

# 棒状分子聚合物溶液的微宏观数值模拟\*

苏 进 欧阳洁<sup>†</sup> 王晓东

(西北工业大学应用数学系, 西安 710129)

(2009 年 5 月 5 日收到; 2009 年 9 月 4 日收到修改稿)

利用微宏观耦合方法模拟了棒状分子聚合物溶液在平板 Couette 流动中的复杂流变行为, 其中微宏观模型通过非均匀 Doi 理论来描述. 数值模拟中, 应用有限体积方法耦合求解了介观尺度上的 Smoluchowski 方程和宏观尺度上的流场守恒方程. 数值结果不仅得到了若干种典型的流动类型, 而且还预测了另外两种新的复合瑕疵结构. 数值试验表明: 棒状分子聚合物的流变结构主要依赖于  $De$  数、分子相对尺度以及溶液浓度常数的取值; 并且  $De$  数对分子指向矢的翻滚周期、随流取向角等微观特性也均有明显影响.

**关键词:** 棒状分子, 聚合物溶液, 微宏观模拟

**PACC:** 6125H, 4630J

## 1. 引 言

普通聚合物一般具有柔韧自由的链状结构, 但也有一类聚合物是棒状分子结构而不具有柔韧性. 与普通柔性聚合物相比, 棒状分子聚合物的物理特性在很多方面有很大差异: 比如分子的尺度较大, 各向异性(物理性质易受外场作用的影响、出现双折射现象), 物理性质受溶液的浓度影响很大.

在实际生产中如何准确预测棒状分子聚合物的流变特性具有很重要的意义. 例如, 在聚合物加工成型过程中, 由于分子取向与流场之间的强耦合作用, 聚合物溶液的流变行为变得相当复杂. 而其所对应的应力场作用不仅决定了材料制品的外观形状和质量, 且对材料链结构、超分子结构和织态结构的形成和变化有着极其重要的影响. 同时, 分子的取向和它的扩散运动也将决定着材料性能的好坏程度. 因此如果能预测分子在流场中的演化过程, 那么可以很大程度地帮助我们分析材料的微观结构和最终性能.

近几十年来, 人们提出了各种方法来模拟棒状分子聚合物溶液的流变特性, 主要包括微宏观耦合求解方法、封闭近似方法和 Monte Carlo 方法<sup>[1]</sup>以及

更复杂的多尺度方法<sup>[2]</sup>. Monte Carlo 方法是一种统计平均方法. 其原理简单实施方便, 但该方法计算效率低下且精度较低, 会出现随机噪声. 由于这方面的不利因素, 极大地限制了该方法的应用. 封闭近似方法是通过系综平均技术得到各阶矩张量的演化方程, 并对高阶矩进行了近似处理. 尽管封闭近似方法可以较大地简化求解计算过程, 但却存在许多弊端, 比如存在不正确的渐近解, 近似处理没有明确的物理意义. 而微宏观耦合求解方法能够最准确地反映分子的微观信息, 相对封闭近似方法而言这种方法也称确定性方法, 但是由于它巨大的计算量使它的发展受到局限. 随着计算机技术的发展, 人们开始更多地关注微宏观理论以及基于微宏观方法的数值模拟技术<sup>[3-5]</sup>. 为了在介观尺度上研究棒状分子聚合物的流动特性, 本文采用微宏观耦合的确定性方法模拟了平板 Couette 流动中棒状分子聚合物的复杂流变结构. 模拟中采用具有守恒性的有限体积数值方法求解了微宏观耦合模型. 其中 Smoluchowski 方程是构型空间和物理空间上的高维方程, 文中首先引入具有二阶精度的时间分裂技术进行降维处理, 然后在两个子空间上分别应用有限体积格式求解. 模拟结果不仅得到了棒状分子聚合物各种典型类型的微观演化结构, 而且预测了两种

\* 国家自然科学基金重大项目(批准号:10590353), 国家自然科学基金(批准号:10871159), 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号:2005CB321704)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: jieouyang@nwpu.edu.cn

新的流动复合结构,同时也揭示了  $De$  数对分子的 Tumbling 周期、Flow-aligning 取向角等微观特性的影响.

## 2. 数学模型

### 2.1. 微观构型的分子动力学描述

棒状分子聚合物溶液可看作在黏性溶液中悬浮有一定浓度棒状分子的溶液. 在低浓度溶液中, 每个聚合物分子都可以自由地旋转, 不受其他分子的干扰作用. 在浓相溶液中, 分子间的体积互斥作用变得很强烈, 分子一致地趋向某一确定方向, 并且在没有外场的作用下, 溶液各向异性, 这种溶液也称液晶.

Smoluchowski 方程<sup>[6]</sup>描述了水动力 (hydrodynamic) 系统中分子取向分布的概率密度方程, 它能够用于研究硬棒分子放入黏性流体中的分子取向分布及其对偏应力的贡献. 棒状分子在黏性溶液中主要受到 Brown 场和外场势的作用. 受 Brown 场作用的分子运动包括转动扩散和平动扩散, 它们都属于随机运动.

为了描述方便, 引入刚性棒状分子分布的概率密度函数  $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{q}, t)$ , 这里  $\mathbf{x}$  是硬棒的质心,  $\mathbf{q}$  ( $|\mathbf{q}| = 1$ ) 是表示单位球面  $S^2$  上硬棒取向的单位向量, 概率密度函数  $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{q}, t)$  满足性质:  $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{q}, t) > 0$  和  $\int_{R^3} \int_{S^2} \psi(\mathbf{x}, \mathbf{q}, t) d\mathbf{x} d\mathbf{q} = 1$ . 在平面简单剪切流场中, 为了简化模型, 本文假设聚合物分子的转动限制在平面内且系统是非均质的, 于是有构型向量

$$\mathbf{q} = (\cos\theta, \sin\theta), \quad (1)$$

这里  $\theta$  是硬棒分子的取向角. Smoluchowski 方程可以表示为<sup>[7]</sup>

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}\psi) \\ &= \frac{1}{k_B T} \nabla \cdot \{ [D_{\parallel} \mathbf{q}\mathbf{q} + D_{\perp} (\mathbf{I} - \mathbf{q}\mathbf{q})] \\ & \quad \times (\nabla \psi + \psi \nabla V_{ev}) \} \\ & \quad + \frac{D_r}{k_B T} \mathcal{R} \cdot (\psi \mathcal{R} V_{ev}) - \mathcal{R} \cdot (\mathbf{q} \times \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{q}\psi), \end{aligned} \quad (2)$$

其中  $D_{\parallel}, D_{\perp}$  分别是沿硬棒平行与垂直方向的平动扩散系数, 这里可以近似认为  $D_{\parallel} = 2D_{\perp}$ ;  $D_r = k_B T / \zeta_r$  是旋转扩散系数,  $\zeta_r$  是转动摩擦系数,  $k_B$  是 Boltzmann 常数,  $T$  是绝对温度;  $\mathbf{u}$  是宏观速度,  $\mathbf{I}$  是

单位矩阵,  $\boldsymbol{\kappa}$  是速度梯度张量,  $\nabla$  是关于空间变量  $\mathbf{x}$  的散度,  $\mathcal{R}$  是旋转微分算子, 其定义为

$$\mathcal{R} = \mathbf{q} \otimes \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}}. \quad (3)$$

$V_{ev}$  是体积互斥函数, 用于描述分子间相互作用的平均场效应. 本文在 Maier-Saupe 势的基础上, 采用如下的近似<sup>[8,9]</sup>:

$$\begin{aligned} V_{ev}(\mathbf{q}) &= V_0 \tilde{\rho} \int_{\Omega} \frac{1}{\varepsilon^2} g\left(\frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}'}{\varepsilon}\right) \\ & \quad \times \int_{|q'=1|} |\mathbf{q} \times \mathbf{q}'|^2 \psi(\mathbf{x}', \mathbf{q}', t) d\mathbf{q}' d\mathbf{x}', \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $\mathbf{q}', \mathbf{x}'$  表示与  $\mathbf{q}, \mathbf{x}$  相互作用分子对应的物理量,  $\Omega$  表示平面物理空间;  $V_0$  是与  $\nu b L^2$  成正比的无量纲参数, 可以反映聚合物分子的浓度, 其中  $\nu$  是分子体积密度数,  $L$  和  $b$  分别表示硬棒的长度与直径; 这里  $\varepsilon$  是分子长度与宏观特征长度的比;  $\tilde{\rho} =$

$\int_{|q'=1|} \psi(\mathbf{x}, \mathbf{q}, t) d\mathbf{q} = \langle 1 \rangle$  是空间密度函数;  $g(\mathbf{x})$  是磨光算子, 计算中取

$$g(\mathbf{x}) = \begin{cases} \frac{1}{z} \exp\left(\frac{1}{x^2 - 1}\right), & |x| < 1 \\ 0, & |x| \geq 1, \end{cases} \quad (5)$$

其中  $z$  是归一化常数. 对于分子与壁面作用所产生的界面效应, 本文采用文献中普遍使用的处理方法, 即壁面势冻结处理法<sup>[5]</sup>.

根据 Doi 理论<sup>[6]</sup>, 聚合物对偏应力张量贡献可表示为

$$\begin{aligned} \tau_{\alpha\beta}^p &= 3\nu k_B T S_{\alpha\beta} - \nu \langle (\mathbf{q} \times \mathcal{R} V_{ev})_{\alpha\beta} q_{\beta} \rangle \\ & \quad + \frac{\nu}{2} \zeta_r \kappa_{kl} \langle q_{\alpha} q_{\beta} q_k q_l \rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

$\alpha, \beta, k, l$  等下标表示取分量,  $\alpha, \beta, k, l = 1, 2, 3$ . 其中  $\langle \cdot \rangle$  表示分子取向的系综平均

$$\langle h \rangle = \int_{|q|=1} h(\mathbf{q}) \psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}, \quad (7)$$

$\mathbf{S}$  称为序张量, 表达式为

$$\mathbf{S}_{\alpha\beta} = \left\langle q_{\alpha} q_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right\rangle, \quad (8)$$

其中

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0, & \alpha \neq \beta, \\ 1, & \alpha = \beta. \end{cases}$$

另外, 描述分子微观构象很重要的两个物理量是序参量和指向角<sup>[7]</sup>. 序参量是一个标量, 其定义为

$$S = \left( \frac{3}{2} \mathbf{S} : \mathbf{S} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

在非均匀流体中,分子的转动限制在剪切平面时序参量的表达式为

$$S(\gamma) = \sqrt{(\langle \cos 2\theta \rangle / \langle 1 \rangle)^2 + (\langle \sin 2\theta \rangle / \langle 1 \rangle)^2}, \quad (10)$$

它可以反映分子排列的有序程度,当  $S = 0$  时,说明分子当前的位置指向各向同性,当  $S$  接近 1 时,说明分子高度指向某个方向,即各向异性. 本文主要讨论聚合物的向列相,它是轴对称系统,有序参数可以用上述标量表示. 如果系统不是轴对称的,那么必须用张量(无迹张量)来表示有序性. 分子指向角是指平均取向与流场方向的夹角,用来表征分子在流场中的平均取向,它在剪切平面内的定义为

$$\varphi = \arcsin(\langle \sin 2\theta \rangle / \sqrt{2S^2 + 2S\langle \cos 2\theta \rangle}). \quad (11)$$

## 2.2. 宏观流场守恒方程

这里考虑等温且不可压缩的聚合物溶液,其宏观流场的守恒方程为

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (12)$$

$$\rho \left[ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right] = -\nabla p + \eta_s \Delta \mathbf{u} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^p, \quad (13)$$

其中,  $\mathbf{u}$  是速度场,  $\rho$  是溶液密度,  $p$  是压力,  $\eta_s$  表示溶剂黏度,  $\boldsymbol{\tau}^p$  表示棒状分子对偏应力张量的贡献.

根据文献[8],当考虑到分子在空间的长程作用时,需要补充相应的弹性应力. 为了更好地反映棒状分子聚合物溶液的复杂流变特性,本文也引入文献[8]中所给出的弹性应力或者称之为体力,其计算表达式是

$$F_e = - \int_{|\mathbf{q}|=1} (\nabla \psi + \psi \nabla V_{ev}) d\mathbf{q}, \quad (14)$$

特别地,当分子的旋转限制在剪切平面内时

$$F_e = - \int_0^{2\pi} (\nabla \psi + \psi \nabla V_{ev}) d\theta, \quad (15)$$

此时守恒方程(2)修正为

$$\rho \left[ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right] = -\nabla p + \eta_s \Delta \mathbf{u} + (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^p + F_e). \quad (16)$$

## 2.3. 微宏观耦合模型的数学描述

棒状分子聚合物溶液的微宏观模型是由基于分子动力学的 Smoluchowski 方程耦合宏观守恒方程而得到,因此,(2),(6),(12),(16)式结合适当的

初边值条件就构成了棒状分子聚合物溶液的微宏观数学模型. 该模型的无量纲化形式为

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} Re \left[ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right] \\ = -\nabla p + (1 - \beta) \Delta \mathbf{u} \\ + \frac{\beta}{De} \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}^p + F_e), \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \tau_{\alpha\beta}^p = 3S \epsilon_{\alpha\beta} - \nu \langle (\mathbf{q} \times \mathcal{R} V_{ev})_{\alpha} q_{\beta} \rangle \\ + \frac{De}{2} \kappa_{kl} \langle q_{\alpha} q_{\beta} q_k q_l \rangle, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} \psi) \\ = \frac{\epsilon^2 D_{\perp}}{De} \nabla \cdot [(\mathbf{I} + \mathbf{q}\mathbf{q}) \cdot (\nabla \psi + \psi \nabla V_{ev})] \\ + \frac{1}{De} \mathcal{R} \cdot [\mathcal{R}(\psi + \psi \nabla V_{ev})] \\ - \mathcal{R} \cdot (\mathbf{q} \times \kappa \cdot \mathbf{q} \psi), \end{aligned} \quad (20)$$

其中雷诺数  $Re = \rho U L / \eta_0$ ,  $De = \frac{U_0}{L_0 D_r}$ , 其中  $U_0$  为特征速度,  $L_0$  为特征长度,  $D_r$  是分子旋转扩散系数,  $De$  数描述了聚合物分子松弛时间和特征时间的比值;  $\epsilon$  是分子长度与宏观特征长度的比,是一个小量;  $\beta = \frac{\eta_p}{\eta_0}$ ,  $\eta_0 = \eta_s + \eta_p$ ,  $\eta_p$  表示聚合物分子对溶液黏度的贡献,  $\eta_s$  为溶剂黏度.

## 3. 微宏观模型的数值求解

### 3.1. 宏观守恒方程的离散

对简单平板 Couette 流动的守恒方程(17),(18)简化为

$$u = u(y, t), \quad v = 0, \quad (21)$$

$$Re \frac{\partial u}{\partial t} = (1 - \beta) \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\beta}{De} \left( \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + F_e \right), \quad (22)$$

采用一般的有限体积法离散一维剪切流动的守恒方程(21),(22)(在时间步上采用隐式 Euler 格式),其离散格式为

$$\begin{aligned} \left( \frac{Re \Delta y}{\Delta t} + \frac{1 - \beta}{(\delta y)_n} + \frac{1 - \beta}{(\delta y)_s} \right) u_j^{n+1} \\ = \frac{Re \Delta y}{\Delta t} u_j^n + \frac{1 - \beta}{(\delta y)_n} u_{j+1}^{n+1} + \frac{1 - \beta}{(\delta y)_s} u_{j-1}^{n+1} \\ + \frac{\beta}{De} \left( (\tau_{xy})_{j+1/2}^n - (\tau_{xy})_{j-1/2}^n + \Delta y F_e \right), \end{aligned} \quad (23)$$

其中,  $\Delta y$  表示相邻界面的距离,  $\delta y$  表示相邻节点的距离,  $u_j^n$  表示  $n\Delta t$  时刻第  $j$  个节点的速度, 下标  $n, s$  分别表示单元的上下界面. 在下板边界上, 这里采用无滑移边界条件  $u(0, t) = 0$ .

### 3.2. Smoluchowski 方程的离散

Smoluchowski 方程中分子取向的概率分布函数  $\psi$  不仅是取向空间和时间空间相关的函数, 还与宏观流场位置有关, 其维数较高, 所以直接求解 Smoluchowski 方程比较困难. 为了降低求解难度, 本文引入时间分裂 (time splitting) 技术进行降维处理. 下面采用一个具有二阶精度的时间分裂算子<sup>[10]</sup>, 其形式为

$$\psi^{n+1} = L_q^{\Delta t/2} L_x^{\Delta t} L_q^{\Delta t/2} \psi^n, \quad (24)$$

这里  $L$  表示分裂算子, 具体形式可以分解为如下三个子方程的分步求解:

$$\frac{\tilde{\psi}^{n+\frac{1}{2}} - \psi^n}{\Delta t/2} = \frac{1}{De} \mathcal{R} \cdot (\mathcal{R}\tilde{\psi}) - \mathcal{R} \cdot (\mathbf{q} \times \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{q}\tilde{\psi}), \quad (25)$$

$$\frac{\psi^{n+\frac{1}{2}} - \tilde{\psi}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta t} = \frac{\varepsilon^2 D_{\perp}}{De} \nabla \cdot [(I + \mathbf{q}\mathbf{q}) \times (\nabla \psi + \psi \nabla V_{ev})], \quad (26)$$

$$\frac{\psi^{n+1} - \psi^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta t/2} = \frac{1}{De} \mathcal{R} \cdot (\mathcal{R}\psi^{n+\frac{1}{2}}) - \mathcal{R} \cdot (\mathbf{q} \times \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{q}\psi^{n+\frac{1}{2}}). \quad (27)$$

(26) 式是宏观流场空间上的方程, (25), (27) 式是构型空间上的方程.  $y$  和  $\theta$  方向均采用具有迎风性的高阶数值格式<sup>[11]</sup> 进行离散, 时间步方向用 Euler 隐式格式离散. Smoluchowski 方程在  $\theta$  方向采用周期性边界条件,  $y$  方向采用自然边界条件:  $\{ [D_{\parallel} \mathbf{q}\mathbf{q} + D_{\perp} (I - \mathbf{q}\mathbf{q})] \cdot (\nabla \psi + \psi \nabla V_{ev}) \} \cdot \mathbf{n} = 0$ ,  $\mathbf{n}$  是单位法向量.

### 3.3. 微宏观耦合求解步骤

设已知  $\mathbf{u}^n, \psi^n, \boldsymbol{\kappa}^n, V_{ev}^n, (\boldsymbol{\tau}^p)^n$ , 则微宏观模拟的计算流程如下:

1) 根据已知量, 求解宏观守恒方程 (21), (22) 得到新的速度场  $\mathbf{u}^{n+1}$ ;

2) 根据第 1) 步中新的速度场  $\mathbf{u}^{n+1}$ , 求解描述分子取向分布的 Smoluchowski 方程 (20), 得到新的取向分布概率密度场  $\psi^{n+1}$ ;

3) 利用  $\psi^{n+1}$  更新应力场、速度梯度和体积互斥势, 得到  $(\boldsymbol{\tau}^p)^{n+1}, \boldsymbol{\kappa}^{n+1}, V_{ev}^{n+1}$ ;

4) 进行下一轮计算, 直到满足要求.

## 4. 数值算例

### 4.1. 平板 Couette 流动

为了预测棒状分子聚合物溶液所表现出的复杂流变结构, 下面采用微宏观耦合求解方法模拟棒状分子聚合物溶液的平板 Couette 流动 (如图 1). 该流动模型中, 聚物流体被限制在两个距离为  $l$  的平行平板之间. 当  $t < 0$  时, 流体和两个平板是静止的; 当  $t = 0$  时, 对上平板施加某一恒定速度  $U$  沿  $x$  轴正方向移动, 其中物料在板壁上无滑移. 显然, 平板 Couette 流动是一维剪切流动, 其宏观守恒方程为 (21), (22). 取向分布的初始状态设为平衡态分布  $\psi = 1/2\pi$ .

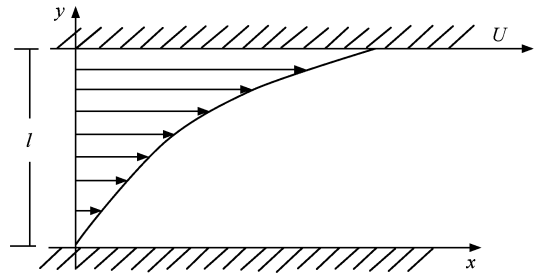


图 1 平板 Couette 流动

### 4.2. 数值结果

#### 4.2.1. 流动类型及特点

我们通过数值模拟试验发现, 在平面剪切 Couette 流场中, 棒状分子聚物流变结构主要依赖于参数  $De, V_0, \varepsilon$ , 这与文献 [7] 中报道的结论相符合. 序参量  $S$  可以反映分子排列的有序程度, 所以下面均采用序参量  $S$  的时间演化云图来描述棒状分子聚合物的特殊流动结构. 本文得到了如下几种典型类型的流动演化结构:

1) 平板驱动弹性稳态 (elasticity-stability, ES) 结构. 图 2(a) 给出了当  $De = 0.4, V_0 = 10, \varepsilon = 0.01$  时弹性稳态结构的例子. 这种情况中系统在弹性力作用下处于稳态, 没有明显的边界层出现, 序参量  $S$  的值也比较小, 即一致取向程度较弱.

2) 周期的翻滚 (tumbling, T) 结构. 图 2(b) 给出了当  $De = 1.0, V_0 = 10, \varepsilon = 0.01$  时翻滚相态的例子. 这种情况下流场内部分子指向矢随时间周期地

发生翻滚,即分子指向矢绕分子的质心旋转一周.边界附近有明显的边界层,而且边界层处也会随时间周期地出现点状瑕疵结构.

3) 周期的摆动(wagging, W)结构.图2(c)给出了当  $De = 1.75, V_0 = 10, \varepsilon = 0.01$  时摆动相态的例

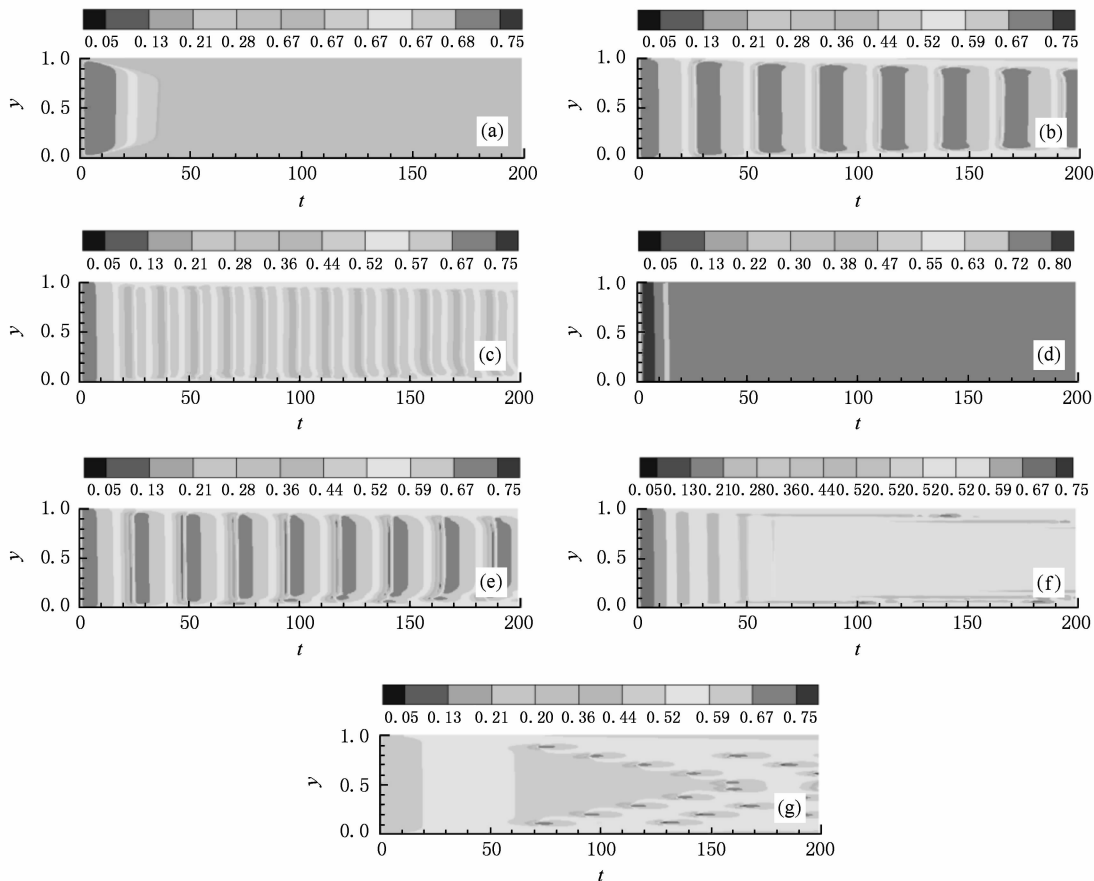


图2 不同流动相态下序参量  $S$  的时间演化云图 (a)弹性稳态(ES);(b)周期翻滚(T);(c)周期摆动(W);(d)随流取向(F);(e)翻滚与摆动复合结构(TW);(f)摆动与随流取向复合结构(WF);(g)驱动稳态与翻滚复合结构(ET)

4) 随流取向(flow-aligning, F)的稳态结构.图2(d)给出了当  $De = 50.0, V_0 = 10, \varepsilon = 0.01$  时随流取向稳态的例子.这种情况下流场内部指向矢一致地取向某一确定方向,序参量  $S$  的值也比较大,即一致取向程度较强.随流取向方向偏离流场方向的正负值和  $De$  数的大小有关.具体关系将在下一节内容中作进一步讨论.

文献[7]和文献[12]的报道同样也预测了以上四种典型的流动结构.下面给出本文预测的另外几种过渡结构.

5) 翻滚与摆动(tumbling and wagging, TW)的复合结构.图2(e)给出了当  $De = 1.5, V_0 = 10, \varepsilon = 0.01$  时翻滚与摆动相态的复合结构例子.这种相态

子.这种情况下流场内部指向矢也会随时间周期地发生摆动,此时指向矢相对于流场方向上下小幅地摆动,与翻滚相态的差异是分子不会完全地旋转一周.边界附近也有明显的边界层,但没有出现点状瑕疵结构.

也是时间相关的复合周期结构,在边界附近出现摆动结构,流场中间区域内是翻滚结构,所以可以认为这是翻滚与摆动的过渡结构.在这种相态中流场内部或边界处会出现瑕疵结构,本文认为瑕疵结构主要依赖于相邻局部区域之间的翻滚与摆动的变化率,变化率越小奇异性越不明显,也就表现出不明显瑕疵结构;变化率越大会表现出明显的带状或点状瑕疵结构.

6) 摆动与随流取向(wagging and flow-aligning, WF)的复合结构.图2(f)给出了当  $De = 2.0, V_0 = 10, \varepsilon = 0.01$  时摆动与随流取向的复合结构的例子.在系统驱动开始的一段时间内,内部区域出现摆动结构,随着时间的推移,指向矢的摆幅逐渐减小,最

后演化为随流取向结构. 而且边界层处也会随时间周期地出现点状瑕疵结构. 本文认为这种相态可以作为摆动与随流取向的过渡结构.

7) 弹性驱动稳态与翻滚 (elasticity-stability and tumbling, ET) 的复合瑕疵结构. 图 2(g) 给出了当  $De$

$= 1.0, V_0 = 14, \varepsilon = 0.01$  弹性驱动稳态与翻滚复合瑕疵结构的例子. 这种相态结构的特点是, 随着时间的推移, 空间内部某些局部区域出现翻滚现象, 而其他区域的分子则处于稳定相态, 因此空间内部出现局部的瑕疵结构.

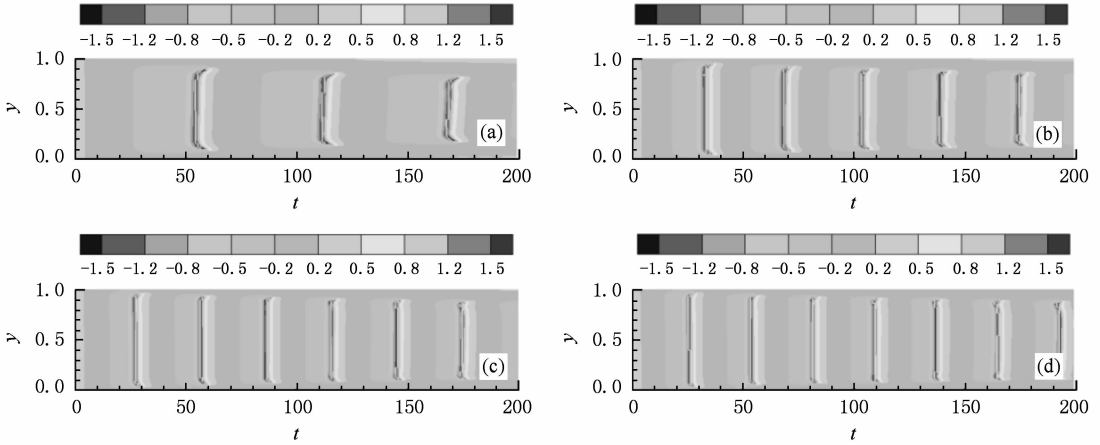


图 3 不同  $De$  下翻滚指向角的时间演化云图 (a)  $De = 0.5$ ; (b)  $De = 0.7$ ; (c)  $De = 0.9$ ; (d)  $De = 1.1$

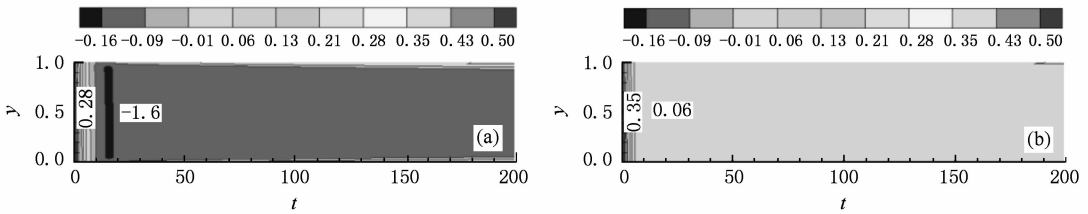


图 4 不同  $De$  下随流取向指向角的时间演化云图 (a)  $De = 2.5$ ; (b)  $De = 8.0$

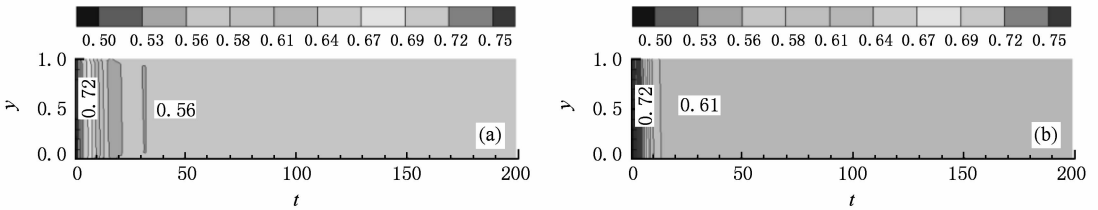


图 5 不同  $De$  下随流取向序参量  $S$  的时间演化云图 (a)  $De = 2.5$ ; (b)  $De = 8.0$

#### 4.2.2. 微观特性

在翻滚 (Tumbling) 结构中, 随着时间的推移指向矢会沿着顺时针方向周期地旋转. 图 3 依次给出了当  $De = 0.5, De = 0.7, De = 0.9, De = 1.1$ , 时翻滚指向角的时间演化结果比较云图. 从图中可以观察到它们的周期分别为  $T_0 = 3, T_0 = 5, T_0 = 6, T_0 = 7$ . 所以本文发现指向矢形成翻滚周期的时间与  $De$  数

的变化有关;  $De$  数越大, 形成翻转周期的时间越短.

在随流取向 (Flow-aligning) 的稳态结构中, 随流取向方向偏离流场方向的正负值和序参量  $S$  值都与  $De$  数的大小有关. 图 4 给出了当  $De = 2.5$  和  $De = 8.0$  时取向角演化结果比较的云图. 由此发现当  $De$  数取值较小时随流取向的指向矢偏离流场方向的值为负; 当  $De$  数较大时随流取向的指向矢偏离流

场方向的值为正. 图 5 给出了当  $De = 2.5$  和  $De = 8$  时时序参量  $S$  演化结果比较的云图. 结果发现当  $De$  数取值较小时序参量  $S$  值相对较小, 即一致取向程度较弱; 当  $De$  数取值较大时, 序参量  $S$  值相对较大, 即一致取向程度较强.

#### 4.2.3. 与文献结果的比较

文献[3,4]做了与本文相类似的研究, 但是他们采用的是基于球调函数展开的数值方法. 模型中应用了 Marrucci-Greco 势函数且忽略了平动扩散. 由于忽略了平动转动扩散, 所以他们的方法不能预测内部的瑕疵结构. 文献[7]利用有限差分法也做了类似的研究, 他们同样预测了复合结构与瑕疵现象. 但是并没有报道与本文类似的摆动与随流取向的复合结构(WF)以及驱动稳态与翻滚的复合瑕疵结构(ET). 文献[7]中详细论述了边界层的相关因素, 但是并没有预测出边界层的瑕疵结构, 本文认为边界附近瑕疵的产生与边界条件有关, 棒状分子与固体壁面的相互作用可能产生额外的锚定能. 文献[7]也报道了与翻滚和摆动的复合结构(TW)类似的结构, 但是他们把 TW 与包含的奇异性的 TW 结构看作两种独立的流动类型考虑. 本文认为其实这两种现象都属于 TW 结构, 只是表现出的奇异性强度有所差异, 所以均可以归入 TW 结构讨论. 摆动与随流取向的复合结构(WF)与驱动稳态与翻滚的复合瑕疵结构(ET)是本文预测的新相态, 这在文献[3,4]和文献[7]中均没有报道. 我们认为模型非线性解的临界状态对参数的敏感性很强, 所以要想模拟临界状态的瑕疵结构, 无论对参数的选取还是数

值算法的有效性都有较高的要求.

## 5. 结 论

本文采用具有守恒性的有限体积方法模拟了棒状分子聚物流体的复杂流变结构. 为了简化问题的复杂度, 我们把微宏模型中分子的旋转限制在平面内, 并应用此模型模拟了非均匀 Couette 流动中的流变结构, 得到了一些重要的结果:

1. 棒状分子聚物流体变结构主要依赖于参数  $De, V_0, \varepsilon$  的取值. 在 Couette 流动中, 通过改变参数  $De, V_0, \varepsilon$  的值, 分别预测了若干流动结构类型, 其中发现了两种新的复合结构类型.

2. 翻滚结构中形成旋转周期的时间与  $De$  数大小有关;  $De$  数越大, 形成翻转周期的时间越短. 随流取向结构的序参量  $S$  和指向矢方向偏离流场方向的正负值均与  $De$  数的大小有关,  $De$  数取值较小时随流取向的指向矢偏离流场方向的值为负, 相应的  $S$  值也越小, 即一致取向程度较弱;  $De$  数较大时随流取向的指向矢偏离流场方向的值为正, 相应的  $S$  值也越大, 即一致取向程度较强.

这些结果一方面表明, 即使在较简单的几何系统中仍然可以预测到瑕疵或界面效应的产生, 另一方面也验证了文中数值方法处理的有效性. 本文所得数值结果与液晶聚合物溶液实验中所观察到的多域系统中的现象非常类似, 从而为进一步探索液晶聚合物的复杂结构提供理论参考.

- [1] Keunings R 2001 *Computational Fluid Dynamics Journal*. **9**(4) 449
- [2] Zhang H P, Ouyang J, Ruan C L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 619 (in Chinese) [张红平、欧阳洁、阮春蕾 2009 物理学报 **58** 619]
- [3] Zhou R, Forest M G, Wang Q 2005 *Multi-scale Model. Simul.* **3** (4) 853
- [4] Forest M G, Zhou R, Wang Q 2005 *Multi-scale Model. Simul.* **4** (4) 1280
- [5] Green M J, Brown R, Armstrong R C 2009 *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **157** 34
- [6] Doi M, Edwards S F 1986 *The Theory of Polymer Dynamics*

(Oxford: Oxford University Press) p289

- [7] Yu H J, Zhang P W 2007 *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **141** 116
- [8] E W N, Zhang P W 2004 *Phys. Rev. E* **65** 051504
- [9] Zhou N. 2005 *MS dissertation* (Peking: Peking University) (in Chinese) [周娜 2005 硕士论文(北京: 北京大学)]
- [10] Strang G 1968 *SIAM J. Num. Anal.* **5** 506
- [11] Tao W Q 2004 *Numerical Heat Transfer* (Xian: Xian Jiaotong University Press) p176 (in Chinese) [陶文铨 2004 数值传热学(西安: 西安交通大学出版社)第 176 页]
- [12] Rey A D, Tsuji T 1998 *Phys. Rev. E* **57** 5610

# Micro-macro numerical simulation of rod-like polymeric solutions\*

Su Jin Ouyang Jie<sup>†</sup> Wang Xiao-Dong

(*Department of Applied Mathematics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China*)

(Received 5 May 2009; revised manuscript received 4 September 2009)

## Abstract

In this paper the complex rheological behaviors of rod-like polymer solutions in plane Couette flow are studied using micro-macro simulation. The micro-macro model is described by Doi theory with local inhomogeneous fluid. The finite volume method is used to solve the conservation equation on the macroscopic level and the Smoluchowski equation on the microscopic level in the numerical simulation. The numerical results predict several plane flow modes including some typical plane modes and two new complicated modes. Furthermore, simulation results show that the rheological phase diagrams for solutions of rigid rod molecules are mainly dependent on the Deborah number, the concentration of solutions and molecular scale, and the varying Deborah number have great influence on some micro-properties of tumbling period and orientation angle of flow-aligning.

**Keywords:** rod-like molecules, polymeric solutions, micro-macro simulation

**PACC:** 6125H, 4630J

---

\* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10590353), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10871159), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2005CB321704).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: jieouyang@nwpu.edu.cn