3. 从这些图中可看出, 二阶近似解均大于高阶近似解, 但两者相差并不是很大. 因此在 $W_e < 0.7$ 的低剪切非定常流中, 可用二阶近似替代高阶近似.

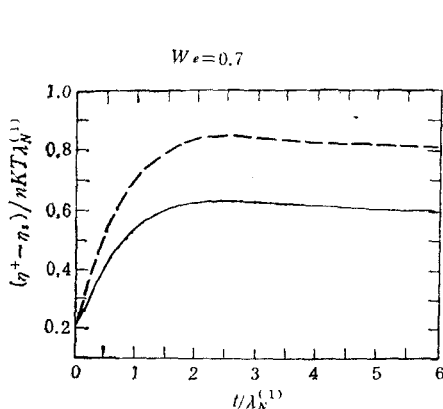


图 1 $W_e = 0.7$ 时, 粘度函数的二阶近似与高阶近似的比较

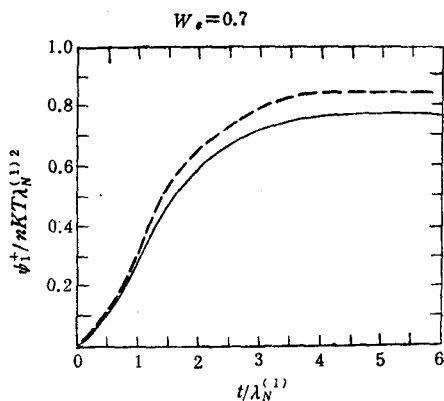


图 2 $W_e = 0.7$ 时, 第一法向应力差系数 ϕ_1 的二阶近似与高阶近似解的比较

物质函数与 W_e 数的关系见图 4 至图 6, 图中表明在 W_e 数达一定值后, 出现“过冲”现象. 同时还伴有“低冲”发生, 但在 W_e 数较小时, 变化平缓, 没有上述两种现象. 对这种现象的解释为, 当 $t > 0$ 时, 刚杆突然受到一剪切率作用. 如果 W_e 较小, 分子运动的特征时间小于或相当于流体宏观变形的特征时间, 刚杆沿剪切方向取向与流体的变形运动同步. 物质函数单调地逐渐趋近于定常剪切流的相应值. 如果 W_e 大到一定值, 分子

运动的特征时间比流体宏观变形特征时间大得多,刚杆的取向迟后于流体的宏观变形,首先表现为刚杆来不及沿剪切方向与流体变形同步取向,对流体产生较大的阻力,因此宏观

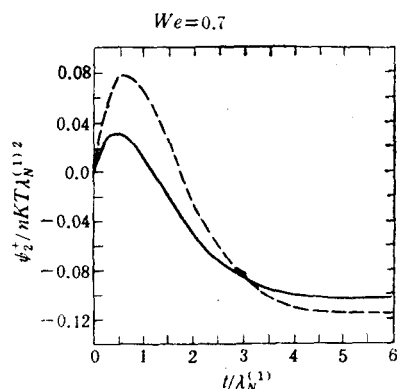


图3 $We = 0.7$ 时,第二法向应力差系数 ψ_2 的二阶近似与高阶近似解的比较

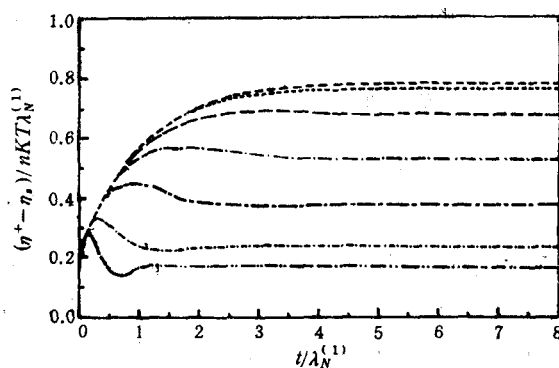


图4 应力发展后剪切粘度随 t 的变化关系

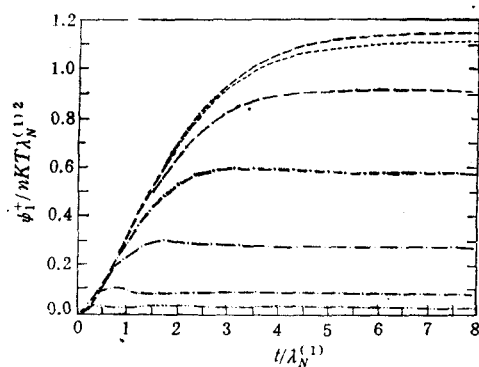


图5 应力发展后第一法向应力差系数随 t 的变化

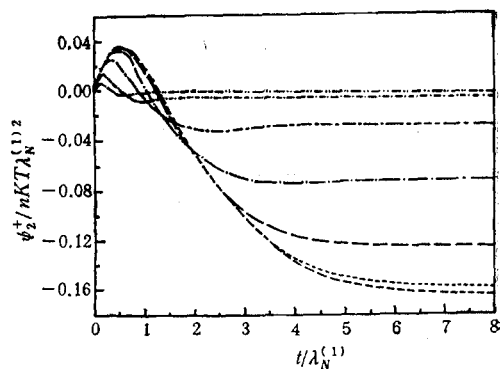


图6 应力发展后第二法向应力差系数随 t 的变化

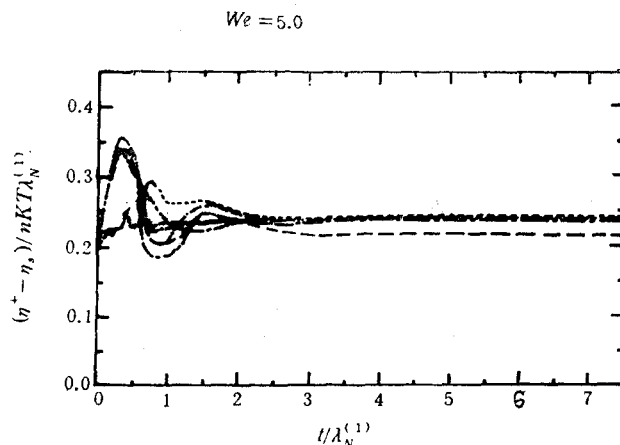


图7 在 $We = 5.0$ 时,各阶近似解对应力发展中粘度影响的比较

上出现物质函数值的“过冲”现象。随后, 刚杆又不能随流体微元的旋转同步偏离剪切方向, 出现过度取向现象, 物质函数出现“低冲”。经过这两个区域后, 物质函数迅速趋向定常流动的结果, 从图中可看出, 在无因次时间 $\tau = t/\lambda_N^{(1)} > 5$ 后, 物质函数值变化很小。

对数值模拟中近似函数所取阶数的影响见图 7 至图 8。从两图中可看出, 在阶数较低时, 物质函数将出现振荡, 当阶数 $N > 14$ 时, 计算所得的粘度函数不再变化, 因此为获得正确的结果在以前的计算中我们取 20 阶。

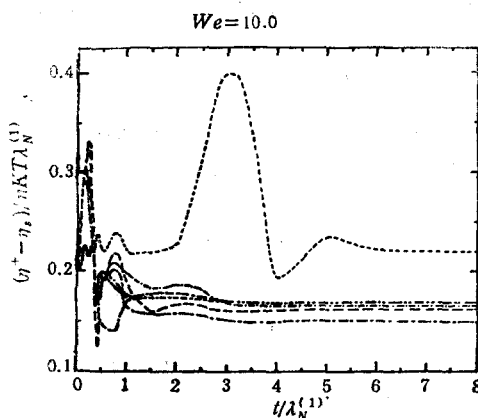


图 8 在 $We = 10.0$ 时, 各阶近似解对应力发展中粘度影响的比较

如果在多棒刚杆模型中, 三个参数 T_{r_1} , T_{r_2} 及 T_r 的值均取为 1, 则模型可简化成无水力学相互作用的刚性哑铃模型, Kim 等人^[2]已采用双正交的特征系统法求解系数 A_{nm}^i 的常微分方程组, 计算了刚性哑铃的非定常剪切流情况。若 T_{r_1} 、 T_{r_2} 取为 1, 则可简化为各向异性水力学相互作用的多球刚杆模型。因此, 多棒刚杆模型的数值模拟计算能包括前人的工作。

结 论

根据以上分析, 可获得如下的结论:

(1) 采用多棒刚杆模型作应力发展的剪切流动计算时各物质函数在无因次时间 $\tau = t/\lambda_N^{(1)} > 5$ 后, 趋向于定常流动的数值, 表明此模型可合适于描述刚性聚合物稀溶液的流变特性。

(2) 在 $We < 0.7$ 时, 可用 $N = 1$ 的二阶近似解代替高阶近似解直接计算, 不会带来很大的误差。

(3) 根据各阶近似解的比较, 可知在 We 较高时, 要获得正确合理的结果, 阶数要在 14 以上。

根据定常流动及应力发展的非定常剪切流动的计算表明, 多棒刚杆分子模型有希望成为描述刚性聚合物溶液的较为完善的分子模型, 对它作进一步的流动计算是必要的, 也是富有意义的。

参 考 文 献

- [1] 徐臻昉, 范西俊, 高分子学报, 1990(6), 703.
[2] Strand, S. R., Kim, S., Karrila, S. J., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1987, 24, 311.

RHEOLOGY OF DILUTE SOLUTIONS OF RIGID
RODLIKE MACROMOLECULAR

II. Unsteady-State Flow

XU Zhenfang and FAN Xijun

(Dept. of Chem. Eng., Zhejiang University, Hangzhou 310027)

ABSTRACT

In this paper, we continue to discuss the rheological properties of suspension of multi-rod rod model in unsteady flow and calculate the material functions after inception of steady shear. The results revealed that the curves of material functions monotonically approached their steady-state values when the Weissenberg number was relatively small, and the expected overshoot of the curves of material functions would appear when we was large enough, and that the transient phenomena of material functions almost totally disappeared after $\tau = t/\lambda_N^{(1)} \geq 5$. The results of multi-bead and rigid dumbbell models without the hydrodynamic interaction can be derived from this model with ease. All above mentioned indicate that the model is most sophisticated one of describing the dilute solutions of rigid rodlike polymer. In the paper, we made a detailed analysis for the case of $W_e = 0.7$ and a comparison between approximate solutions of various orders. When $W_e < 0.7$, we can adopt the second order approximate solution instead of the high order numerical solution to minimize the calculation and without the risk of producing a intolerable error.

Key words Dilute solution, Rigid rodlike molecular, Molecular model