

УДК 532.5.542

РЕОЛОГИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ ТИКСОТРОПНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ТИПА НЕФТЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

ХАРИН В. Т.

В практике трубопроводного транспорта аномальных нефтей, в химической промышленности возникает необходимость одновременного учета различных реологических эффектов, свойственных жидкости, имеющей в своем составе высокомолекулярные компоненты. Эти эффекты проявляются в нелинейности эффективной вязкости, появлении нормальных напряжений в сдвиговых течениях (эффект Вейссенберга), вязкоупругой и тиксотропной релаксации напряжений. Известны модели, описывающие те или иные проявления этой реологии [1, 2]. Существуют и модели комплексного характера [3, 4], требующие, однако, экспериментального определения некоторых функций.

Ниже предлагается феноменологическое тензорное определяющее соотношение, отражающее все перечисленные реологические аномалии, наблюдаемые в нефтях, растворах и расплавах полимеров. Его можно охарактеризовать как модель вязкоупругой среды с двухступенчатой тиксотропной релаксацией. Излагаются эвристические соображения, приводящие к этой модели, приводятся результаты расчета течения в ротационном вискозиметре типа цилиндр — цилиндр, обсуждается проявление эффекта Вейссенберга при медленном вращении вала вискозиметра, проводится сравнение экспериментальных стационарных реологических кривых с теоретическими.

1. Будем изучать среду, состоящую из двух фаз: низкомолекулярной, молекулы которой взаимодействуют между собой вязким образом с коэффициентом вязкости η_n , и высокомолекулярной, сложные молекулы которой при малых сдвиговых деформациях образуют максвелловскую вязкоупругую структуру с коэффициентом вязкости η_m и модулем упругости сдвига μ_m . Взаимодействием фаз пренебрегаем. Известно, что максвелловская связь сдвиговых напряжений и деформаций в частице среды имеет при малых деформациях вид

$$\tau_{ij} = 2\eta_m(1 - e^{-t/\lambda}) \varepsilon_{ij} \quad (1.1)$$

где t — время сдвигового деформирования частицы, $\lambda = \eta_m/\mu_m$ — максвелловское время релаксации, $i \neq j$ (равенство написано для сдвиговых компонент тензоров напряжений и скоростей деформаций в ортогональных координатах). Формула (1.1) справедлива при постоянном ε_{ij} и отсутствии начального напряжения сдвига.

Интерпретируем (1.1) как определяющее соотношение упругой среды с модулем сдвига, зависящим от времени сдвигового деформирования $\tau_{ij} = 2\mu(t)d_{ij}$, $\mu(t) = \eta_m(1 - e^{-t/\lambda})/t$.

Теперь будем считать, что начало процесса сдвигового деформирования частицы описывается моделью Фойхта с постоянной вязкостью η_n и переменной упругостью $\mu(t)$. В тензорном виде этот факт естественно записать так

$$T^d(t) = 2\eta_n E^d(t) + \frac{2\eta_m}{t} (1 - e^{-t/\lambda}) D^d(0, t) \quad (1.2)$$

Здесь $D(0, t)$ — тензор деформаций Альманси — Эйлера за время t от начала сдвигового деформирования, $T(t)$ — тензор напряжений Коши,

$E(t)$ — тензор скоростей деформаций. Верхний индекс d означает, что рассматриваются дивергенты соответствующих тензоров.

Если экстраполировать (1.2) на случай конечных (т. е. квадратично зависящих от градиентов перемещений частиц среды) деформаций $D(0, t)$, то получится модель вязкоупругой среды, описывающая, в частности, эффект Вейссенберга. Однако она пригодна лишь на начальной стадии развития сдвиговой деформации, поскольку в ней не учитываются процессы возможного разрушения и восстановления вязкоупругой высокомолекулярной структуры.

2. Моделируя свойства этой структуры, будем рассматривать следующую схему. Упругость структуры обусловлена существованием в ней «упругих элементов». Физически их можно интерпретировать как связи между ассоциациями молекул высокомолекулярной фазы. Под действием деформации сдвига с интенсивностью скоростей деформаций сдвига $\varepsilon(t)$ упругие элементы распадаются на «осколки» структуры и восстанавливаются из них по закону

$$\frac{da}{dt} = -\alpha_1 \varepsilon a + \frac{\beta_1}{B} b \quad (2.1)$$

где $a(t)$, $b(t)$ — плотности числа упругих элементов и числа осколков соответственно, B — среднее число осколков, участвующих в образовании упругого элемента, α_1 , β_1 — константы среды.

Аналогичным образом осколки структуры распадаются на отдельные молекулы и восстанавливаются из них. Это приводит к уравнениям

$$\frac{db}{dt} = B\alpha_1 \varepsilon a - (\alpha_2 \varepsilon + \beta_2) b + \frac{\beta_2}{C} c \quad (2.2)$$

$$\frac{dc}{dt} = C\alpha_2 \varepsilon b - \beta_2 c \quad (2.3)$$

где $c(t)$ — плотность числа изолированных молекул, C — среднее число молекул, образующих один осколок, α_2 , β_2 — еще две константы среды. К системе (2.1) — (2.3) следует добавить условие сохранения

$$c(t) + Cb(t) + BCa(t) = BCa_0 \quad (2.4)$$

в котором a_0 — максимальная для данной среды плотность числа упругих элементов. Кроме того, нужно задать значения $a(0)$ и $b(0)$, определяющие состояние высокомолекулярной структуры в начале сдвигового деформирования.

Следующее предположение состоит в том, что характерное время λ_1 распада — восстановления упругих элементов намного меньше аналогичного времени λ_2 для осколков. Это позволяет упростить систему (2.1) — (2.4), решая ее отдельно при $t \sim \lambda_1$ и при $t \sim \lambda_2$. В первом случае можно пренебречь обменом на уровне осколки — молекулы, полагая $\alpha_2 = \beta_2 = 0$.

При $t \sim \lambda_2$ обмен на уровне упругие элементы — осколки можно считать уже установившимся. Это значит, что (2.1) можно заменить соотношением $\alpha_1 \varepsilon a = \beta_1 b/B$.

Пусть $\gamma(t) = \int_0^t \varepsilon(\xi) d\xi$, $v_1 = \alpha_1/\beta_1$, $v_2 = \alpha_2/\beta_2$, величина a_* определена

соотношениями $a_* = \lim_{t \rightarrow \infty} a(t) = a_0 / (1 + v_1 \varepsilon_* + v_1 v_2 \varepsilon_*^2)$, $\varepsilon_* = \lim_{t \rightarrow \infty} \varepsilon(t)$ полу-

чающимися из (2.1) — (2.4) предельным переходом к стационарному состоянию при $t \rightarrow \infty$.

Выпишем выражения для $a(t)$ и $b(t)$, пригодные и при $t \sim \lambda_1$, и при $t \sim \lambda_2$. Они имеют вид

$$a(t) = a^\circ(t) \exp[-\alpha_2 \gamma(t) - \beta_2 t] + \frac{\beta_2}{\nu_1 \epsilon} (a_0 - a_*) \int_0^t \exp\{-\alpha_2 [\gamma(t) - \gamma(\xi)] - \beta_2 (t - \xi)\} d\xi \quad (2.5)$$

$$b(t) = b^\circ(t) \exp[-\alpha_2 \gamma(t) - \beta_2 t] + B \beta_2 (a_0 - a_*) \int_0^t \exp\{-\alpha_2 [\gamma(t) - \gamma(\xi)] - \beta_2 (t - \xi)\} d\xi \quad (2.6)$$

где $a^\circ(t)$, $b^\circ(t)$ — решение системы (2.1) — (2.4) при $t \sim \lambda_1$.

Выясним, как сказываются описанные изменения структуры на напряжениях. Считаем, что упругий элемент, начинающий деформироваться в момент s , дает в соответствии с (1.2) вклад в девиатор напряжений

$$2\kappa(1 - e^{-(t-s)/\lambda}) D^d(s, t) / (t-s) \quad (2.7)$$

Здесь κ — максвелловская вязкость, соответствующая единичному упругому элементу, $D(s, t)$ — тензор деформаций за интервал времени от s до $t > s$.

Выражение (2.7) справедливо при всех t вплоть до момента распада данного упругого элемента. Если учесть, что в силу (2.1) из $a(0)$ упругих элементов, существующих в единице объема среды при $t=0$, к моменту t остается $a(0) \exp[-\alpha_1 \gamma(t)]$, а из $\beta_1 b(s) ds / B$ упругих элементов, образовавшихся в интервале времени $(s, s+ds)$, к моменту $t > s$ остается $\beta_1 b(s) ds \exp\{-\alpha_1 [\gamma(t) - \gamma(s)]\} / B$, то вместо (1.2) придем к определяющему соотношению

$$T^d(t) = 2\eta_n E^d(t) + 2\eta_m(0) k(0, t) D^d(0, t) + 2\beta_1 \int_0^t N(s) k(s, t) D^d(s, t) ds \quad (2.8)$$

где введены ядро релаксации модуля сдвига

$$k(s, t) = [1 - e^{-(t-s)/\lambda}] e^{-\alpha_1 [\gamma(t) - \gamma(s)]} / (t-s)$$

переменная максвелловская вязкость $\eta_m(t) = \kappa a(t)$ и переменная величина $N(t) = \kappa b(t) / B$, которую будем называть функцией восстановления максвелловской вязкости. Явные выражения для двух последних функций легко находятся из (2.5), (2.6).

Построенная модель вязкоупругой среды с нелинейными деформациями и двухступенчатой тиксотропией содержит в общем случае семь реологических констант $\eta_{m0} = \kappa a_0$, η_n , λ , α_1 , α_2 , β_1 , β_2 . В принципе учет тиксотропной релаксации можно усложнять, увеличивая, например, число ступеней. Были рассмотрены две ступени в качестве простейшего варианта, обеспечивающего достаточно адекватное описание известных реологических эффектов, наблюдаемых в парафинистых и смолистых нефтях, полимерных растворах и расплавах.

Рассмотрим некоторые частные случаи. Вначале ограничимся моделью одноступенчатой тиксотропии, положив $\alpha_2 = \beta_2 = 0$ [5]. Тогда в предельном случае $\alpha_1 = 0$ возвращаемся к вязкоупругой модели (1.2), которая, в свою очередь, содержит в качестве предельных случаев модели Фойхта ($\lambda \rightarrow \infty$) и Максвелла ($\eta_n = 0$, деформации малы). В противоположном предельном случае $\alpha_1 = \infty$ получаем модель ньютоновской жидкости. Если же учесть главный член асимптотики (2.8) при $\alpha_1 \rightarrow \infty$, то придем к модели вязкопластической среды Шведова — Бингама

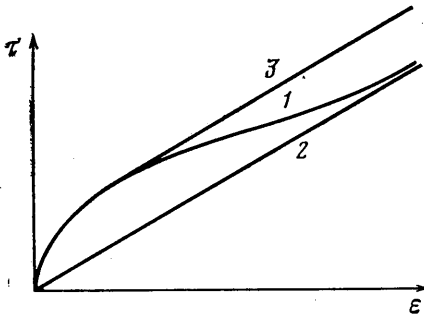
$$T^d = 2(\eta_n + \tau_0/\epsilon) E^d, \quad \tau_0 = [\eta_m(0) + N(0)] / \nu_1 \quad (2.9)$$

где минимальное напряжение сдвига зависит от состояния высокомолекулярной структуры перед началом сдвигового деформирования.

В том же приближении по α_1 , но с учетом второй ступени тиксотропии, получаем модель тиксотропной среды Бингама — Шведова в виде (2.9), где минимальное напряжение сдвига имеет вид, зависящий от времени и скорости деформирования

$$\tau_0 = \frac{1}{v_1} [\eta_m(0) + N(0)] \exp[-\alpha_2 \gamma(t) - \beta_2] + \frac{\beta_2 \eta_{m0}}{v_1} \int_0^t \exp\{-\alpha_2 [\gamma(t) - \gamma(\xi)] - \beta_2(t - \xi)\} d\xi \quad (2.10)$$

3. Применим описанную модель к расчету течения в ротационном вискозиметре типа цилиндр — цилиндр. При этом будем пренебрегать максвелловским временем релаксации λ , которое для многих сред составляет малые доли секунды и не влияет на показания вискозиметра. Вначале рассматриваем указанное течение как течение между двумя бесконечно длинными вертикальными коаксиальными цилиндрами радиусов R и $R+h$ с малым относительным зазором $\delta = h/R$. Считаем, что течение вызвано внезапным (в момент $t=0$) приведением во вращение с постоянной угловой скоростью ω внутреннего цилиндра. Внешний цилиндр неподвижен. Пользуясь малостью зазора, решаем задачу в квазистационарном приближении.



Фиг. 1

Введем цилиндрические координаты с осью z , направленной по оси цилиндров вверх, радиусом r и полярным углом φ , отсчитываемым в сторону вращения внутреннего цилиндра. Опуская выкладки, приведем основные результаты.

Поле скоростей течения имеет лишь угловую составляющую $v = R\omega(1-y)$, где $y = (r-R)/h$. Для компонент тензора напряжений имеем $\tau_{rz} = \tau_{\varphi z} = 0$

$$\tau_{rr} = -p - 2\zeta(\varepsilon, t)\varepsilon^2 \quad (3.1)$$

$$\tau_{\varphi\varphi} = \tau_{zz} = -p + \zeta(\varepsilon, t)\varepsilon^2 \quad (3.2)$$

$$\tau_{r\varphi} = -2\eta(\varepsilon, t)\varepsilon \quad (3.3)$$

$$p = p_0(t) - \rho g z + \delta \left[\frac{1}{3} \rho \omega^2 R^2 (y-1)^3 - 2\zeta \varepsilon^2 (y-1) \right] + O(\delta^2) \quad (3.4)$$

В этих формулах ρ — плотность жидкости, g — ускорение силы тяжести, $\varepsilon = \omega/2\delta = \text{const}$, $p = -(\tau_{rr} + \tau_{\varphi\varphi} + \tau_{zz})/3$, $p_0(t)$ — произвольная функция, $\eta(\varepsilon, t)$ и $\zeta(\varepsilon, t)$ даются выражениями

$$\eta(\varepsilon, t) = \eta_n + \frac{\eta_{m0}}{1 + v_1 \varepsilon + v_1 v_2 \varepsilon^2} + \frac{v_1 \varepsilon \eta_m(0) - N(0)}{1 + v_1 \varepsilon} e^{-(\alpha_1 \varepsilon + \beta_1)t} + \left(\frac{\eta_m(0) + N(0)}{1 + v_1 \varepsilon} - \frac{\eta_{m0}}{1 + v_1 \varepsilon + v_1 v_2 \varepsilon^2} \right) e^{-(\alpha_2 \varepsilon + \beta_2)t} \quad (3.5)$$

$$\zeta(\varepsilon, t) = \frac{4}{3\beta_1} \left[\frac{\eta_m(0) + N(0)}{\nu_1 \varepsilon (1 + \nu_1 \varepsilon)} - \frac{(1 - \nu_1 \varepsilon) \eta_m(0) + N(0)}{\nu_1 \varepsilon} e^{-\alpha_1 \varepsilon t} + \frac{N(0) - \nu_1 \varepsilon \eta_m(0)}{1 + \nu_1 \varepsilon} e^{-(\alpha_1 \varepsilon + \beta_1) t} \right] \quad (3.6)$$

последнее из которых выписано при условии $t \ll \lambda_2 = (\alpha_2 \varepsilon + \beta_2)^{-1}$.

Из формул (3.3) и (3.5) при $t \rightarrow \infty$ находим стационарную зависимость модуля напряжения сдвига от интенсивности скоростей деформаций сдвига

$$\tau = 2 \left(\eta_n + \frac{\eta_{m0}}{1 + \nu_1 \varepsilon + \nu_1 \nu_2 \varepsilon^2} \right) \varepsilon \quad (3.7)$$

Типичный вид этой зависимости изображен на фиг. 1 (кривая 1). Для нее характерна убывающая эффективная вязкость и проходящая через начало координат асимптота $\tau = 2\eta_n \varepsilon$ (кривая 2), предсказанная П. А. Ребиндером [6].

Как показывают многочисленные вискозиметрические эксперименты [2], перегиб и выход на асимптоту Ребиндера для многих промышленно важных сред осуществляется при весьма больших ε , существенно превосходящих практически интересные значения (до ε порядка сотни обратных секунд). В таких случаях можно отбросить квадратичный член в знаменателе (3.7) и получить приближенную формулу

$$\tau = 2 \left(\eta_n + \frac{\eta_{m0}}{1 + \nu_1 \varepsilon} \right) \varepsilon \quad (3.8)$$

(кривая 3 на фиг. 1). Эта функция имеет асимптоту

$$\tau = 2\eta_n \varepsilon + \tau_0, \quad \tau_0 = 2\eta_{m0}/\nu_1 \quad (3.9)$$

которую естественно назвать асимптотой Шведова — Бингама.

На фиг. 2 и фиг. 3 показаны результаты обработки с помощью изложенной теории экспериментальных данных для смолистой нефти Амударья и парафинистой нефти Варык соответственно. Точки соответствуют экспериментальным данным, взятым из [2], сплошные линии — формуле (3.8), пунктир — формуле (3.9). Значения параметров для смолистой нефти: $\eta_n = 0,525$ нс/м², $\eta_{m0} = 15,74$ нс/м², $\nu_1 = 0,225$ с; для парафинистой нефти: $\eta_n = 0,525$ нс/м², $\eta_{m0} = 15,74$ нс/м², $\nu_1 = 0,225$ с.

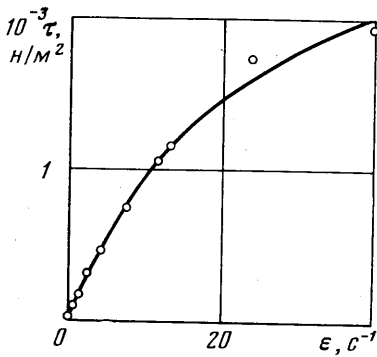
На фиг. 4 изображены экспериментальные реологические кривые расплава полимера (полиэтилен WJG: 1 — при 180 С, 2 — при 200 С), заимствованные из [2]. Обработка их с помощью формулы (3.8) дает следующие значения параметров: при 180 С $\eta_n = 591$ нс/м², $\eta_{m0} = 5580$ нс/м², $\nu_1 = 0,338$ с; при 200 С $\eta_n = 190$ нс/м², $\eta_{m0} = 2916$ нс/м², $\nu_1 = 0,135$ с. Теоретические кривые не отличаются сколько-нибудь заметно от экспериментальных (несколько теоретических точек указаны).

Характер зависимости реологических параметров от температуры в настоящей публикации подробно не рассматривается. Следует лишь отметить, что выводы об универсальной зависимости от температуры, полученные [7] для полимеров в конденсированном состоянии, не распространяются на нефти и растворы полимеров. Это, разумеется, не мешает аппроксимировать зависимости реологических параметров данного материала от температуры при наличии экспериментальных реологических кривых при нескольких значениях температуры.

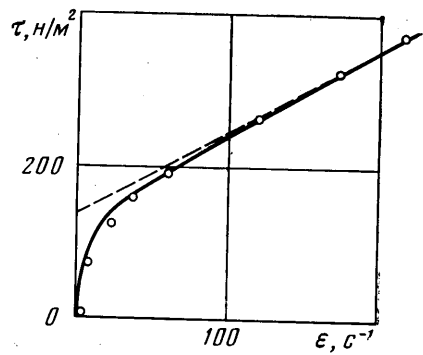
4. Из построенного решения задачи о течении жидкости, полностью заполняющей бесконечный зазор между цилиндрами можно получить приближенное решение задачи со свободной поверхностью, пригодное при медленном вращении внутреннего цилиндра.

Предположим, что жидкость заполняет часть зазора, расположенную ниже свободной поверхности $z = z(r, t)$. Если пренебречь силами поверхностного натяжения, то при переходе через эту поверхность должно выполняться условие равенства нулю модуля разности векторов напряжения с двух сторон поверхности. Считая, что напряженное состояние над поверхностью сводится к атмосферному давлению p_a , запишем это условие в виде

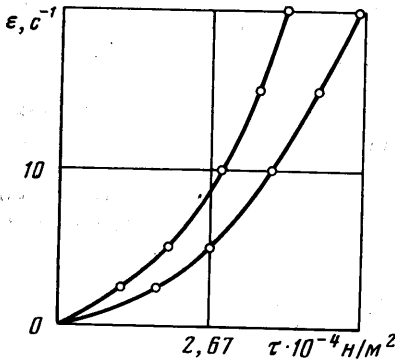
$$[(\tau_{rr} + p_a)^2 + \tau_{r\varphi}^2] \left(\frac{\partial z}{\partial r} \right)^2 + (\tau_{zz} + p_a)^2 = 0 \quad (4.1)$$



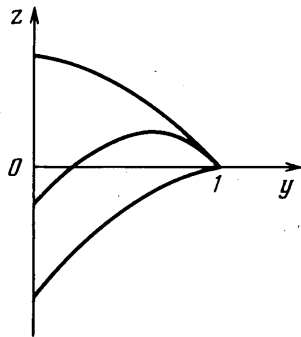
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

Достаточно отыскать поверхность, удовлетворяющую (4.1) в зазоре с напряженным состоянием (3.1)–(3.4). Строго говоря, такой поверхности не существует, так как поле напряжений в течении со свободной поверхностью должно зависеть от z . Однако мы вправе удовлетворить равенству (4.1) приближенно, учитывая только главные члены по параметру δ , поскольку компоненты тензора напряжений получены нами с точностью до членов порядка $(\delta^2/3) [\rho\omega^2 R^2 (y-1)^2 - 9\zeta\epsilon^2 (y-1)]$.

Потребуем, чтобы величина $\tau_{zz} + p_a$ имела на свободной поверхности порядок малости δ^2 . В силу (3.2) это дает

$$z = z_0(t) + (\delta/g) [\omega^2 R^2 (y-1)^3 / 3 - (3\zeta\epsilon^2 / \rho) (y-1)] \quad (4.2)$$

где $z_0(t)$ – такое сечение, что $\tau_{zz}|_{z=z_0, y=1} = -p_a$. Таким образом, последнее слагаемое в левой части (4.1) имеет порядок малости выше δ^2 . Легко проверить с помощью формул (3.1), (3.3), (4.2), что тем же свойством обладает и первое слагаемое, если только угловая скорость ω не слишком велика. Итак, (4.2) есть искомая свободная поверхность. Ее типичные формы представлены на фиг. 5. Видно проявление эффекта Вейссенберга: воронка (кривая 1), типичная для неупругих на сдвиг жидкостей, при появлении свойства упругости уменьшается (кривая 2) или даже сменяется на ползание жидкости на вращающийся цилиндр (кривая 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Уилкинсон У. Л. Неньтоновские жидкости. М.: Мир, 1964. 216 с.
2. Мукун К. В. Элементы гидравлики релаксирующих аномальных систем. Ташкент: Фан, 1980. 116 с.
3. Леонов А. И., Виноградов Г. В. Реология полимеров. Теория тиксотропии. – Докл. АН СССР, 1964, т. 155, № 2, с. 406–409.
4. Леонов А. И. Теория тиксотропии упруговязких сред с непрерывным распределением времен релаксации. – ПМТФ, 1964, № 4, с. 78–90.
5. Харин В. Т. Течения упруговязкопластических жидкостей в трубах и вискозиметрах. – Тез. докл. 3-й Всесоюз. конф. по механике аномальных систем. Баку, 1982, с. 10–12.
6. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем. – Коллоидн. ж., 1955, т. 17, № 2, с. 107–119.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В., Каргин В. А. Реология полимеров. Об универсальности температурно-инвариантной характеристики вязкости полимеров в конденсированном состоянии. – Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 4, с. 890–893.

Москва

Поступила в редакцию
29.III.1983