

УДК 532.7

**СТРУКТУРНО-ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И НЕКОТОРЫЕ
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕЧЕНИЯ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ**

КЕКАЛОВ А. Н., ПОПОВ В. И.

Рассматриваются особенности механического поведения концентрированных растворов высокополимеров на основе ранее предложенной структурно-феноменологической модели.

1. Важнейший вопрос проблемы тепломассопереноса в аномально-вязких средах (растворах и расплавах высокополимеров, нефтях, вязкоупругих разделителях и т. п.) – вопрос замыкания системы уравнений движения. На основе флуктуационной сеточной модели концентрированных растворов высокополимеров в низкомолекулярном растворителе, представляющей собой совокупность эффективных узлов трения, пространственно сочлененных между собой эластичными субцепями с кинетической жесткостью, в работе [1] получено выражение для тензора напряжений, определяемого через моменты функции распределения плотности вероятности положения узлов трения $\langle x_i x_j \rangle = \int x_i x_j W(x, t) dV$, и кинетическое уравнение для этих моментов

$$p_{ij} = -p_0 \delta_{ij} + 2\mu e_{ij} + \epsilon (\langle x_i x_j \rangle - \delta_{ij}) + \eta (\langle x_i x_k \rangle e_{kj} + e_{ik} \langle x_k x_j \rangle) \quad (1.1)$$

$$d_t \langle x_i x_j \rangle = \langle x_i x_k \rangle (v_{kj} - \alpha e_{kj}) + \langle x_j x_k \rangle (v_{ki} - \alpha e_{ki}) - 2(\langle x_i x_j \rangle - \delta_{ij})/\chi \quad (1.2)$$

Здесь $p_0 = p + t\tau/3$ – произвольный скаляр; p – гидростатическое давление; δ_{ij} – символ Кронекера; $t\tau$ – след тензора избыточных напряжений; μ – вязкость растворителя; v_{ij} – тензор градиентов скорости; e_{ij} – симметричный тензор скоростей деформации; ϵ – модуль высокоэластичности; $\eta = 0,5 \alpha \chi k$ – внутренняя вязкость субцепей сетки полимера; α – кинетическая жесткость полимерных субцепей сетки; χ – время внутренних структурных перестроек (характерное время релаксации) после снятия (приложения) деформации; V – объем; t – время.

Корреляционный анализ применимости модели в различных условиях деформирования показал [2], что для области значений $v_{12} = 0-100 \text{ с}^{-1}$ модель может быть использована как в стационарных, так и нестационарных условиях деформирования.

Основная идея вывода реологического уравнения состояния (РУС) состояла в том, чтобы вначале описать физическое поведение вязкоупругой среды на структурном уровне, а затем пространственным осреднением перейти к макроскопическому описанию напряженного состояния среды. При этом вывод РУС не предусматривал строгого рассмотрения статистических свойств микромоделей полимерных систем. Был использован структурно-феноменологический подход, позволяющий на структурном уровне с учетом фундаментальных свойств (ϵ , χ , α) выделить допустимый класс вязкоупругих сред (концентрированных растворов высокополимеров), описываемых тензорно-нелинейным РУС, соответствующие параметры которого определяются экспериментально.

К РУС предъявлены следующие требования: 1) оно должно быть физически ясным и достаточно простым для приложений; 2) совместно с законами сохранения описывать основные экспериментально наблюдаемые особенности механического поведения вязкоупругих сред (нелинейно-вязкие свойства, анизотропию нормальных напряжений, релаксационные явления [2]); 3) иметь предсказательную силу и модифицироваться на случай отклонения результатов расчета по данным эксперимента; 4) уравнение должно связывать измеряемые на опыте макроскопические характеристики течения среды с ее модельной микроструктурой.

Реологическая система уравнений (1.1) и (1.2) уже в своей постановочной форме дает интересный результат. Уравнение (1.1) определяет тензор напряжений с учетом неравновесности процесса деформирования, уравнение (1.2) характеризует не-

стационарное поведение характеристик напряженного состояния, например при переходе в состояние термодинамического равновесия.

Полагая в (1.2) $v_{ij}=0$, находим $(\langle x_i x_j \rangle - \delta_{ij}) \sim \exp(-2t/\kappa)$. Видно, что состояние термодинамического равновесия $(\langle x_i x_j \rangle - \delta_{ij}=0)$ достигается тем быстрее, чем меньше κ . У жидкостей, для которых $\kappa \approx 0$, $\langle x_i x_j \rangle \approx \delta_{ij}$. Для кристаллических и аморфных тел $\kappa \rightarrow \infty$, поэтому $\langle x_i x_j \rangle - \delta_{ij} \rightarrow 1$. Число Дебори $De = \kappa/T \sim 1$ соответствует промежуточной области, характерной для вязкоупругих сред (T - временной масштаб, в течение которого жидкость подвергается переменной деформации).

Система уравнений движений для концентрированных растворов высокополимеров с учетом (1.1) и (1.2) принимает следующий вид:

$$\partial_t w_i' + w_j' \partial_j w_i' = -\partial_i p_0' + Re^{-1} \{ \partial_{jj} w_i' + \partial_j (\mu_p / \mu) [\langle x_j x_k \rangle v_{kj}' + \langle x_i x_k \rangle v_{kj}' - (\partial_t \langle x_i x_j \rangle + w_k' \partial_k \langle x_i x_j \rangle)] \} \quad (1.3)$$

$$\partial_t \langle x_i x_j \rangle + w_k' \partial_k \langle x_i x_j \rangle = \langle x_j x_k \rangle (v_{ki}' - \alpha e_{ki}') + \langle x_i x_k \rangle (v_{kj}' - \alpha e_{kj}') - 2(\langle x_i x_j \rangle - \delta_{ij}) / De \quad (1.4)$$

$$Re = \rho \langle w \rangle L / \mu, \quad v_{ij}' = v_{ij} L / \langle w \rangle$$

$$p_0' = p_0 / (\rho \langle w \rangle^2), \quad e_{ij}' = e_{ij} L / \langle w \rangle, \quad w_i' = w_i / \langle w \rangle.$$

Здесь $\mu_p = 0,5 \epsilon \mu$ - реодинамическая вязкость, $\langle w \rangle$ - средняя скорость течения. Из дальнейшего видно, что тензорная нелинейность в уравнении (1.3) отвечает за возникновение анизотропии нормальных напряжений, а члены, стоящие в круглых скобках, - за релаксационные явления в нестационарных реологических потоках.

Выражение, стоящее в квадратных скобках уравнения (1.3), можно интерпретировать как некоторую операцию типа $\delta/\delta t$ с отрицательными нелинейными членами, примененную к тензору второго ранга [2] с компонентами $\langle x_i x_j \rangle$. Записывая (1.4) в виде

$$p_{ij} = -p_0 \delta_{ij} + 2\mu e_{ij} - \mu_p \frac{\delta}{\delta t} (\langle x_i x_j \rangle - \delta_{ij})$$

и проводя обычные в гидродинамике асимптотические представления $\langle x_i x_j \rangle$ относительно e_{ij} , в первом приближении можно записать

$$p_{ij} \approx -p_0 \delta_{ij} + 2\mu e_{ij} - 2\mu_p \kappa de_{ij} / dt$$

Вследствие этого из (1.3) имеем частный результат для релаксирующего потока жидкости

$$\partial_t w_i' + w_j' \partial_j w_i' = -\partial_i p_0' + Re^{-1} \Delta w_i' - De / Re_p (\partial_i \Delta w_i' + w_j' \partial_j \Delta w_i') \\ De / Re_p = \kappa \mu_p / \rho L^2 = \kappa^2 \epsilon / (2\rho L^2)$$

Здесь De / Re_p - безразмерное число, являющееся мерой отклонения релаксирующего потока от состояния локального термодинамического равновесия. Оно характеризует собой диссипативные явления на релаксациях, которые, как видно из данной модели, могут проявляться только в нестационарных или неустановившихся потоках. Отношение L/κ можно рассматривать как скорость релаксации процесса на масштабе L , а $(\epsilon/\rho)^{0,5} \sim v_*$ - как специфическую скорость распространения сдвиговых возмущений. В стационарных неустановившихся потоках $De \sim \kappa \langle w \rangle / L$, где L - линейный размер, на котором жидкость находится в поле меняющейся скорости.

На примере решения простых, но наиболее часто встречающихся условий деформирования концентрированных растворов высокополимеров рассмотрим, к каким следствиям приводит структурно-феноменологическая модель, какие особенности механического поведения она предсказывает и в чем их физический смысл.

2. Рассмотрим переходные динамические характеристики течения в условиях мгновенного приложения и последующего снятия постоянного градиента скорости $v_{21} = G = \text{const}$ (нестационарное течение Куэтта при числах $De \sim 1$) [3].

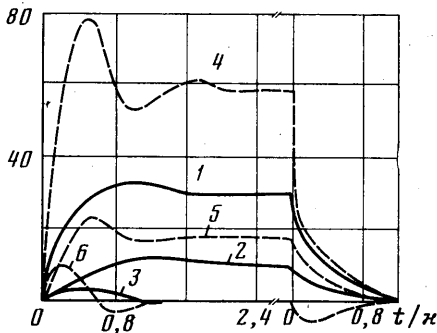
Для данного типа течения из условия $e_{21} = e_{12} = 0,5G$; $v_{21} = G$; $v_{12} = 0$, непосредственно из (1.4), решая систему неоднородных дифференциальных уравнений для условия $t=0$, $\langle x_i x_i \rangle = 1$, $\langle x_i x_j \rangle = 0$, находим матрицу момен-

тов функции распределения

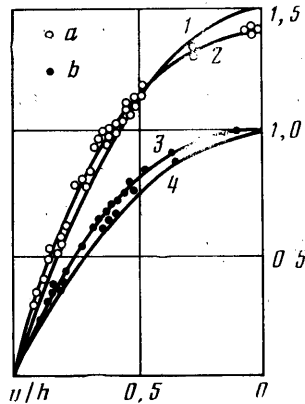
$$\langle x_1 x_1 \rangle = 0,5b^{-1} \left(A + \frac{2B}{\kappa} - a + b \right), \quad \langle x_2 x_2 \rangle = 0,5a^{-1} \left(A + \frac{2B}{\kappa} + a - b \right) \quad (2.1)$$

$$\langle x_1 x_2 \rangle = B = 2(a+b)/(r_1 r_2 \kappa) + \gamma \exp(r_1 t) + \beta \exp(r_2 t)$$

$$\langle x_3 x_3 \rangle = 1, \quad \langle x_1 x_3 \rangle = \langle x_2 x_3 \rangle = 0$$



Фиг. 1



Фиг. 2

$$A = \gamma r_1 \exp(r_1 t) + \beta r_2 \exp(r_2 t)$$

$$r_{1,2} = -\frac{2}{\kappa} \pm 2(ab)^{0,5}, \quad \gamma = -(a+b) \left(1 + \frac{2}{\kappa r_1} \right) / (r_2 - r_1)$$

$$a = G \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right), \quad b = -\alpha \frac{G}{2}$$

В соответствии с (1.1) и (2.1) находим компоненты тензора напряжений

$$p_{11} = -p_0 + \epsilon (\langle x_1^2 \rangle - 1) - \kappa \epsilon b \langle x_1 x_2 \rangle, \quad p_{22} = -p_0 + \epsilon (\langle x_2^2 \rangle - 1) - \kappa \epsilon b \langle x_1 x_2 \rangle$$

$$p_{12} = \mu G + \epsilon \langle x_1 x_2 \rangle - 0,5 \kappa \epsilon b (\langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle)$$

$$p_{33} = -p_0, \quad p_{13} = p_{23} = 0$$

Отсюда следует, что нельзя провести нестационарный сдвиг Куэтта вязкоупругой жидкости без приложения дополнительных усилий, перпендикулярных к ее основному течению.

В эксперименте обычно определяются разности нормальных компонент тензора напряжений (первая $p_{11} - p_{22}$ и вторая $p_{22} - p_{33}$) и касательное напряжение τ_{12}

$$p_{11} - p_{22} = \epsilon (\langle x_1^2 \rangle - \langle x_2^2 \rangle), \quad p_{22} - p_{33} = \epsilon (\langle x_2^2 \rangle - 1) - \kappa \epsilon b \langle x_1 x_2 \rangle \quad (2.2)$$

$$\tau_{12} = \mu G + \epsilon [\langle x_1 x_2 \rangle - 0,5 \kappa b (\langle x_1^2 \rangle - \langle x_2^2 \rangle)]$$

На фиг. 1 для 1%-ного водного раствора полиакриламида представлены результаты расчета по формулам (2.2) для мгновенного приложения и последующего снятия постоянного градиента скорости: τ_{12} — кривые 1, 4; $0,1 \cdot (p_{11} - p_{22})$ — кривые 2, 5; $(p_{22} - p_{33})$ — кривые 3, 6 для $G = 200$ и 500 с^{-1} соответственно. Наряду с основными известными результатами (нелинейно-вязкие свойства, анизотропия нормальных напряжений, релаксационные явления) настоящая теория предсказывает осциллирующий с зату-

хающей амплитудой переход динамических характеристик течения к своим стационарным значениям. Осциллирующий переход осуществляется для растворов высокополимеров, у которых комплекс $2\kappa|ab|^{0,5} = \omega\kappa > 2\pi$. «Одногорбный» переход осуществляется при $\omega\kappa \sim 2\pi$, плавный — при $\omega\kappa < 2\pi$.

Анализ результатов показал, что первая разность нормальных напряжений ($p_{11} - p_{22}$) связана с отклонением эффективных узлов трения от положения равновесия (т. е. с тензором анизотропии). Вторая разность нормальных напряжений ($p_{22} - p_{33}$) определяется скоростью смещения этих узлов от положения равновесия, зависит от кинетической жесткости полимерных цепей и проявляется в нестационарной стадии деформирования.

В случае стационарного течения Куэтта, когда вязкость растворителя мала по сравнению с вязкостью раствора высокополимера, имеем

$$\tau_{12} = \frac{\epsilon\kappa}{2} \frac{1 + 0,25\alpha\kappa^2 G^2}{1 + 0,5\alpha\kappa^2 G^2 (1 - \alpha/2)} G \quad (2.3)$$

$$\sigma_1 = p_{11} - p_{22} = \frac{\epsilon\kappa}{2} \frac{\kappa(1 - \alpha)G^2}{1 + 0,5\alpha\kappa^2 G^2 (1 - \alpha/2)} \quad (2.4)$$

$$\sigma_2 = p_{22} - p_{33} = 0$$

Таким образом, в отличие от известных сеточных моделей Лоджа — Ямомото [4, 5] настоящая теория дает простые физически ясные зависимости вязкоупругих параметров среды от скорости сдвига. Это важно еще и потому, что в широко используемых для конкретных расчетов феноменологических моделях сплошного континуума (например, РУС 2-го порядка, некоторые варианты РУС Максвелла и т. п.) зависимости для вязкоупругих параметров, входящих в эти модели, не определены и остаются произвольными.

3. При одноосном стационарном ($De \ll 1$) растяжении (например, при прядении волокна, экструзии пленки и т. п.) тензор градиентов скорости симметричен и в силу условия неразрывности

$$v_{11} = -2v_{22} = -2v_{33}, \quad v_{12} = v_{13} = v_{23} = 0$$

Для этого типа деформирования из (1.4) находим

$$\langle x_i^2 \rangle = [1 - v_{ii}\kappa(1 - \alpha)]^{-1}, \quad \langle x_i x_j \rangle = 0$$

Из (1.3) находим ненулевые компоненты тензора напряжений

$$p_{ii} = -p_0 + \epsilon \langle x_i^2 \rangle - 1 + \alpha\epsilon\kappa v_{ii} \langle x_i^2 \rangle$$

Так как поверхности, перпендикулярные основному направлению вытяжки, обычно не ограничены, то $p_{22} = p_{33}$. Следовательно,

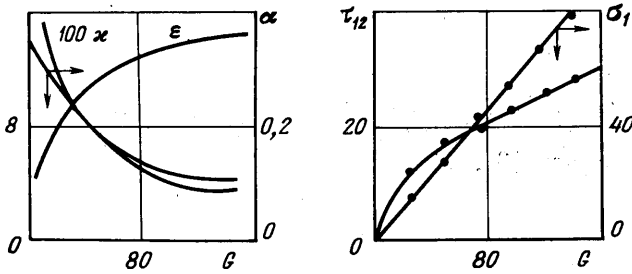
$$p_{11} - p_{22} = 0,5\epsilon\kappa v_{11} [3 - 2\alpha + 2\alpha\kappa v_{11}(1 - \alpha)] [1 - 0,5\kappa v_{11}(1 - \alpha) - 0,5\kappa^2 v_{11}^2 (1 - \alpha)^2]^{-1}$$

Из (2.3) видно, что сдвиговая вязкость $\eta(G) = \tau/G$ убывает с ростом G . Продольная вязкость $\eta_{11} = \sigma_1/v_{11}$ возрастает с ростом v_{11}

$$\eta_{11} = \mu_p [3 - 2\alpha + 2\alpha\kappa(1 - \alpha)v_{11}] [1 - 0,5\kappa v_{11}(1 - \alpha) - 0,5\kappa^2(1 - \alpha)^2 v_{11}^2]^{-1}$$

Следовательно, настоящая теория подтверждает известный вывод о том, что сопротивление движению концентрированных растворов высокополимеров зависит от вида деформирования.

4. Для установившегося стационарного ($De \ll 1$) течения в плоской щели выражение для профиля скорости можно найти из соотношения (2.3).



Фиг. 3

Решая его относительно $G(y)$, приходим к уравнению

$$G^3(y) - aG^2(y) + bG(y) - 2c = 0, \quad b = 4/\alpha\kappa$$

$$a = 2 \frac{\partial p}{\partial x} y \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \mu_p^{-1}, \quad c = \frac{\partial p}{\partial x} y (\mu_p \alpha \kappa^2)^{-1}$$

Его решение имеет вид

$$G(y) = \sqrt[3]{-q + (q^2 + s^3)^{0,5}} + \sqrt[3]{-q - (q^2 + s^3)^{0,5}} + a/3$$

$$q = -a^3/27 + 2ab/3 - c, \quad s = b/3 - a^2/9$$

При условии $y = \pm h$, $v = 0$ находится соответственно скорость и средняя скорость по сечению канала

$$v = \int_{-h}^h G(y) dy, \quad \langle w \rangle = 0,5h^{-1} \int_{-h}^h v(y) dy$$

На фиг. 2 представлено сопоставление расчета (кривые 2, 3) и экспериментальных данных ($a - \tau_w = 45$ Па, $b - \tau_w = 10$) для течения 1%-ного водного раствора полиакриламида в плоской щели и расчетных профилей для ньютоновской жидкости (кривые 1, 4). Кривые 3, 4 построены в координатах w/w_{\max} ; кривые 1, 2 — в координатах $w/\langle w \rangle$.

5. Для конкретных вычислений структурные коэффициенты модели ϵ , κ , α и их зависимости от скорости сдвига могут быть получены из условия минимального отклонения расчетных зависимостей от данных эксперимента, полученных в простейших условиях деформирования (см. уравнения (2.3) и (2.4)).

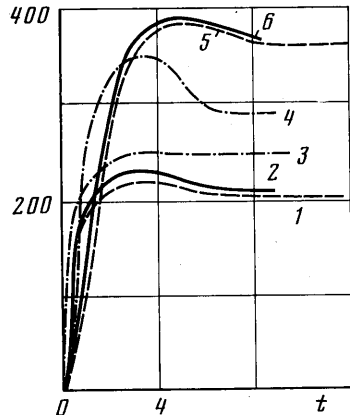
Процедура нахождения коэффициентов в выбранном интервале значений G состоит в последовательном поиске в известных пределах изменения коэффициентов их конкретных значений, обеспечивающих существование минимума функционала

$$F = \sum_{i=1}^n [\tau_e(G_i) - \tau_{12}(G_i)]^2 +$$

$$+ (\sigma_{1e}(G_i) - \sigma_1(G_i))^2]$$

где $\tau_e(G_i)$ — касательное напряжение, $\sigma_{1e}(G_i)$ — первая разность нормальных напряжений, определенные в опытах.

На левом графике фиг. 3 представлены рассчитанные зависимости коэффициентов реологической модели от скорости сдвига, полученные по данной методике. На правом графике приведены экспериментальные дан-



Фиг. 4

ные для 1%-ного водного раствора полиакриламида, положенные в основу расчета.

На фиг. 4 дано сопоставление расчета, выполненного по данной методике и формулам (2.2) ($1-\tau_{12}$, $5-\sigma_1$), с экспериментом ($2-\tau_e$, $6-\sigma_{1e}$) для переходного режима деформирования 8%-ного раствора полистирена в трикрезил фосфате [6]. Кривые $3-\tau_{12}$ и $4-\sigma_1$ получены [6] по теории БКЗ.

Совокупность полученных выше результатов и следствий, а также удовлетворительное соответствие теории и эксперимента не только по нестационарным динамическим (фиг. 4), но и стационарным кинематическим (фиг. 2) характеристикам течения концентрированных растворов высокополимеров дает основания полагать, что настоящая модель в указанных выше пределах изменения G применима для описания концентрированных растворов высокополимеров в широком классе их ламинарных течений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гроссман А. Г., Попов В. И. К выводу реологического соотношения для концентрированных растворов полимеров.— ПМТФ, 1976, № 2, с. 126–132.
2. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 437 с.
3. Попов В. И., Кекалов А. Н. Реологические потоки в условиях мгновенного приложения постоянной и осциллирующей скорости сдвига.— В кн.: Реодинамика и тепломассообмен. Новосибирск, 1979, с. 47–62.
4. Лодж А. Эластичные жидкости. М.: Наука, 1969. 463 с.
5. Yamamoto M. The visco-elastic properties of network structure. III. Normal stress effect (Weissenberg effect).— J. Phys. Soc. Japan, 1958, v. 13, № 10, p. 1200–1211.
6. Graessley W. W., Park W. S., Grawley R. L. Experimental tests of constitutive relations for polymers undergoing uniaxial shear flows.— Rheologica Acta, 1977, v. 16, № 3, p. 291–301.

Новосибирск

Поступила в редакцию
13.IX.1982