

УДК 532.135

УПРУГИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В КАПИЛЛЯРНЫХ СТРУЯХ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

БАЗИЛЕВСКИЙ А. В., ЕНТОВ В. М., РОЖКОВ А. Н.

Теоретически и экспериментально исследованы упругие продольные напряжения, возникающие при истечении струй разбавленных растворов полимеров из короткого насадка, и их влияние на устойчивость свободной струи. Полученные результаты позволяют по-новому взглянуть на механизмы влияния полимерной добавки на устойчивость высокоскоростных капиллярных струй.

1. Удивительная способность небольших добавок полимеров существенным образом изменять характер некоторых видов течения наблюдается и в таком гидродинамическом явлении, как распад капиллярных струй. Небольшие добавки полимера (порядка нескольких десятков миллионных долей) приводят к образованию на конечной стадии распада капиллярной струи так называемой четочной структуры, когда перемычки между каплями не разрываются, как в струе «обычной» жидкости, а превращаются в тонкие долгоживущие нити [1].

Теоретическое и экспериментальное изучение этого эффекта позволило связать его со способностью полимерных растворов проявлять значительные упругие продольные напряжения, что соответствует возрастанию эффективной продольной вязкости на несколько порядков по сравнению с начальной сдвиговой вязкостью [2–4].

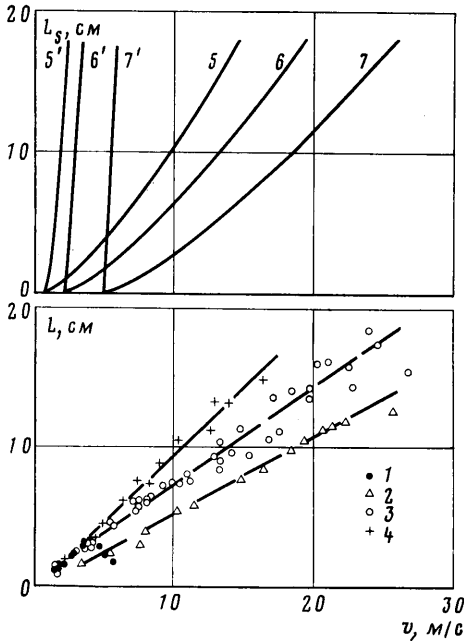
Не менее интересной особенностью процесса распада капиллярной струи раствора полимера является значительное увеличение длины невозмущенной части струи по сравнению с длиной нераспавшейся части струи воды, имеющей практически ту же самую сдвиговую вязкость [1]. На фиг. 1 представлены результаты экспериментов авторов по определению зависимости длины невозмущенной части струи водного раствора полиоксиэтилена WSR-301 от скорости вытекания ее из сопла (1 — вода; 2 — концентрация полимера 0,01%; 3 — 0,03%; 4 — 0,1%). За длину струи принималось расстояние до точки, в которой растущие на струе возмущения начинали принимать форму капли, что неизбежно сопряжено со значительным разбросом, однако в целом результаты представляются вполне убедительными.

Таким образом, длина невозмущенной части струи раствора полимера может значительно превосходить максимально достижимую при данных условиях длину нераспавшейся части струи воды. Этот факт свидетельствует о значительно большей устойчивости струи полимерного раствора по сравнению со струей воды.

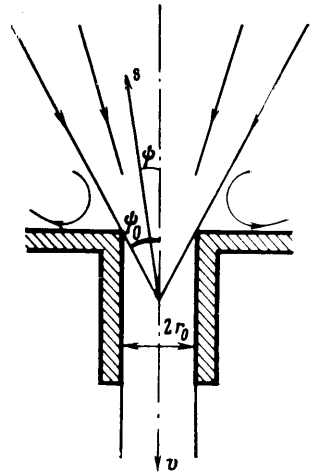
Тем не менее теоретический анализ устойчивости к малым возмущениям бесконечно длинного цилиндра упруговязкой жидкости приводит к выводу о меньшей ее устойчивости по сравнению со струей ньютоновской жидкости [1, 5].

Это противоречие разрешено в работах [6–8], где теоретически показано, что устойчивость струи может существенно повышаться под действием продольного напряжения, возникающего при формировании струи и релаксирующего по мере удаления от сопла. С другой стороны, в ряде

работ [9, 10] были экспериментально оценены продольные напряжения в струе разбавленного раствора полимера, вытекающей из круглого отверстия в плоской стенке. Величина продольных напряжений в струе оказалась весьма большой, но характер релаксации напряжений не был изучен. Существенно для последующего, что в этих же работах было подтверждено существование характерного для растворов полимеров так называемого WGS-эффекта [9, 10] или «входной струи», когда течение в



Фиг. 1



Фиг. 2

объеме, из которого вытекает струя, имеет радиальный характер в узком конусе, ось симметрии которого совпадает с осью симметрии сопла, в то время как вне этого конуса течение циркуляционное.

В данной работе сделана попытка теоретического и экспериментального исследования формирующихся при течении и затем релаксирующих продольных напряжений и их влияния на устойчивость струи.

2. Чтобы оценить напряжения в струе, предположим, что тонкая струя полимерного раствора вытекает из широкого сосуда через короткий насадок с образованием «входной струи» в виде сходящегося конуса (фиг. 2). Считая течение во входной струе чисто радиальным, имеем в силу несжимаемости распределение скоростей

$$v = Q/s^2 \quad (2.1)$$

Здесь $Q = -q/[2\pi(1 - \cos \psi_0)]$, q — расход, s — расстояние от вершины конуса, v — радиальная скорость, ψ_0 — половина угла при вершине конуса. Реологическое уравнение жидкости запишем в достаточно общем виде, охватывающем модели Хинча — Де Жена, упругих гантелей Куна, а также частный случай модели Олдройда [11–13]

$$\frac{DL}{Dt} = (L\Omega - \Omega L) + (LE + EL) - \frac{f(z)}{\theta(z)} L$$

$$\sigma = -pg + 2\eta E + n\kappa f(z) L \quad (2.2)$$

$$z^2 = Sp L$$

Здесь g — метрический тензор, L — тензор упругих деформаций, характеризующий степень деформации и ориентации макромолекул, и E , Ω — тензоры скоростей деформации и вращения, σ — тензор напряжений, p — давление, η — вязкость растворителя, n — число макромолекул в единице объема, κ — константа упругости макромолекул, $\theta(z)$ — время релаксации, $f(z)$ — функция, учитывающая отсутствие напряжений при нахождении макромолекулы в равновесной конформации и нелинейные эффекты конечной растяжимости ($f'(z) \geq 0$, $f(z) \sim 1$, за исключением малых окрестностей точек z_0 и z_{\max} ; $f(z) \rightarrow 0$ при $z \rightarrow z_0$; $f(z) \rightarrow \infty$ при $z \rightarrow z_{\max}$); z_0 — размер макромолекулы в равновесной конформации.

Для струй, истекающих с достаточно большой скоростью, непосредственным вкладом вязких напряжений можно пренебречь, а упругие напряжения учитывать только в области, где макромолекулы сильно деформируются (вдоль направления s) и z значительно превосходит z_0 .

Уравнения (2.2) при указанных допущениях упрощаются и принимают вид

$$\begin{aligned} \sigma &= -p + \beta Z^2 f(Z) \\ \dot{Z} &= ZE - \frac{Z}{\theta(Z)} f(Z) \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$E_{ss} = -2Q/s^3, \quad Z = z/(Nb), \quad \beta = n\kappa(Nb)^2$$

где b — длина сегмента Куна, N — число сегментов Куна в макромолекуле.

Из равенств (2.3) видно, что при движении в окрестности сопла макромолекулы остаются слабо деформированными до тех пор, пока не достигнут точки, в которой $E_{ss} \approx 1/\theta(Z_0)$, т. е. точки, координата которой определяется соотношением $s_* = (-2Q\theta(Z_0))^{1/2}$, после чего макромолекулы начинают растягиваться. Это позволяет (в случае стационарного движения и умеренных степеней растяжения макромолекул) свести систему (2.3) к уравнению

$$3 \frac{dZ}{d\xi} = -\frac{2Z}{\xi} - \frac{\theta(Z_0)}{\theta(Z)} Z, \quad \xi = \frac{s^3}{Q\theta(Z_0)} \quad (2.4)$$

граничным условием для которого является

$$Z = Z_0 \quad \text{при} \quad \xi = \xi_* = \xi(s_*) = -2 \quad (2.5)$$

Решение уравнения (2.4) для модели «гантели» ($\theta = \theta_0 = \text{const}$) имеет вид

$$Z = Z_0 (2/e)^{2/3} \xi^{-2/3} \exp(-\xi/3) \quad (2.6)$$

В случае модели Хинча — Де Жена ($\theta = \theta_0 Z/Z_0$)

$$Z = 1/5 Z_0 (3 \cdot 2^{2/3} \xi^{-2/3} - \xi) \quad (2.7)$$

Эти решения описывают распределение ориентации макромолекул (Z) при сходящемся радиальном течении раствора полимера в области $|\xi| < |\xi_*|$, если в точке $\xi = \xi_*$ макромолекулы находились в равновесной конформации ($Z = Z_0$).

Будем считать, что ориентация макромолекул на срезе отверстия такая же, как и при радиальном течении в точке $s_0 = r_0/\sin \psi_0 \approx r_0/\psi_0$ (т. е. в точке, где радиус конической входной струи равен радиусу отверстия r_0). Такое допущение оправдано тем, что движение жидкости отлично от радиального лишь в непосредственной близости от сопла, что не может вызвать значительного изменения ориентации макромолекул.

Подставляя в уравнения (2.6) и (2.7) выражения для s_0 и учитывая, что при малых ψ_0 величина Q связана с объемным расходом $q = \pi r_0^2 v_0$ соотношением $Q = -q/(2\pi(1 - \cos \psi_0)) \approx r_0^2 v_0/\psi_0^2$, получим соответственно

$$Z/Z_0 = (2/e)^{2/3} \Theta^{2/3} \exp(-1/(3\Theta)) \quad (2.8)$$

$$Z/Z_0 = (3 \cdot 2^{2/3}/5) \Theta^{2/3} + 1/5 \Theta^{-1} \quad (\Theta \geq 1/2) \quad (2.9)$$

$$\Theta = \theta_0 v_0 \psi_0 / r_0$$

При $\Theta \gg 1$ формулы (2.8) и (2.9) упрощаются и принимают одинаковый вид

$$Z/Z_0 \approx \Theta^{3/2} \quad (2.10)$$

а продольное напряжение на срезе сопла определяется выражением

$$\tau = \beta Z_0^2 \Theta^{3/2} \quad (2.11)$$

Эквивалентность результатов, полученных с использованием разных моделей, связана с тем, что процесс растяжения в области $\xi < \xi_*$ происходит практически без релаксации (макромолекулы как бы «вморожены» в растворитель).

3. Рассмотрим теперь, как влияют продольные напряжения на устойчивость струи. Будем считать, что длина капилляра, из которого вытекает струя, достаточно мала и можно пренебречь релаксацией напряжений в капилляре. Ограничимся также случаем длинноволнового приближения. При достаточно больших скоростях истечения устойчивость движущегося элемента (отрезка) струи эквивалентна устойчивости первоначально неподвижного бесконечно длинного цилиндра радиуса r_0 , начальное продольное напряжение в котором равно напряжению в жидкости на срезе сопла. Уравнения движения струи в этом случае выглядят следующим образом [7, 8] (при этом в выражении для напряжений уже учтены упрощения, связанные с элонгационным характером деформации жидкости в струе и малостью собственной вязкости раствора):

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(r^2 v) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} r^2 v + \frac{\partial}{\partial x} r^2 v^2 &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} (r^2 (\tau - p)) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} (2\alpha r) \\ \tau &= \beta Z^2 \\ Z &= \left(-\frac{2}{r} \frac{\partial r}{\partial t} \right) Z - \frac{Z}{\theta(Z)} \\ p &= \frac{\alpha}{r} - \alpha \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Здесь r – радиус струи, x – продольная координата, v – продольная скорость, ρ – плотность жидкости, τ – продольное напряжение, α – коэффициент поверхностного натяжения.

Исследуем устойчивость однородного начального состояния ($r=r_0$, $v=0$, $Z=Z(0)$, где $Z(0)$ – ориентация макромолекул на срезе сопла) по отношению к «быстрым» возмущениям, происходящим за время, много меньшее времени релаксации напряжений.

Рассматривая устойчивость однородного решения системы по отношению к малым возмущениям

$$r = r_0 + r', \quad v = v', \quad Z = Z_n + Z', \quad \tau = \tau_n + \tau', \quad p = \frac{\alpha}{r_0} + p'$$

$$r' = R e^{\mu t} \cos kx, \quad v = V e^{\mu t} \sin kx, \quad \tau' = T e^{\mu t} \cos kx$$

$$Z' = Y e^{\mu t} \cos kx, \quad p = P e^{\mu t} \cos kx$$

получим характеристическое уравнение, связывающее μ и k , в виде

$$\frac{\rho \mu^2}{k^2} = \frac{\alpha}{2r_0} (1 - k^2 r_0^2) - \beta Z^2 \quad (3.2)$$

(детали выкладок аналогичны приведенным в [7, 8]).

Струя устойчива, если правая часть уравнения (3.2) отрицательна при любых k . Таким образом, условием устойчивости является

$$2\beta Z^2 > \alpha/r_0 \quad (3.3)$$

Кроме того, из уравнения (3.2) непосредственно следует, что, если условие устойчивости (3.3) не выполняется, распад напряженной струи упругой жидкости происходит на возмущениях, длина волны которых больше, чем в случае идеальной жидкости ($\beta=0$).

Релаксация ориентаций макромолекул в невозмущенной струе описывается уравнением (2.3), из которого для модели «гантели» следует $Z = Z(0) \exp(-t/\theta_0)$, а в случае модели Хинча — Де Жена

$$Z = Z(0) - Z_0 t / \theta_0 \quad (3.4)$$

Струя будет находиться в устойчивом состоянии до тех пор, пока ориентация макромолекул не достигнет величины, при которой будет нарушаться неравенство (3.3). Тогда с учетом (3.3) и (3.4) время нахождения струи в устойчивом состоянии для двух рассматриваемых случаев определяется соответственно выражениями

$$\begin{aligned} t_s &= \theta_0 \ln \left[\Theta^{2/3} / \left(\frac{1}{Z} \left(\frac{\alpha}{2r_0\beta} \right)^{1/2} \right) \right] \\ t_s &= \theta_0 \left[\frac{3 \cdot 2^{2/3}}{5} \Theta^{2/3} - \frac{1}{Z_0} \left(\frac{\alpha}{2r_0\beta} \right)^{1/2} \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

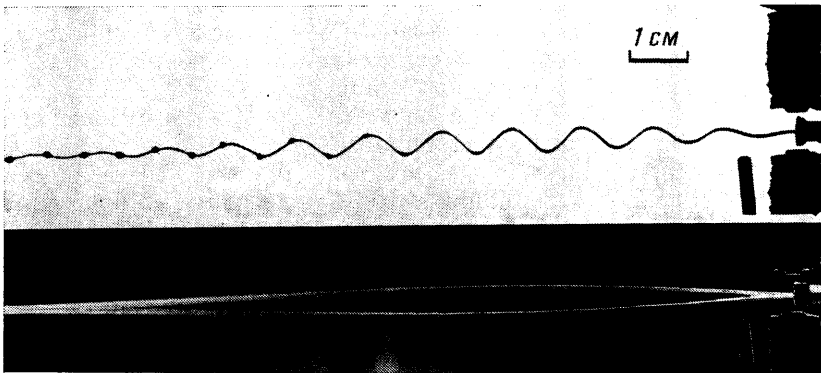
при этом длина устойчивого участка струи

$$L_s = v_0 t_s \quad (3.6)$$

На фиг. 1 показаны зависимости длины устойчивого участка струи от скорости, рассчитанные по формулам (3.5), (3.6) и паспортным данным полиоксизтилена WSR-301 (5, 5' — 0,1%; 6, 6' — 0,03%; 7, 7' — 0,01%). Видно, что рассчитанная длина устойчивого участка сильно зависит от выбранного закона релаксации напряжений. Сопоставление с экспериментальными данными показывает, что результат, полученный для модели упругих гантелей (кривые 5, 6, 7), позволяет объяснить наблюдаемое увеличение длины невозмущенной части струи лишь при достаточно больших скоростях, а модель Хинча — Де Жена (кривые 5', 6', 7') предсказывает существенно отличный от экспериментального ход зависимости $L_s = f(v)$. Это может быть связано либо с неспособностью моделей предсказать реальный уровень напряжений в струе и закон их релаксации, либо с наличием иного механизма стабилизирующего действия полимерной добавки.

С целью выяснения этой альтернативы были поставлены опыты по прямому измерению уровня напряжения в свободной части струи и установлению закона их релаксации.

4. Методика, использованная для измерения продольного напряжения в струе, является модификацией методики, предложенной в [14] и теоретически исследованной в [15, 16] (см. также недавнюю работу [17]). Она основана на том обстоятельстве, что по продольно натянутой струе, как по струне, могут распространяться поперечные волны (см. фиг. 3). Для амплитуды огибающей таких волн A справедливо дифференциальное урав-



Фиг. 3

нение [15]

$$\left(1 - \frac{T}{\rho v^2}\right) A'' + \left(\frac{2\pi f}{v}\right)^2 \frac{T}{\rho v^2} A = 0 \quad (4.1)$$

где f — частота поперечных колебаний, а T — среднее продольное напряжение в струе с учетом вклада поверхностного натяжения. Уравнение (4.1) позволяет рассчитать $T(x)$, если известно из эксперимента распределение $A(x)$. В [18], где исследовались достаточно концентрированные растворы, расчет велся по расположению узлов стоячих волн в предположении экспоненциального характера релаксации напряжения вдоль струи. В данной работе использовалось непосредственно уравнение (4.1), из которого при $T \ll \rho v^2$ имеем

$$T \approx \frac{A''}{A} \rho v^2 \left(\frac{v}{2\pi f}\right)^2 = \frac{A''}{A} \rho \lambda^4 \left(\frac{f}{2\pi}\right)^2 \quad (4.2)$$

Здесь λ — длина волны возмущения, причем $v = \lambda f$ при $T \ll \rho v^2$.

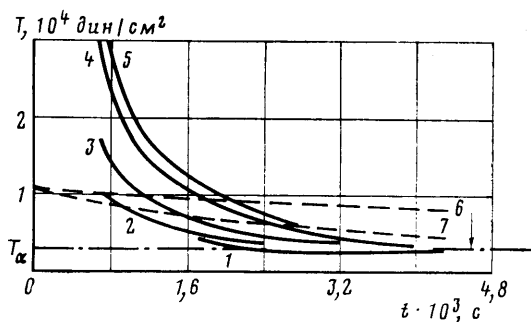
Использование соотношения (4.2) требует достаточно точного измерения λ и $A(x)$. Схема эксперимента понятна из фиг. 3. К упругой пластмассовой трубке присоединен короткий стальной насадок, имеющий отверстие малого диаметра ($d=0,05$ см; $L/d=3$); насадок приводится в движение с заданной частотой при помощи электромагнита. Меняя длину трубки, можно получить резонанс в диапазоне частот 300–1500 Гц, что обеспечивает необходимый уровень начальных возмущений. Поперечная волна, распространяющаяся по струе, фотографируется дважды: при импульсном освещении (время экспозиции не более 5 мкс) и непрерывном освещении с выдержкой 1/30 с. Первая фотография дает мгновенную форму струи и позволяет определить длину волны возмущения λ , а вторая — непрерывную огибающую распределения амплитуды $A(x)$ (фиг. 3). Необходимые для расчета данные измеряются непосредственно по негативам на измерительном микроскопе. Расчет напряжений по формуле (4.2) проводится на ЭВМ после предварительной полиномиальной аппроксимации измеренной зависимости $A(x)$.

Эксперименты проводились на растворах полиоксиэтилена WSR-301 концентрации 0,005–0,03%, а для отработки методики — на чистом растворителе (воде).

На фиг. 4 представлены зависимости осевого напряжения в струе от времени для различных концентраций полимера при близких скоростях истечения (1 — вода, $v_0=3,2$ м/с; 2 — 0,005%, 10,4 м/с; 3 — 0,01%, 9,8 м/с; 4 — 0,02%, 10,6 м/с; 5 — 0,03%, 11,0 м/с). Горизонтальная пунктирная линия соответствует величине капиллярного напряжения струи $T_\alpha = \alpha/r$ (r — радиус струи). Результаты расчета по паспортным данным полиоксиэтилена WSR-301 (кривые 6, 7 на фиг. 4) отличаются от экспериментальных зависимостей. Модель Хинча — Де Жена (кривая 6) предсказывает существенно завышенные времена релаксации напряжений, в то время как модель упругих гантелей (кривая 7) при качественно верном описании хода зависимости не в состоянии предсказать наблюдаемые в эксперименте высокие ($\sim 10^5$ дин/см²) уровни напряжений.

Создается впечатление, что в рассматриваемом случае быстрой деформации (скорости деформаций $\sim 10^4$ с⁻¹) проявляется дополнительное «ужесточение» или «внутренняя вязкость» раствора, обусловленные короткоживущими связями и не обнаруживающие себя в более медленных процессах. С другой стороны, в экспериментах наблюдается корреляция между положением точки, где проявляются видимые возмущения диаметра струи (отмечено стрелкой на фиг. 4), и местом, где напряжения в струе релаксируют до уровня капиллярного давления. Это непосредственно подтверждает сделанный ранее теоретический вывод о стабилизации капиллярных волн натяжением струи; вместе с тем это само по себе не до конца

объясняет значительное увеличение длины струи полимерного раствора по сравнению с длиной струи воды. Действительно, согласно фиг. 4, продольные напряжения релаксируют за время $3,5 \cdot 10^{-3}$ с. Кривым 2—4 на фиг. 1 отвечают времена распада струй соответственно 5,5; 7,5 и 10 мс; время распада струи воды (при малых скоростях) около 7,5 мс. Таким образом, по грубой оценке «вклад» полностью стабилизированного участка струи в замедление распада не так велик. Наблюдаемое значительное (пятикратное!) увеличение длины струи при добавлении полимера обусловлено не столько увеличением времени до распада, сколько возможностью «сохранить» постоянное время распада до существенно больших скоростей.



Фиг. 4

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldin M., Yerushalmi J., Pfeffer R., Shinnar R. Breakup of a laminar capillary jet of viscoelastic fluid.— *J. Fluid Mech.*, 1969, v. 38, № 4, p. 689–711.
2. Ентов В. М., Кордонский В. И., Кузьмин В. А., Шульман З. П., Ярин А. Л. Исследование распада струй реологически сложных жидкостей.— *ПМТФ*, 1980, № 3, с. 90–105.
3. Базилевский А. В., Воронков С. И., Ентов В. М., Рожков А. Н. Ориентационные эффекты при распаде струй и нитей разбавленных растворов полимеров.— *Докл. АН СССР*, 1981, т. 257, № 2, с. 336–339.
4. Рожков А. Н. Динамика нитей разбавленных растворов полимеров.— *Инж.-физ. журн.*, 1983, т. 45, № 1, с. 72–80.
5. Middleman S. Stability of a viscoelastic jet.— *Chem. Eng. Sci.*, 1965, v. 20, № 12, p. 1037–1040.
6. Ентов В. М., Ярин А. Л. О влиянии упругих напряжений на капиллярный распад струй разбавленных растворов полимеров.— *Изв. АН СССР. МЖГ*, 1984, № 1, с. 27–35.
7. Entov V. M. On the stability of capillary jets of elastoviscous liquids.— *Arch. Mechanics*, 1978, v. 30, № 4–5, p. 435–442.
8. Ентов В. М. Реологические эффекты в динамике струй и пленок.— В кн.: *Новое в реологии полимеров*. М.: ОНТИ Ин-та нефтехим. и синтеза АН СССР, 1982, с. 172–181.
9. Metzner A. B., Metzner A. P. Stress levels in rapid extensional flows of polymeric fluids.— *Rheol. Acta*. 1970, v. 9, № 2, p. 174–181.
10. Balakrishnan C., Gordon R. J. Extensional viscosity and recoil in highly dilute polymer solutions.— *AIChE Journal*, 1975, v. 21, № 6, p. 1225–1227.
11. Hinch E. J. Mechanical models of dilute polymer solutions in strong flows.— *Phys. Fluids*, 1977, v. 20, № 10, Pt 2, p. 22–30.
12. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
13. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
14. Gill S. J., Gavis J. Tensile stress in jets of viscoelastic fluids. I.— *J. Polymer Sci.*, 1956, v. 20, № 95, p. 287–298.
15. Goren S. L., Gavis J. Transverse wave motion on a thin capillary jet of a viscoelastic liquid.— *Phys. Fluids*, 1961, v. 4, № 5, p. 575–579.
16. Middleman S., Gavis J. Transverse wave motion on a thin capillary jet of a viscous liquid.— *Phys. Fluids*, 1965, v. 8, № 2, p. 222–229.
17. Шульман З. П., Кордонский В. И., Кузьмин В. А., Хусид Б. М. Особенности истечения струй из насадки, генерирующей возмущения.— В кн.: *Теория механической переработки полимерных материалов*. 2-й Всесоюз. симпоз., Пермь, 1980. Тез. докл. Пермь, 1980, с. 90–91.
18. Мидлман С. Течение полимеров. М.: Мир, 1971. 259 с.

Москва

Поступила в редакцию
16.VII.1984