

# 高聚物的粘弹性

董攀艺 3160102080

## 一、高聚物的粘弹性性质

### 1、橡胶的高弹性

(1)、弹性模量很小，而形变量很大，因此把橡胶类物质的弹性形变叫做高弹形变。

相较于铜、钢等形变量只有原试样的 1%，橡胶的高弹形变可达 1000%。橡胶的弹性模量极小来自橡胶分子链的性质。常温下橡胶的长链分子处于蜷曲状态；在受外力拉伸时，等价于将蜷曲的分子链拉直，由于分子链的各原子间的热运动，分子链期望回复到原来比较蜷曲的状态，因此形成了回缩力，这解释了形变的可逆性。同时由于分子链的回缩力较小，使得橡胶的弹性模量很小。除此之外，随着温度的升高，分子链的热运动增加，回缩力增大，对应弹性模量随温度上升。

(2)、形变需要时间。橡胶受到外力压缩或拉伸时，形变总是随时间而发展的，最后达到最大形变，称为蠕变；拉紧的橡胶带会逐渐变松，称作应力松弛。整个橡胶分子链的运动或链段的运动需要克服分子间的作用力和内摩擦力。高弹形变就是靠分子链段的运动来实现的，整个分子链从一种平衡状态过渡到与外力相适应的平衡状态需要时间，因此橡胶发生形变需要时间。

(3)、形变时有热效应。橡胶被拉伸时放热，回缩时吸热，被称作热弹效应。橡胶伸长时，分子链由混乱排列变成比较有规则的排列，此时熵值减少；同时由于分子间的内摩擦而产生热量；另外，由于分子规则排列而发生结晶，在结晶过程中也会放出热量。

### 2、橡胶的熵弹性

橡胶被拉伸时发生的高弹形变，除去外力后可回复原状，即形变是可逆的，因此可以利用热力学第一定律和第二定律分析橡胶性质。

假定长度为 $\ell_0$ 的橡皮试样，等温时受力 $f$ 拉伸，伸长为 $d\ell$ ，由热力学第一定律可知，体系的内能变化等于体系吸收的热量与体系对外做功的差，即 $du = \delta Q + \delta W$ 。橡皮被拉长时，体系对外作的功应包括两部分：一部分是拉伸过程中体积变化所作的功 $-pdV$ ；另一部分是拉伸过程中形状变化所作的功 $-fd\ell$ ，则转化为 $\delta W = pdV - fd\ell$ 。

根据热力学第二定律，对于等温可逆过程， $\delta Q = TdS$ 。

整合后得到 $du = TdS - pdV + fd\ell$ 。

实验中发现，橡胶拉伸过程中体积几乎不变， $dV \approx 0$ ，则 $du = TdS + fd\ell$

对应可以得到外力的关系 $f = \left(\frac{\partial u}{\partial \ell}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_{T,V}$ 。在此式中可以看出外力作用在橡胶上时，橡胶的内能与橡胶的熵均随着橡胶长度的变化而变化。

由于 $\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_{T,V}$ 在实验中并无法直接测量，利用吉布斯自由能进行转换。

吉布斯自由能： $F = H - TS = u + pV - TS$

发生微小变化时， $dF = du + pdV + Vdp - TdS - SdT = fd\ell + Vdp - SdT$

由此可得， $f = \left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_{T,P} - S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\ell,P}$

代回，有 $\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_{T,V} = -\left[\frac{\partial}{\partial \ell}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\ell,P}\right]_{T,V} = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_{T,P}\right]_{\ell,V} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\ell,V}$

高分子材料的形变与时间有关的，这种关系介于理想弹性体和理想粘性体之间（往往对应玻璃态转变温度与熔点之间），因此高分子材料常被称为粘弹性材料。

由此，外力的关系可以转化为 $f = \left(\frac{\partial u}{\partial \ell}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\ell,V}$ ，此时 $\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\ell,V}$ 可以直接在等长度等体积下改变橡胶样品的温度测得。

由此式推测，如果对同一橡胶样品拉伸至不同长度  $\ell$  作为对照，就可以绘制一组  $f$ - $T$  的直线。同时，对实验中所得图像（如图 1 所示）外推至  $T=0$  时，这组直线几乎都经过原点，即  $(\frac{\partial u}{\partial \ell})_{T,V} \approx 0$ ，从物理角度理解，即随着橡胶拉伸，橡胶的内能几乎不变，主要是熵的变化。在外力作用下，橡胶的分子链由原来的蜷曲状态变为伸展状态，熵值由大变小，终态是一种不稳定的体系，当外力除去后就会自发地回复到初态。这种对应  $(\frac{\partial u}{\partial \ell})_{T,V} = 0$  的橡胶作为一种理想情况（对应理想气体），定义等温变化过程中内能保持不变的弹性体为理想高弹体。

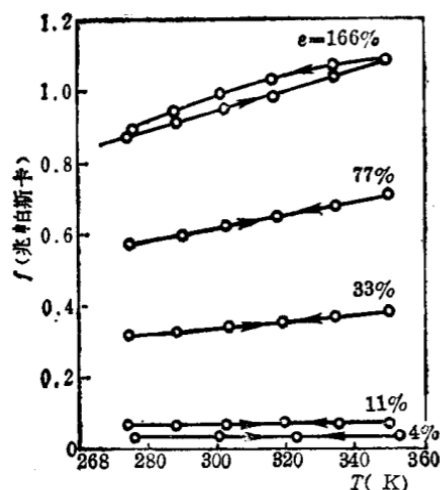


图 1、橡胶样品在不同拉伸长度下温度与拉力之间的关系

## 一、简单粘弹性模型以及性质模拟

### 1、高聚物的弹性模量

当  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t$  时，因应力变化比应变领先一个相位角  $\delta$ ，故  $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ ，展开后  $\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta$

$$\text{定义 } E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta, \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad \text{则 } \sigma(t) = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

$$\text{对应取复数量 } E^* = E' + iE'' \text{ 并取 } \tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

$$\text{此时的应力和应变写成 } \varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad \sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta}$$

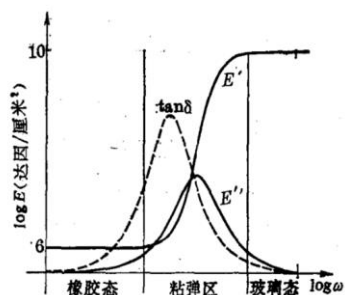


图 2、高聚物的模量区域变化

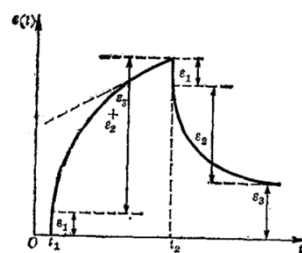


图 3、高聚物的蠕变与应力松弛曲线

### 2、Maxwell 模型

通过理想弹簧（弹性）与理想粘壶（粘性）的串联组合模拟高分子的力学松弛过程。

理想弹簧的力学性质服从胡克定律，应力和应变与时间无关  $\sigma = E\varepsilon = \frac{E}{D}$

理想粘壶满足牛顿流体定律的液体，应力和应变与时间有关  $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$

对模型分析，两个元件的应力与总应力相等  $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ ，

总应变等于两个元件的应变之和  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

总应变速率等于两个元件应变速率之和  $\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt}$

代入，有  $\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$  (Maxwell 模型的运动方程)

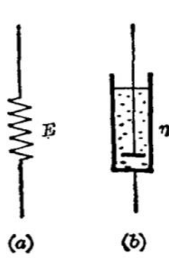


图 7-73 力学元件示意图  
a 理想弹簧 b 理想粘壶

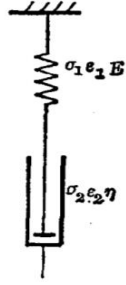


图 7-74 Maxwell 模型

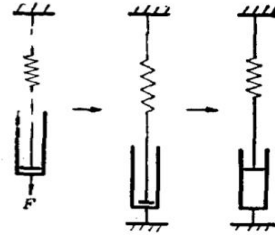


图 7-75 Maxwell 模型的蠕变过程

图 4、Maxwell 模型

### 1) Maxwell 模型的应力松弛过程

应力松弛过程中总形变固定不变， $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$

Maxwell 模型的运动方程转化为  $\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$ ，即  $\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} dt$

解得  $\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ ， $\sigma_0$  对应  $t=0$  时起始应力， $\tau = \frac{\eta}{E}$

(模量表示：由应力关系，得  $E(t) = E(0) e^{-\frac{t}{\tau}}$ )

由此，可以绘制 Maxwell 模型的应力松弛曲线。

对照高聚物的蠕变与应力松弛曲线，形状可以较好地符合。

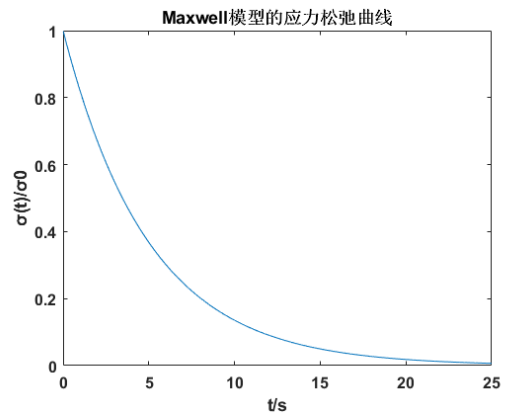


图 5、Maxwell 模型的应力松弛曲线

### 2) Maxwell 模型的模拟高聚物的动态力学行为

由上述解，代入 Maxwell 模型的运动方程  $\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{\sigma_0}{E} i\omega e^{i\omega t} + \frac{\sigma_0}{\eta} e^{i\omega t}$

对  $t_1$  到  $t_2$  的时间积分， $\varepsilon(t_2) - \varepsilon(t_1) = \frac{\sigma_0}{E} (e^{i\omega t_2} - e^{i\omega t_1}) + \frac{\sigma_0}{i\omega\eta} (e^{i\omega t_2} - e^{i\omega t_1}) = (\frac{1}{E} + \frac{1}{i\omega\eta}) [\sigma(t_2) - \sigma(t_1)]$

应变增量除以应力增量即复数柔量  $D^*$   $D^* = \frac{\varepsilon(t_2) - \varepsilon(t_1)}{\sigma(t_2) - \sigma(t_1)} = \frac{1}{E} + \frac{1}{i\omega\eta} = D - i \frac{D}{\omega\tau}$

实数柔量  $D' = D$ ，虚数柔量  $D'' = \frac{D}{\omega\tau} = \frac{1}{\omega\eta}$

应力增量除以应变增量即复数模量  $E^*$   $E^* = \frac{\sigma(t_2) - \sigma(t_1)}{\varepsilon(t_2) - \varepsilon(t_1)} = \frac{1}{\frac{1}{E} + \frac{1}{i\omega\eta}} =$

$$\frac{E\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} + i \frac{E\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

实数模量  $E' = \frac{E\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}$ ，虚数模量  $E'' = \frac{E\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$ ， $\tan\delta = \frac{1}{\omega\tau}$

绘制图像后发现，储存模量  $E'$  与损耗模量  $E''$  形状能够较好地符合，但是  $\tan\delta$  形状不符

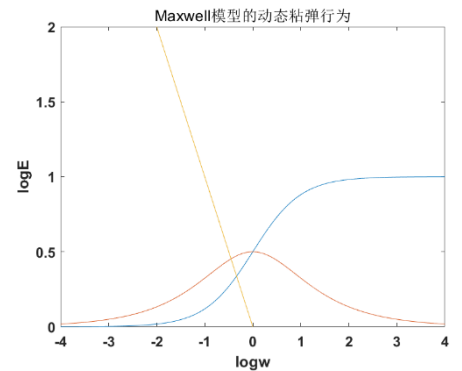


图 6、Maxwell 模型的动态粘弹行为

## 3、Voigt 模型

Voigt 模型由理想弹簧与理想粘壶并联构成。此时，应力满足  $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ ，应变相同  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ 。

Voigt 模型的运动方程  $\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$

Voigt 模型可以用来模拟交联高聚物的蠕变过程。由于粘壶的作用弹簧不能立刻被拉开，而是随粘壶一起慢慢被拉伸；回缩时由于弹簧的回复力，整个模型也慢慢回复。

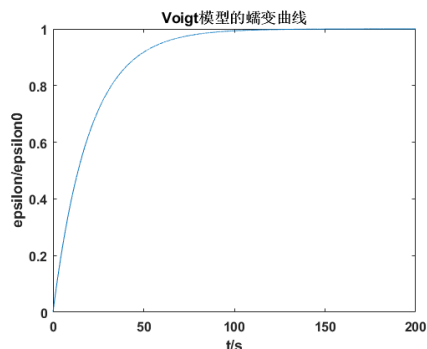


图 8、Voigt 模型的蠕变曲线

(1) Voigt 模型的蠕变过程

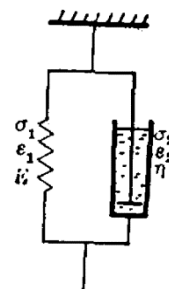
蠕变过程，应力保持不变  $\sigma = \sigma_0$  则运

$$\text{动方程 } \frac{d\varepsilon}{\sigma_0 - E\varepsilon} = \frac{dt}{\eta}$$

初始条件:  $t=0$  时,  $\varepsilon = 0$

$$\text{解得 } \sigma(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) = \varepsilon(\infty) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad \text{图 7、Voigt 模型}$$

(蠕变柔量形式: 由应力关系, 得  $D(t) = D(\infty) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ )



对照高聚物的蠕变曲线，可以发现能够较好地符合形状。

(2) Voigt 模型模拟高聚物的动态力学行为

应变为  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$  时,  $\sigma(t) = E\varepsilon_0 e^{i\omega t} + i\omega\eta\varepsilon_0 e^{i\omega t}$

复数模量  $E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = E + i\omega\eta$  即  $E' = E$ ,  $E'' = \omega\eta$

复数柔量  $D^* = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma(t)} = \frac{D}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{D\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$  即  $D' = \frac{D}{1 + \omega^2\tau^2}$ ,  $D'' = \frac{D\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$ ,  $\tan\delta = \omega\tau$

可以发现  $D'$  与  $D''$  能够符合形式，而  $\tan\delta$  不能够满足高聚物应有的形式。

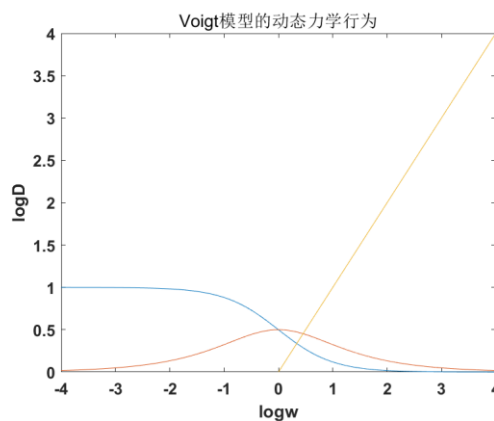


图 9、Voigt 模型的动态力学行为

#### 4、四元件模型

四元件模型可以看做 Maxwell 模型和 Voigt 模型的串联组成，此模型可以说明高聚物在任何情况下都有弹性和粘性存在。

此模型能较好地模拟线性高聚物的蠕变过程。

蠕变过程  $\sigma = \sigma_0$ ，因而高聚物的形变方程可以写为

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t$$

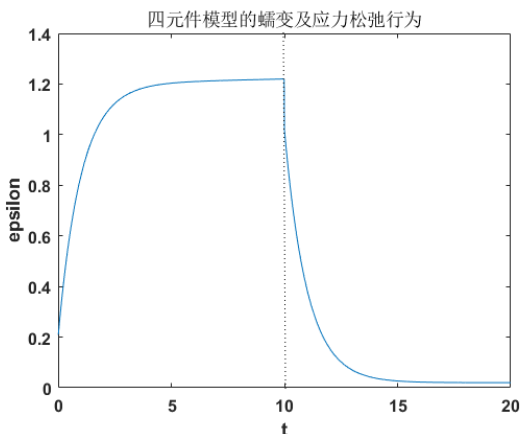


图 11、四元件模型的蠕变及应力松弛行为

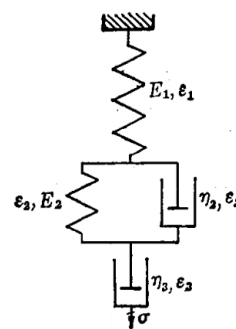


图 10、四元件模型

## 5、多元件模型

### (1) 广义 Maxwell 模型 (Maxwell-Meichert 模型)

广义 Maxwell 模型是取任意多个 Maxwell 单元并联而成的。让每个单元由不同模量的弹簧和不同粘度的粘壶组成，因而具有不同的松弛时间，当模型在恒定应变 $\varepsilon_0$ 作用下，其应力应为诸单元应力之和。

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \sum_i^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

$$E(t) = \sum_i^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

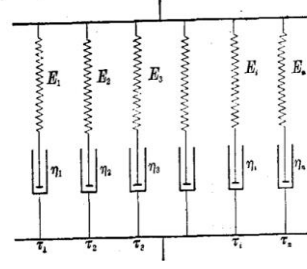


图 12、广义 Maxwell 模型

例：取两个 Maxwell 单元并联构成的应力松弛行为，可以绘制 t-E 关系图像  
与聚异丁烯的应力松弛曲线对比可以发现能够较好地满足实验结果。

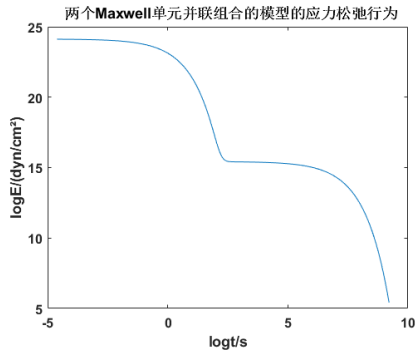


图 13、两单元 Maxwell 模型的应力松弛行为模拟

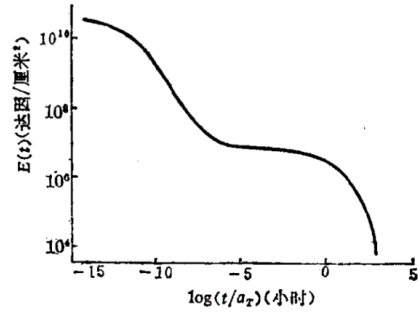


图 14、聚异丁烯 25°C 的应力松弛曲线

由此更进一步，当  $n \rightarrow \infty$  时，模量可以写为积分形式  $E(t) = \int_0^\infty f(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$

### (2) 广义 Voigt 模型 (Voigt-Kelvin 模型)

广义 Voigt 模型是取任意多个 Voigt 模型串联形成的，系统的总形变是全部 Voigt 单元形变的加和。

$$\varepsilon(t) = \sum_i^n \varepsilon_i(\infty) (1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}})$$

$$D(t) = \sum_i^n D_i (1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}})$$

当  $n \rightarrow \infty$  时，上式可以写成积分形式

$$D(t) = \int_0^\infty g(\tau) (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) d\tau$$

同时，由于 t-模量的图像常用对数表示，

$$\text{定义 } H(\tau) = \tau f(\tau) \quad L(\tau) = \tau g(\tau)$$

模量可以表示为  $E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d \ln \tau$   $D(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\tau) (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) d \ln \tau$

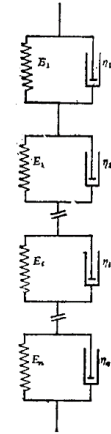


图 15、广义 Voigt 模型

## 三、基于 Brown 动力学对聚合物分子的模拟理论

### 1、Brown 动力学模拟理论

在 Brown 动力学模拟过程中，把聚合物分子链的运动看作是 Markov 随机过程，这样就可以采用伊藤型随机微分方程来描述，在这一方程中的涨落项代表了由于热运动引起的 Brown 随机力，此处可用白噪声随机函数表示，这样只用得知这一方程组的初值，对其中的某一个系综在整个时间区间上求其均值，或者在同一时刻对全部系综求平均值，就能得到整个流场的宏观性质。

以 Hooken 哑铃模型为例，假定分子模型在流场内的分布函数为 $\theta(Q, t)$ ，那么分布函数满足以下方程：

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial Q} \left[ \kappa(t) Q \theta - \frac{2k_B T}{\lambda} \frac{\partial \theta}{\partial Q} - \frac{2}{\lambda} F^E \theta \right]$$

上式中  $T$  为绝对温度， $Q$  为弹簧构型向量， $F^E$  是小珠间弹簧力， $\lambda$  是小球运动时的阻力系数， $\kappa(t)$  为速度梯度的转置， $k_B$  为玻尔兹曼常数。

这一方程的伊藤型随机微分方程即为：

$$\dot{Q} = \kappa(t) Q - \frac{2}{\lambda} F^E + 2k_B T \frac{\partial \lambda^{-1}}{\partial Q} + \sqrt{\frac{1}{\lambda}} W(t)$$

方程  $W(t)$  为高斯随机函数，它的前两阶矩满足：

$$\langle W_n(t) \rangle = 0 \quad \langle W_n(t) W_m(t + \Delta t) \rangle = 4k_B T \delta_{mn} \delta(\Delta t)$$

在通常考虑的流场内溶剂一般为牛顿流体，所以溶液的偏应力张量可用 Kramers 系综平均来表示： $\tau = \tau^S + \tau^P = -\eta_S \xi + n_0 k_B T \delta - n_0 \langle Q F^E \rangle$

其中  $\eta_S$  为溶剂的粘度， $\xi$  是变形率张量，而  $\langle Q F^E \rangle$  则为系综平均值： $\langle Q F^E \rangle = \int Q F^E \theta(Q, t) dt$

系综的平均：1、系统的时间平均，设定时间步长数为  $N_t$ ， $\langle D \rangle \approx \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} D[Q(t_i)]$

2、系综在固定时刻的平均，设定系综数为  $N_s$ ， $\langle D \rangle \approx \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} D[Q_s(t_i)]$

通过求分布函数  $\theta$  来得到流场宏观量，伊藤型方程所对应的 Fokker-Planck 方程为：

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial Q} \left[ \kappa(t) Q + 2k_B T \frac{\partial \lambda^{-1}}{\partial Q} - \frac{2}{\lambda} F^E \right] \theta + 2k_B T \frac{\partial}{\partial Q} \frac{\partial}{\partial Q} \lambda^{-1} \theta$$

## 2、分子模型的受力分析

(1)、粘性拖拽力：产生粘性拖拽力的根本原因是聚合物分子链和溶剂分子之间的速度差，其表达形式可以写为： $F_n^H = -\zeta(\dot{s}_n - v_n^\infty)$

其中  $\zeta$  为拖拽系数， $s_n$  分子链中第  $n$  小珠的位置向量， $\dot{s}_n$  为第  $n$  个小珠的速度， $v_n^\infty$  为在第  $n$  个小珠处，假设小珠不存在流场时的速度，所以该速度等价于  $(\nabla v)^T \cdot s_n$ ，令  $k(t) = (\nabla v)^T$

(2)、弹簧力：在不同的分子模型中，弹簧力的形式不同，例如 Hookean 哑铃模型中，弹簧力  $F^E$  与弹簧的伸展量成线性关系，而在 FENE 哑铃模型中则呈非线性关系

(3)、布朗作用力：由于布朗力的作用，溶剂小分子对高分子链的碰撞足以改变它的位形和构象，所以布朗力是一个不可忽略的因素。它代表了溶剂分子和聚合物分子链之间的热碰撞，布朗力应当满足以下条件：

$$\langle F_n^B(t) \rangle = 0 \quad \langle F_n^B(t) F_m^B(t + \Delta t) \rangle = M \zeta_{nm} \zeta(\Delta t)$$

假定高分子在溶液中仅受到随机布朗力的作用，即此时分子链，流体都处在静止状态，把拖拽力，弹簧力和布朗力代入方程可以得到： $-\zeta \frac{ds_n}{dt} + F_n^B(t) = 0$

则由这一方程积分可得到经过时间  $t$  的运动，小珠位移的平方为：

$$\langle s_n(t) - s_n(0) \rangle^2 = \frac{1}{\zeta^2} \left( \int_0^t F_n^B(t_1) dt_1 \cdot \int_0^t F_n^B(t_2) dt_2 \right)$$

$$\text{简化后: } \langle s_n(t) - s_n(0) \rangle^2 = \frac{1}{\zeta^2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle F_n^B(t_1) F_n^B(t_2) \rangle$$

$$\text{同时小珠位移平方满足方程: } \langle s_n(t) - s_n(0) \rangle^2 = \frac{6k_B T t}{\zeta}$$

$$\text{代入后有, } \langle s_n(t) - s_n(0) \rangle^2 = \frac{1}{\zeta^2} \int_0^t dt_1 \int_0^t M \zeta_{nm} \zeta(\Delta t) dt_2 = \frac{1}{\zeta^2} \int_0^t dt_1 \int_0^t M \zeta_{nm} \zeta(t_1 - t_2) dt_2 =$$

$$\frac{M}{\zeta^2} \int_0^t dt_1 = \frac{M}{\zeta^2} t$$

由此可得:  $\frac{6k_B T t}{\zeta} = \frac{M}{\zeta^2} t$ , 即  $M = 6k_B T \zeta$

将 M 代入,  $\langle F_n^B(t) F_m^B(t + \Delta t) \rangle = 6k_B T \zeta \zeta(\Delta t)$

最终得布朗力  $F_n^B$  的表达式:  $F_n^B = \sqrt{6k_B T \zeta \zeta(\Delta t)} W_n$

实际问题中, 对布朗力的近似:  $F_n^B \approx \sqrt{\frac{2k_B T \zeta}{\Delta t}} W_n$

### 3、分子模型的控制方程

#### (1)、Hookean 哑铃模型

Hookean 模型, 小珠之间弹簧连接向量为  $Q$ , 设定小珠之间的弹簧满足 Hookean 定理, 可得分子链中弹簧约束力与其延伸量的关系:  $F^E = H_S Q$

对一个哑铃模型中的两个小珠分别代入可得:

$$-\zeta \frac{ds_1}{dt} + \zeta v_1^\infty + H_S(s_2 - s_1) + \sqrt{\frac{2k_B T \zeta}{\Delta t}} W_1 = 0$$

$$-\zeta \frac{ds_2}{dt} + \zeta v_2^\infty + H_S(s_1 - s_2) + \sqrt{\frac{2k_B T \zeta}{\Delta t}} W_2 = 0$$

其中  $v_n^\infty = k(t)s_n$

整理后得到 Hookean 模型的控制方程  $dQ = \left( \kappa(t)Q - \frac{2H_S Q}{\zeta} \right) dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} (W_2 - W_1)$

#### (2)、FENE 哑铃模型

在 FENE 模型中, 弹簧力表达式为:  $F^E = \frac{H_S Q}{1 - Q^2/Q_0^2}$

类似的, 可以得到:

$$ds_1 = \left[ k(t)s_1 + \frac{F_1^E}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} W_1$$

$$ds_2 = \left[ k(t)s_2 + \frac{F_2^E}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} W_2$$

整理后得到 FENE 哑铃模型的控制方程:

$$dQ = \left( \kappa Q - 2 \frac{H_S Q}{\left(1 - \frac{Q^2}{Q_0^2}\right)^2} \right) dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} (W_2 - W_1)$$

#### (3)、珠杆链模型

由于 Hookean 以及 FENE 模型均无法模拟分子量较大的聚合物分子, 为了对这一方面进行改进, 出现了珠杆链和珠簧链分子模型。

自由旋转珠杆链它是由 N 个小珠组成, 小珠与小珠之间由无质量的杆链接, 这些杆有相同的长度 h, 杆与杆之间可以自由旋转, 所以这一模型也被称作随机行走模型。

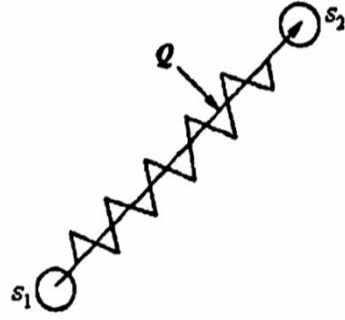


图 16、哑铃模型

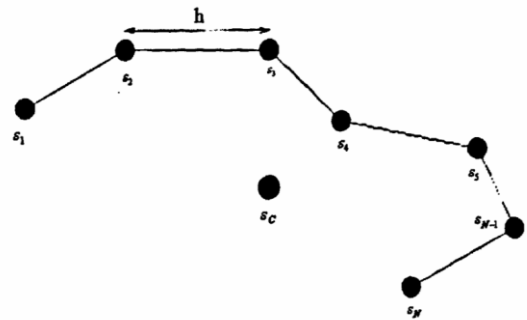


图 17、自由旋转珠杆链模型

粘性拖拽力，布朗力这两者的作用机理并没有发生变化，所以它们的表达式不变，与前者所述弹簧模型不同的是小珠间的约束力的形式，此时小珠之间承受的约束力是链接杆的张力  $T$ ，不过处在一个分子链系统中，小珠前后受到两个杆的作用力，所以整个约束力的表达式为：

$$F_n^R = T_n Q_n - T_{n-1} Q_{n-1}$$

其中  $Q_n$  表示位置向量  $s_{n+1}$ ， $s_n$  的小珠之间的杆的单位连接矢量，它的形式为：  $Q_n = \frac{s_{n+1} - s_n}{h}$

对第  $n$  个小珠而言，把这三种作用力的表达式代入方程，可得：

$$ds_n = \left[ k(t)s_n + \frac{T_n Q_n - T_{n-1} Q_{n-1}}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} W_n$$

同样对第  $n+1$  个小珠而言，可得其方程

$$ds_{n+1} = \left[ k(t)s_{n+1} + \frac{T_{n+1} Q_{n+1} - T_n Q_n}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} W_{n+1}$$

处在端点的两个小珠仅受一个杆的作用，其表达式可写为：

$n=1$  时：

$$ds_1 = \left[ k(t)s_1 + \frac{T Q_1}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} W_1$$

$n=N$  时：

$$ds_N = \left[ k(t)s_N - \frac{T Q_{N-1}}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} W_N$$

对  $n$  以及  $n+1$  相减，可得珠杆链的控制方程：

$$dQ_n = \left[ k(t)Q_n + \frac{T_{n+1} Q_{n+1} - 2T_n Q_n + T_{n-1} Q_{n-1}}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} (W_{n+1} - W_n)$$

如果经过模拟得到了全部小珠的位置向量  $s_n$ ，那么聚合物的应力贡献  $\tau^P$  可以用 Kramers 公式来表示：

$$\tau^P = \sum_{i=1}^N \langle Y_n F_n^H \rangle$$

其中  $Y_n$  为每个小珠  $n$  距分子链质心  $S_C$  的相对位置，即  $S_C = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_n$   $Y_n = s_n - S_C$

#### (4)、FENE 弹簧链模型

珠杆链由于键长，键角约束的存在，大大增加了数学计算的复杂性，另外它的假设过于简化，不能用来模拟柔性分子链在溶剂中的运动，相对来说珠簧链分子模型小珠之间的链接弹簧可以伸缩，能够用来模拟刚性不大的聚合物分子链的运动。该模型结构如下图所示，是由  $N$  个小珠和  $N-1$  个质量不计的弹簧组成。

与珠杆链分子模型一样，拖拽力和布朗力的形式没有发生变化，现需得到弹簧力  $F^E$ ，FENE 链的弹簧力兼有 FENE 哑铃模型和珠杆链分子模型的特点，它的表达式为：

$$\begin{cases} F_1^E = F_1^S \\ F_n^E = F_n^S - F_{n-1}^S, \quad n = 2, 3, \dots, N-2 \\ F_N^E = F_{N-1}^S \end{cases}$$

$$\text{弹簧力可以表示为 } F_n^{FENE} = \frac{H_S Q_n}{1 - Q_n^2 / Q_0^2}$$

化简后可得小珠位置的矢量微分方程：

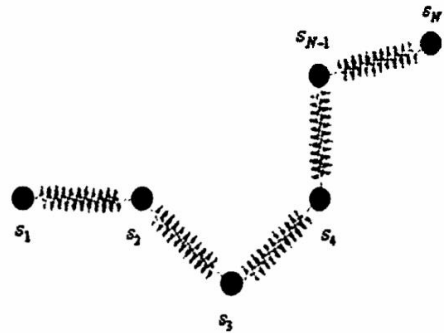


图 18、FENE 弹簧链模型



$$\begin{cases} ds_1 = \left[ \kappa(t)s_1 + \frac{F_1^E}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} W_1 \\ ds_n = \left[ \kappa(t)s_n + \frac{F_n^E - F_{n-1}^E}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} W_n \\ ds_N = \left[ \kappa(t)s_N - \frac{F_{N-1}^E}{\zeta} \right] dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} W_N \end{cases}$$

将其转化为构型向量  $Q$  的微分方程/控制方程：

$$\begin{cases} dQ_1 = \kappa Q_1 dt + \frac{1}{\zeta} (F_2^S - 2F_1^S) + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} (W_2 - W_1) \\ dQ_n = \kappa Q_n dt + \frac{1}{\zeta} (F_{n+1}^S - 2F_n^S + F_{n-1}^S) + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} (W_{n+1} - W_n) \\ dQ_{N-1} = \kappa Q_{N-1} dt + \frac{1}{\zeta} (-2F_{N-1}^S + F_{N-2}^S) + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} (W_N - W_{N-1}) \end{cases}$$

把弹簧力代入有：

$$\begin{cases} dQ_1 = \kappa Q_1 dt + \frac{H_S Q_0}{\zeta} \left( \frac{1}{1 - \frac{Q_2^2}{Q_0^2}} - \frac{2}{1 - \frac{Q_1^2}{Q_0^2}} \right) dt + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} (W_2 - W_1) \\ dQ_n = \kappa Q_n dt + \frac{H_S Q_0}{\zeta} \left( \frac{1}{1 - \frac{Q_{n+1}^2}{Q_0^2}} - \frac{2}{1 - \frac{Q_n^2}{Q_0^2}} + \frac{1}{1 - \frac{Q_{n-1}^2}{Q_0^2}} \right) + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} (W_{n+1} - W_n) \\ dQ_{N-1} = \kappa Q_{N-1} dt + \frac{H_S Q_0}{\zeta} \left( \frac{-2}{1 - \frac{Q_{N-1}^2}{Q_0^2}} + \frac{1}{1 - \frac{Q_{N-2}^2}{Q_0^2}} \right) + \sqrt{\frac{2k_B T dt}{\zeta}} (W_N - W_{N-1}) \end{cases}$$

珠簧链分子模型的盈利表达也可用 Kramers 公式来表示： $\tau^P = -m\langle QF^E \rangle + mNk_B T \delta$

其中  $m$  为单位体积内分子链个数， $N$  为单个珠簧链上小珠个数， $\delta$  为单位张量。

#### (5)、蠕动管分子模型

蠕动管分子模型的基本思想就是把高分子浓溶液或者熔体中链段运动受到的缠结作用理解成一个与分子链本身有相同构象的管道，在布朗运动作用下分子链在管道内蠕动，一旦脱离这一管道，那么原来的管道马上消失，新的管道随之产生。

蠕动管分子模型除拖拽力，布朗力，弹簧约束力之外，还考虑了分子链之间的交联作用，在计算中忽略内部水动力相互作用和排出体积的影响。

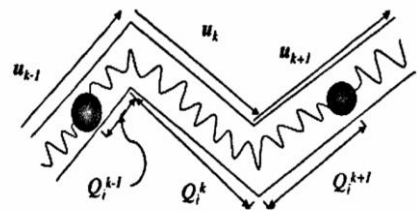


图 19、蠕动管分子模型

通过对分子模型进行受力分析，可以得到方程组

$$\begin{cases} 0 = -\zeta[\dot{s}_1 - v_T(s_1)] + F_1^S + F_1^B \\ 0 = -\zeta[\dot{s}_n - v_T(s_n)] + F_n^S - F_{n-1}^S + F_n^B \\ 0 = -\zeta[\dot{s}_N - v_T(s_N)] - F_N^S + F_1^B \end{cases}$$

相邻两个方程相减，可以得到：

$$\begin{cases} 0 = -\zeta[\dot{s}_1 - v_T(s_1)] + F_1^S + F_1^B \\ 0 = -\zeta[\dot{Q}_n - (v_T(s_{n+1}) - v_T(s_n))] + (F_{n+1}^S - 2F_n^S + F_{n-1}^S) + (F_{n+1}^B - F_n^B) \\ 0 = -\zeta[\dot{Q}_N - (v_T(s_N) - v_T(s_{N-1}))] + (-2F_{N-1}^S + F_{N-2}^S) + (F_N^B - F_{N-1}^B) \end{cases}$$

$$\text{其中 } Q_i = s_{i+1} - s_i, \quad \dot{Q} = \frac{\partial Q}{\partial t} \approx \frac{Q(t+\Delta t) - Q(t)}{\Delta t}$$

相邻两个小球之间管道拉伸的相对速度  $v_T(s_{i+1}) - v_T(s_i)$  可以从流程和管道的瞬时方向中求得。分子链上的小球数  $N$  趋向无穷大时的速度公式为： $v_T(s) = \int_0^s \frac{u(s')u(s')}{[u(s')]^2} ds'$

两个相邻小球的相对速度为：

$$v_T(s_{i+1}) - v_T(s_i) = \left[ \frac{u_{k-1}u_{k-1}}{[u_{k-1}]^2} Q_i^{k-1} + \frac{u_k u_k}{[u_k]^2} Q_i^k + \frac{u_{k+1}u_{k+1}}{[u_{k+1}]^2} Q_i^{k+1} \right]$$

其中  $u_k$  是第  $k$  个管单元的方向向量， $Q_i^k$  是链段  $Q_i$  在第  $k$  个管道中的部分，管单元在  $t'$  到  $t$  之间的变形产生的取向，可以由时间变化方程求得

$$u_k(t) = E(t, t') u_k(t')$$

$$\text{其中 } E(t, t') = e^{\int_{t'}^t \kappa(t'') dt''}$$

#### 4、数值模拟过程

##### (1)、Couette 流场

在两个无限延伸的相距  $L$  的平行平板之间充满不可压缩的 Oldroyd-B 流体，并在这一流场中引入一个平面坐标系。当时间  $t < 0$  时，上下两板均固定不动，在  $t = 0$  时刻，下板以速度  $V$  瞬时启动沿  $x$  轴正方向运动。假设流体在流动中与上下板之间没有相对滑动。

Couette 流需满足的动量守恒方程为：

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial \tau_{yx}^p}{\partial y}$$

方程中  $\eta$  为溶剂的粘度， $\rho$  为溶液密度， $\tau_{yx}^p$  为聚合物对应力的贡献值。

##### (2)、剪切流场分析

在 Couette 剪切流中，假设流场不可压缩，速度在  $x$ ,  $y$ ,  $z$  三坐标方向的分量分别为：

$$v_i = (v_x, v_y, v_z), \quad v_x = \dot{\omega}(t)y, \quad v_y = v_z = 0$$

式中  $\dot{\omega}$  是与时间有关的剪切速率，速度梯度的转置为：

$$\kappa(t) = \dot{\omega}(t) \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

流场应力张量表达形式为：

$$\tau = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{bmatrix}$$

仅考虑应力张量的  $\tau_{xy}$  分量，所以应力的表达式可以简化为：

$$\tau^p = -n_0 k_B T \langle Q_x Q_y \rangle$$

##### (3)、控制方程的无量纲化

对于珠簧链模型，设定其长度无量纲模量为  $\sqrt{k_B T / H_s}$ ，同时定义珠簧链的松弛时间常数为： $\lambda_E = \frac{\zeta}{4H_s}$

则可以得到以下无量纲表达式： $Q' = \frac{Q}{\sqrt{\frac{k_B T}{H_s}}}$ ,  $t' = \frac{t}{\lambda_E}$ ,  $\kappa'(t) = \kappa \lambda_E$

对珠簧链控制方程两端同时除以  $\sqrt{k_B T / H_s}$ ，得

$$\begin{cases} dQ'_1 = \left[ \kappa Q'_1 + \frac{H_s}{\zeta} (Q'_2 - 2Q'_1) \right] dt + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (W_2 - W_1) \\ dQ'_n = \left[ \kappa Q'_n + \frac{H_s}{\zeta} (Q'_{n+1} - 2Q'_n + Q'_{n-1}) \right] dt + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (W_{n+1} - W_n) \\ dQ'_{N-1} = \left[ \kappa Q'_{N-1} + \frac{H_s}{\zeta} (-2Q'_{N-1} + Q'_{N-2}) \right] dt + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (W_N - W_{N-1}) \end{cases}$$

再对等号右边第一项括号内各项乘以  $\lambda_E = \frac{\zeta}{4H_s}$

$$\begin{cases} dQ'_1 = \left[ \kappa' Q'_1 + \frac{1}{4} (Q'_2 - 2Q'_1) \right] dt + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (W_2 - W_1) \\ dQ'_n = \left[ \kappa' Q'_n + \frac{1}{4} (Q'_{n+1} - 2Q'_n + Q'_{n-1}) \right] dt + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (W_{n+1} - W_n) \\ dQ'_{N-1} = \left[ \kappa' Q'_{N-1} + \frac{1}{4} (-2Q'_{N-1} + Q'_{N-2}) \right] dt + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (W_N - W_{N-1}) \end{cases}$$

珠簧链中每个弹簧的构型向量  $Q$  可以分解为水平和垂直方向两个分量，其水平方向分量为  $M(y,t)$ ，垂直方向分量为  $N(t)$ ，在上面方程中选位于中间位置的弹簧为例，有下式：

$$d \begin{bmatrix} M_n \\ N_n \\ 0 \end{bmatrix} = \left\{ \frac{\partial v(y,t)}{\partial y} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_n \\ N_n \\ 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{4} \begin{bmatrix} M_{n+1} - 2M_n + M_{n-1} \\ N_{n+1} - 2N_n + N_{n-1} \\ 0 \end{bmatrix} \right\} dt' + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (W_{n+1} - W_n)$$

展开后

$$dM_n = \left[ \frac{\partial v(y,t)}{\partial y} N_n + \frac{1}{4} (M_{n+1} - 2M_n + M_{n-1}) \right] dt' + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (W_{n+1} - W_n)$$

$$dN_n = \frac{1}{4} (N_{n+1} - 2N_n + N_{n-1}) dt' + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (G_{n+1} - G_n)$$

对两端点  $n=1, N$  同样处理可得

$$\begin{cases} dM_1 = \left[ \frac{\partial v(y,t)}{\partial y} N_1 + \frac{1}{4} (M_2 - 2M_1) \right] dt' + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (W_2 - W_1) \\ dN_1 = \frac{1}{4} (N_2 - 2N_1) dt' + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (G_2 - G_1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} dM_{N-1} = \left[ \frac{\partial v(y,t)}{\partial y} N_{N-1} + \frac{1}{4} (-2M_{N-1} + M_{N-2}) \right] dt' + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (W_N - W_{N-1}) \\ dN_{N-1} = \frac{1}{4} (-2N_{N-1} + N_{N-2}) dt' + \sqrt{\frac{dt'}{2}} (G_N - G_{N-1}) \end{cases}$$

此时应力在无量纲形式下的表达式为：

$$\tau^p = -n_0 k_B T \langle M(y,t) N(t) \rangle$$

#### (4)、数值方法

把两板之间  $[0, L]$  均匀划分为连续的  $A$  个离散区域，整个溶液中珠簧链分子模型均匀分布在  $A$  个区域中，且各个区域之间不会发生聚合物分子的迁移，同时假定每个区域中含有  $J$  个珠簧链分子。

取 $\Delta y=L/A$ ，依次可求得离散节点坐标为： $y_a = a\Delta y \quad a = 1, 2, \dots, A$

设定时间步长为 $\Delta t$ ，计算步长数为 $P$ ，以 $t^P$ 表示时间序列。对流场设定完毕后需要对方程进行离散，这里在时间上采用向前差分法，可以得到：

$$\frac{\partial v(y_a, t)}{\partial t} = \frac{v_a^{P+1} - v_a^P}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial^2 v(y_a, t)}{\partial y^2} = \frac{v_{a-1}^{P+1} - 2v_a^{P+1} + v_{a+1}^{P+1}}{(\Delta y)^2}$$

$$\text{代入后有 } \rho \frac{v_a^{P+1} - v_a^P}{\Delta t} = \eta \frac{v_{a-1}^{P+1} - 2v_a^{P+1} + v_{a+1}^{P+1}}{(\Delta y)^2} + \frac{\tau_{a+1}^P - \tau_a^P}{\Delta y}$$

$$\text{令 } a_1 = \frac{\eta \Delta t}{\rho (\Delta y)^2}, \quad a_2 = \frac{\eta \Delta t}{\rho \Delta y}$$

$$\text{整理得 } (1 + 2a_1)v_a^{P+1} - a_1 v_{a-1}^{P+1} - a_1 v_{a+1}^{P+1} = a_2(\tau_{a+1}^P - \tau_a^P) + v_a^P$$

$$\text{令 } U_n = a_2(\tau_{n+1}^P - \tau_n^P) + v_n^P$$

在 $t = p\Delta t$ 时， $\tau_n^P$ 与 $v_n^P$ 均已知，于是可以求出下一时刻的速度场，列出所有方程：

$$\begin{aligned} (1 + 2a_1)v_1^{P+1} - a_1 v_2^{P+1} &= U_1 \\ -a_1 v_1^{P+1} + (1 + 2a_1)v_2^{P+1} - a_1 v_3^{P+1} &= U_2 \\ -a_1 v_{A-2}^{P+1} + (1 + 2a_1)v_{A-1}^{P+1} - a_1 v_A^{P+1} &= U_{A-1} \\ -a_1 v_{A-1}^{P+1} + (1 + 2a_1)v_A^{P+1} &= U_A \end{aligned}$$

写作矩阵形式

$$\begin{bmatrix} 1 + 2a_1 & -a_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -a_1 & 1 + 2a_1 & -a_1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -a_1 & 1 + 2a_1 & -a_1 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a_1 & 1 + 2a_1 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -a_1 & 1 + 2a_1 & -a_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & -a_1 & 1 + 2a_1 & -a_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & -a_1 & 1 + 2a_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1^{P+1} \\ v_2^{P+1} \\ v_3^{P+1} \\ v_4^{P+1} \\ \vdots \\ v_{A-2}^{P+1} \\ v_{A-1}^{P+1} \\ v_A^{P+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ U_4 \\ \vdots \\ U_{A-2} \\ U_{A-1} \\ U_A \end{bmatrix}$$

对指定系综内分子构型向量的演化方程进行离散：

当 $n=1, 2, \dots, N-1$ 时：

$$M_{na}^{p+1} = \frac{v_a^p - v_{a-1}^p}{\Delta y} N_n^p \Delta t' + \frac{1}{4} (M_{(n+1),a}^p + M_{(n-1),a}^p) \Delta t' + \left(1 - \frac{1}{2} \Delta t'\right) M_{(n+1),a}^p + \sqrt{\frac{\Delta t'}{2}} (M_{(n+1),a}^p - M_{n,a}^p)$$

$$N_n^{p+1} = \frac{1}{4} (N_{n+1}^p + N_{n-1}^p) \Delta t' + \left(1 - \frac{1}{2} \Delta t'\right) N_n^p + \sqrt{\frac{\Delta t'}{2}} (G_{(n+1),a}^p - G_{n,a}^p)$$

当 $n=N-1$ 时，

$$M_{N-1,a}^p = \frac{v_a^p - v_{a-1}^p}{\Delta y} N_{N-1}^p \Delta t' + \left(1 - \frac{1}{2} \Delta t'\right) M_{N-1,a}^p + \frac{1}{4} M_{N-2,a}^p \Delta t' + \sqrt{\frac{\Delta t'}{2}} (M_{N,a}^p - M_{N-1,a}^p)$$

$$N_{N-1}^{p+1} = \left(1 - \frac{1}{2} \Delta t'\right) N_{N-1}^p + \frac{1}{4} N_{N-2}^p \Delta t' + \sqrt{\frac{\Delta t'}{2}} (G_{N,a}^p - G_{N-1,a}^p)$$

由此可得速度场以及 $M(y, t)$ ， $N(t)$ 随时间的变化

在 $p+1$ 时间步长内，应力场的表达式为： $\tau_a^{p+1} = n_0 k_B T \langle M_a^{p+1} N^{p+1} \rangle$

这里 $n_0$ 为溶液中珠簧链的密度数，通过这一方程可得到下一时刻的应力场，然后把 $\tau_a^{p+1}$ 再次应用于方

程，继续进行循环迭代得到新的速度场，重复以上的步骤，直到计算结束。

由方程可以得到分子链中构型向量的表达式和相应系综的应力表达式：

$$M_{n,a}^{p+1,k} = \frac{v_a^p - v_{a-1}^p}{\Delta y} N_n^{p,k} \Delta t' + \frac{1}{4} (M_{(n+1),a}^{p,k} + M_{(n-1),a}^{p,k}) \Delta t' + \left(1 - \frac{1}{2} \Delta t'\right) M_{(n+1),a}^{p,k} + \sqrt{\frac{\Delta t'}{2}} (M_{(n+1),a}^{p,k} - M_{n,a}^{p,k})$$

$$N_n^{p+1,k} = \frac{1}{4} (N_{n+1}^{p,k} + N_{n-1}^{p,k}) \Delta t' + \left(1 - \frac{1}{2} \Delta t'\right) N_n^{p,k} + \sqrt{\frac{\Delta t'}{2}} (G_{(n+1),a}^{p,k} - G_{n,a}^{p,k})$$

$$\tau_a^{p+1} = \frac{n_0 k T \sum_{k=1}^K \sum_{n=1}^N M_{n,a}^{p+1,k} N_n^{p+1,k}}{K}$$

#### 四、Brown 随机动力学模拟图像结果分析

从整个时间段内的速度曲线图中可以发现流场经历了一个从最初的非线性分布，到最终速度自大而小线性分布的过程，而且在速度场中出现了一个明显的过冲过程。

根据聚物流变学分子理论导出连续介质学方法导出的本构方程，能够分析聚合物分子在流动中的形态。采用宏微观相结合的数值方法对稳态 Couette 流进行求解。在微观尺度，采用 Hookean 珠簧链分子模型描述分子链的运动及其构型的演化，在宏观尺度，采用有限差分法求解速度场和剪切应力场。

通过模拟能够得到流场中聚合物分子链在每个时刻的构型向量，求得任意时刻速度场和应力场的值。由于构型向量包含了分子在流动时的构型信息，有助于了解分子链在流场中的演化过程。

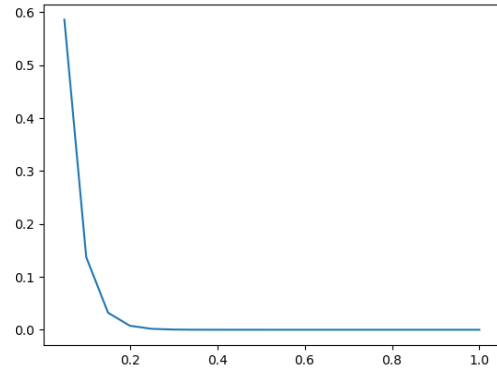


图 20、t=0.01s 时流场速度分布图像

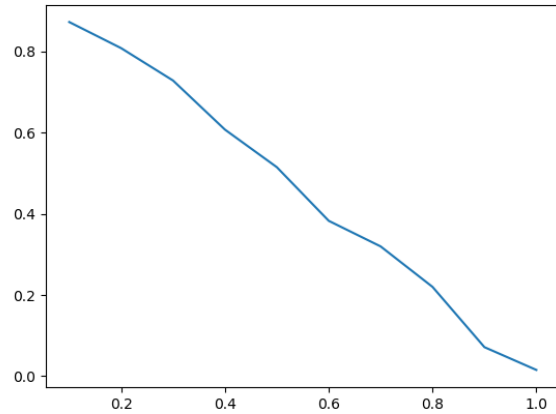


图 21、t=0.4s 时流场速度分布图像