

**О ВЛИЯНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ
НА ТУРБУЛЕНТНОСТЬ**

Г. И. БАРЕНБЛАТТ, В. Н. КАЛАШНИКОВ

(Москва)

Резкое снижение гидродинамического сопротивления при добавлении к жидкости некоторых растворимых высокополимеров, открытое Томсом в 1948 г. [1], в последнее время привлекает к себе значительное внимание исследователей. Эффект Томса наблюдается как в условиях внутренней задачи (течение в трубах), так и в условиях внешней задачи (обтекание тел). Томсон явление было обнаружено на растворе полиметилметакрилата в монохлорбензоле. В дальнейшем много опытов было проведено на водных растворах натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с молекулярным весом $\sim 70\,000$, где заметный эффект получался при концентрациях порядка 10^{-4} . Внимание к обсуждаемому эффекту резко возросло после того, как было обнаружено (помимо, впервые в литературе Хойтом и Фейбулой [2]), что существуют гораздо более эффективные полимеры, такие, как, например, полиоксиэтилен, добавление нескольких десятков миллионных долей которых позволяет снизить гидродинамическое сопротивление трения при течении по трубам примерно в три раза.

На сегодня не существует объяснения и описания явления, дающего исчерпывающую количественную и качественную его физическую картину. Различными авторами предложены некоторые гипотезы, объясняющие явление. В частности, в работах [3, 4] была высказана гипотеза о том, что эффект Томса может быть связан с образованием в растворе сравнительно жестких комочеков вещества (фибриллы, глобулы) за счет иммобилизации части растворителя молекулами полимера. Размер таких ассоциаций макромолекул полимера и молекул растворителя должен быть, по крайней мере, не меньше колмогоровского масштаба турбулентности, так как только в этом случае можно предположить, что возникнет влияние ассоциатов на турбулентный поток. Следует отметить, что жесткость ассоциатов вследствие их вязкоупругости, по-видимому, возрастает с увеличением частоты пульсаций, т. е. скорости деформации.

В пользу выдвинутой гипотезы свидетельствуют эксперименты с суспензиями нитей и древесных опилок в жидкости, в которых было установлено, что добавление нейлоновых нитей или опилок при концентрации около 1% по объему приводит к заметному снижению сопротивления трения [5].

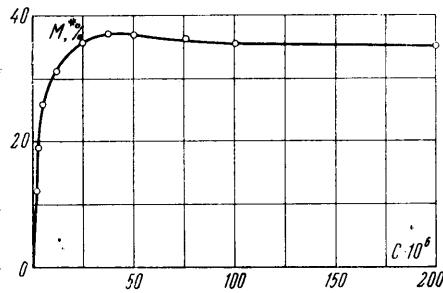
В концентрированных растворах полимеров, снижающих сопротивление, таких, как растворы натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в воде, частицы были обнаружены как визуально, так и косвенным методом, по замедлению фильтрации. Настоящее сообщение посвящено некоторым данным, полученными в экспериментах с весьма разбавленными растворами полимеров, таких, как полиоксиэтилен и гуаровая смола. Эти данные также свидетельствуют в пользу гипотезы влияния надмолекулярных образований на турбулентность, и снижение сопротивления.

§ 1. В проведенных экспериментах были использованы водные растворы полиоксиэтилена с молекулярным весом 3—4 миллиона и гуаровой смолы. Как известно, эти полимерные растворы обнаруживают снижение гидродинамического сопротивления трения при течении около твердых стенок. Об этом, в частности, могут свидетельствовать данные, полученные при измерении крутящего момента, возникающего при вращении диска в кожухе, заполненном исследуемой жидкостью.

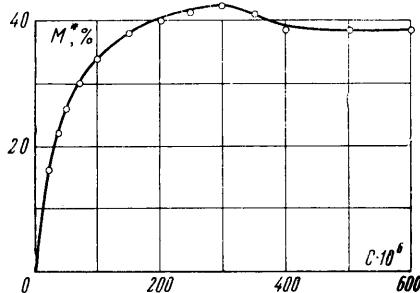
Диск использованной установки имел диаметр 14 см и толщину 3 мм. Зазор между кожухом и диском составлял 1.4 мм. При испытании исследуемая жидкость терmostатировалась водой, подаваемой термостатом и омывающей кожух установки. Это исключало изменение крутящего мо-

мента из-за изменения вязкости с изменением температуры. В качестве привода использовался электромотор с переменной скоростью вращения. В течение испытаний скорость вращения поддерживалась постоянной.

О снижении гидродинамического сопротивления при добавлении к воде различного количества полимера свидетельствуют данные, приведенные на фиг. 1 и 2. На фиг. 1 по оси ординат отложена величина $M^* = (M_0 - M) / M_0$; здесь M_0 — крутящий момент на чистой воде, M — крутящий момент на растворе полиоксиэтилена. По оси абсцисс отложена весовая концентрация полимера в растворе c . Данные получены при скорости вращения диска 3000 об/мин. Величина крутящего момента, получаемая на растворе полиоксиэтилена, не постоянна; она увеличивается в процессе



Фиг. 1



Фиг. 2

вращения диска (деградация раствора). Величины на фиг. 1 относятся к начальному крутящему моменту. На фиг. 2 приведены аналогичные данные для гуаровой смолы. Величина крутящего момента, получаемая на растворе гуаровой смолы, также увеличивается со временем вращения диска, однако темп нарастания значительно ниже, чем наблюдаемый в растворах полиоксиэтилена. (Деградации растворов КМЦ не замечено.)

Характер кривых фиг. 1 и 2 аналогичен характеру зависимости снижения гидродинамического сопротивления трения в трубах от концентрации растворенного полимера в работе Хойта [6]. Отличие состоит в величине эффекта, который в тонких трубах миллиметровых диаметров достигал 80 %. Величина снижения сопротивления растет с увеличением скорости вращения диска.

§ 2. Как уже отмечалось, правдоподобным объяснением влияния растворенных полимеров на турбулентность является представление об образовании в растворах крупных ассоциаций макромолекул полимера и молекул растворителя, ведущих себя по отношению к высокочастотным пульсациям как твердые частицы. В водных растворах натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ)-полимера, обнаруживающего эффект снижения сопротивления при сравнительно больших концентрациях, такие частицы были обнаружены ранее [3, 4]. Это — удлиненные фибрillлярные структуры, в той или иной мере пропитанные водой. Слабо пропитанные водой структуры можно видеть под микроскопом в поляризованном свете. В сильно разбавленных растворах они столь насыщены растворителем, что визуально их обнаружить не удается. Однако присутствие частиц в растворе можно установить по замедленной фильтрации раствора.

Гуаровая смола растворяется так же, как КМЦ: отдельные крупинки сухого полимера, пропитываясь водой, набухают и распространяются по всему объему жидкости. В растворе некоторые частицы можно наблюдать визуально. Однако нужно думать, что так же, как в растворах КМЦ, удается видеть не все частицы, а лишь те, которые слабо пропитаны водой. В среднем размер видимых образований составляет 60 μ .

Растворение полиоксиэтилена в воде отличается от растворения гуаровой смолы и КМЦ. Вначале сухие крупинки полиоксиэтилена также

пропитываются водой, затем они распускаются и занимают весь объем. Раствор, если его концентрация не слишком мала, приобретает эластические свойства: из него можно вытягивать довольно длинные нити. Из нитей в процессе вытяжки выделяются капли растворителя. Это указывает на то, что в растворах полиоксиэтилена возникает сплошная, занимающая весь объем сетка.

Эластичность наблюдается и у сильно разбавленных растворов полиоксиэтилена весовой концентрации порядка 10^{-5} , если эти растворы приготавливать путем разбавления достаточно концентрированных растворов. Но в разбавленных растворах такое состояние быстро исчезает. После некоторого времени

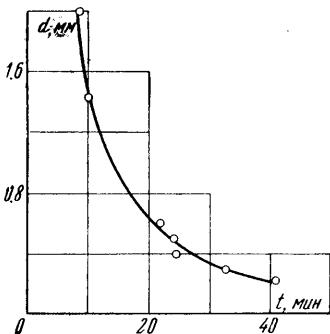
выдерживания сетка разрушается и раствор теряет эластические свойства. Особенно быстро разрушение сетки происходит в сдвиговом течении. После потери эластических свойств раствор становится таким, что внешне его нельзя отличить от обычной воды. Однако именно в этом состоянии в растворах полиоксиэтилена появляются достаточно жесткие частицы, обнаружить которые удалось при тарировке трубок полного напора (трубок Пито).

Как уже отмечалось ранее некоторыми исследователями [7], показания трубок полного напора, помещенных в поток раствора полиоксиэтилена, значительно ниже, чем те, которые должны были бы быть. Такое аномальное поведение трубок полного напора наблюдалось при промерах профиля скорости в трубе и связывалось с появлением добавочных нормальных напряжений в потоке со сдвигом. Но, как показали эксперименты, такие же аномалии наблюдаются и в потоке с однородным профилем скорости.

Трубки полного напора устанавливались в потенциальном ядре струи, истекающей из калибрового насадка. Испытания трубок производились при постоянной скорости истечения, равной 5 м/сек. Скорость истечения контролировалась по давлению перед насадком. Это давление измерялось пьезометрической трубкой, показания которой были проверены по величинам расходов, измеренным объемным методом. Использовались трубки полного напора с внутренними диаметрами 2.0, 1.4, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 мм. Все испытанные трубки полного напора в течение начального периода движения раствора давали заниженные показания. Так, например, трубка диаметром 0.2 мм вместо скоростного напора 127.5 см вод. ст. показывала при течении раствора полиоксиэтилена с концентрацией 10^{-4} 90 см вод. ст.

С течением времени различие между реально существующим скоростным напором и показаниями трубок Пито уменьшается, и, наконец, совсем исчезает. Время от начала течения до появления нормальных показаний тем меньше, чем больше диаметр трубки. На фиг. 3 приведен график зависимости этого времени t , мин от внутреннего диаметра d , мм трубки Пито, снятый на растворе полиоксиэтилена с весовой концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$.

Несоответствие показаний трубок Пито с реально существующим напором может возникать по разным причинам. Такое несоответствие может наблюдаться в однородных жидкостях: в бингамовской жидкости из-за начального напряжения сдвига, в вязко-упругой жидкости из-за доба-



Фиг. 3

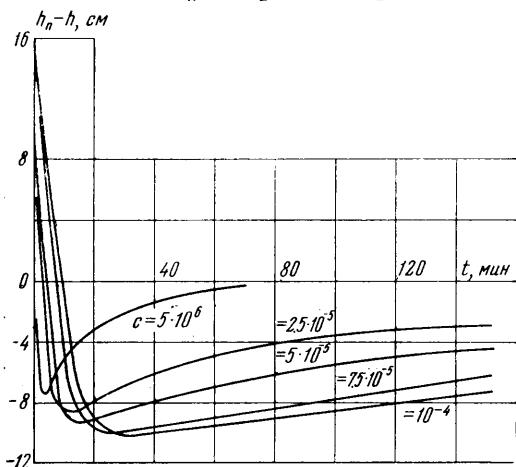
вочных нормальных напряжений. Однако эти объяснения оказываются несостоительными в рассматриваемом случае. Начальное напряжение сдвига в растворах полиоксиэтилена отсутствует, о чем можно судить по тому, что столб жидкости в пьезометре возвращается к начальному положению, если трубку полного напора вывести из потока. Объяснение, связанное с вязко-упругими свойствами жидкости оказывается несостоительным по той причине, что в опыте наблюдается зависимость показаний от диаметра трубок Пито. По этой же причине отмечается объяснение снижения показаний трубок, суть которого состоит в том, что струя раствора полиоксиэтилена, обладая вязко-упругими свойствами при выходе из насадки, расширяется.

На наш взгляд, объяснением наблюдаемому явлению является то, что раствор полиоксиэтилена после начала течения перестает быть однородной жидкостью и в нем возникают механически достаточно прочные частицы, которые тем или иным способом (т. е. в одиночку, а быть может, и группами) экранируют отверстие трубы от набегающего потока. Это приводит к снижению показаний трубок по сравнению с величиной полного напора. Экранировка отверстия трубы Пито может наблюдаться только в том случае, если размер частиц сравним с диаметром трубы. Постепенный выход показаний трубок Пито на значение полного напора (фиг. 3) также свидетельствует об измельчении ассоциатов в процессе течения.

Сплошная сетка, образующаяся в растворах полиоксиэтилена, не может существовать долго. Она разрывается и переходит в более густые и более стабильные сетки отдельных ассоциатов. Этот процесс значительно ускоряется в сдвиговом течении под действием касательных напряжений. Раствор перестает быть однородной жидкостью. В этой фазе его можно считать водной суспензией вязко-упругих капель более концентрированного раствора. Подобные растворы полиоксиэтилена обладают значительной упругостью и эластичностью при сравнительно небольшой вязкости. (Следствием этого является, в частности, способность перетекать из одного сосуда в другой без сифонной трубы [8].) Поэтому вязко-упругие частицы в разбавленных растворах ведут себя, с одной стороны, как твердые частицы при быстрых нестационарных движениях (турбулентные пульсации, торможение у критической точки и т. п.), с другой стороны,— как жидкие капли, слабо отличимые по вязкости от окружающей жидкости, при медленных движениях (медленное течение по капиллярам, фильтрация и т. п.). Действительно, если сравнить времена фильтрации через тонкие фильтры у воды и у разбавленных растворов полиоксиэтилена, то они практически не отличаются. Фильтрационные эксперименты, аналогичные сообщенным в [3], не могут установить наличие частиц в разбавленных полимерных растворах. Высокая эластичность ассоциатов может, по-видимому, приводить к тому, что после фильтрации даже через небольшие поры они сохраняют свою индивидуальность отдельных частиц. Но способность ассоциатов сохраняться под действием приложенных напряжений не беспредельна. В сдвиговых течениях они постепенно измельчаются, о чем свидетельствуют приведенные выше данные.

Возможно, что сильно набухшие частицы в растворах гуаровой смолы и КМЦ также имеют двойственные качества жидких капель и твердых частиц, как и ассоциаты в растворах полиоксиэтилена. Так при тарировке трубок Пито в растворе гуаровой смолы весовой концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ были зафиксированы заниженные показания на трубке диаметром 0.2 мм, тогда как под микроскопом столь крупных образований не наблюдалось. Эти показания практически не изменились в течение долгого времени, что говорит о большой крепости частиц в растворе гуаровой смолы по сравнению с частицами в растворах полиоксиэтилена.

§ 3. Существование в растворах полимеров, обнаруживающих эффект снижения сопротивления, столь крупных ассоциатов должно вызвать изменение характера турбулентности во всем объеме движущейся жидкости. Изменение зафиксировано при движении полимерного раствора у твердых стенок, но этот экспериментальный факт может быть объяснен как объемным влиянием на турбулентность, так и влиянием упругого адсорбированного слоя на твердой поверхности. Попытка объяснения снижения сопротивления действием адсорбционных слоев делалась в некоторых работах [9, 10]. Выяснить, какой из механизмов реализуется в действительности, может эксперимент по наблюдению турбулентности и средних скоростей потока, развивающегося вне твердых стенок, например, свободной струи или следа за телом.



Фиг. 4

Были проведены эксперименты с затопленными струями полимерных растворов, распространяющимися в пространстве, заполненном тем же раствором. Полимерный раствор через насадок с круглым отверстием диаметром 3.1 мм нагнетался насосом термостата в кювету. Струя, бьющая вдоль кюветы, имела скорость на выходе из насадки 5 м/сек. Раствор по трубке, замыкающей циркуляционный контур, возвращался обратно в емкость термостата. Объем жидкости в циркуляционной системе составлял 18 л. Измерялось поле скоростей в струе трубкой Пито диаметром 2 мм.

Измерения скорости показали, что как полиоксиэтилен, так и гуаровая смола, будучи добавленными к текущей воде, изменяют распределение средних скоростей в затопленной струе. Струя раствора гуаровой смолы (был использован раствор концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$) обладает более коротким потенциальным ядром, а скорость затухает вниз по потоку быстрее, чем в струе обычной жидкости. Ширина струи раствора гуаровой смолы нарастает вниз по потоку быстрее, чем в струе обычной жидкости. Все это указывает на увеличение уровня турбулентности в затопленной струе при добавлении гуаровой смолы.

Распределение скоростей в затопленной струе раствора гуаровой смолы не изменяется со временем. Иная картина наблюдалась при измерении скоростей в растворе полиоксиэтилена. При истечении этого раствора вначале наблюдается увеличение « дальновидности» струи и, следовательно, уменьшение уровня турбулентности по сравнению со струей обычной жидкости. Так продолжается до тех пор, пока раствор находится в эластичной фазе. Далее, по мере разрыва сплошной сетки и образования отдельных ассоциатов, уровень турбулентности возрастает и струя становится менее « дальновидной», чем струя обычной жидкости. При дальнейшем измельчении ассоциатов отличие струи раствора полиоксиэтилена от струи обычной жидкости уменьшается. Динамика развития этой картины различна при различных концентрациях раствора. Темп ее изменения уменьшается с увеличением концентрации.

Такое поведение затопленной струи раствора полиоксиэтилена иллюстрируется фиг. 4, на которой показано изменение во времени разности скоростных напоров $h_n - h$ в струе раствора полиоксиэтилена и в струе обычной жидкости, измеренных по оси на расстоянии 15 диаметров от среза насадка. За параметр кривых принята концентрация раствора.

(В недавнее время Уайтом была опубликована работа, в которой сообщалось об увеличении турбулентности в затопленной струе раствора полиоксиэтилена [11]. Измерения им были проведены с трубкой Пито весьма малого диаметра, и поэтому не могут считаться удовлетворительными. Различия в воздействии на свободную турбулентность добавок полиоксиэтилена в зависимости от того, находится ли раствор в эластической фазе, или содержит ассоциаты, им замечено не было.)

Как следует из приведенных кривых, с течением времени наблюдаемые различия струи полимерного раствора и струи обычной жидкости постепенно сглаживаются, пока совсем не исчезают. Это естественно связать с уменьшением размеров ассоциатов. Когда их размеры становятся много меньше величины турбулентных вихрей, влияние добавок полимера на турбулентность прекращается. Если эти представления о действии полимерных добавок на турбулентность верны, то следует ожидать, что раствор, деградировавший в течении с большими масштабами турбулентности, еще будет обладать способностью влиять на турбулентность в потоке с меньшими масштабами. Это предположение подтвердилось.

Раствор полиоксиэтилена концентрацией $2.5 \cdot 10^{-5}$ был залит в установку, в которой изучалось поведение затопленной струи. Насос термостата был приведен во вращение и работал в течение 5 час. За это время воздействие полимера на турбулентность в струе полностью прекратилось; струя полимера перестала отличаться от струи воды. Однако, когда проба раствора была залита в установку с диском в кожухе, то было измерено сопротивление вращению диска такое же, как на свежем растворе; сопротивление повысилось всего лишь на 3—4%. Если учесть меньший масштаб турбулентных вихрей в течении между диском и кожухом по сравнению с масштабом вихрей в исследованной затопленной струе, то такой результат становится вполне понятным и говорит в пользу предположения о влиянии ассоциатов на снижение сопротивления.

Поступило 4 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Toms B. A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds number. Proceed. Intern. Rheolog. Congress, Holland, 1948, vol. 2, p. 149.
2. Hoyt J. W., Fabula A. G., The effect of additives on fluid friction. 5-th Sympos. Naval Hydrodynam. Bergen, Norway, 1964.
3. Баренблatt Г. И., Булина И. Г., Зельдович Я. Б., Калашников В. Н., Шоломович Г. И. Об одном возможном механизме влияния малых добавок высокомолекулярных соединений на турбулентность. ПМТФ, 1965, № 5.
4. Баренблatt Г. И., Булина И. Г., Калашников В. Н., Калиниченко Н. М. О структуре слабых растворов полимеров, обнаруживающих эффект гашения турбулентности. ПМТФ, 1966, № 6.
5. Bobkowicz A. J., Gauvin W. H. The turbulent flow characteristics of model fibre suspensions. Canad. J. Chem. Engng, 1965, vol. 43, No. 2, p. 87.
6. Hoyt J. W. A turbulent rheometer. A.S.M.E. Mechanics and Fluids Engineering Conference. A.S.M.E., New York, 1965.
7. Smith K. A., Merrill E. W., Mickleay H. S., Virk P. S. Anomalous Pitot tube and hot film measurements in dilute polymer solutions. Chem. Eng. Sci. 1967, vol. 22.
8. James D. F. Open channel siphon with viscoelastic fluid. Nature, 1966, vol. 212 No. 5063.
9. Эльперин И. Т., Смольский Б. М. Уплы поверхневых з' яу на працэсы пепраносу. Восці АН Беларус. ССР, сер. физ.-хімн., 1965, № 2.
10. Davies G. A., Ponitor A. B. Turbulent flow properties of dilute polymer solutions. Nature, 1966, vol. 212, No. 5067.
11. White D. A. Velocity measurements in axisymmetric jets of dilute polymer solutions. J. Fluid Mech., 1967, vol. 28.