

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гельперин Н. И., Айнштейн В. Г., Кваша В. Б. Основы техники псевдооживления. М., «Химия», 1967.
2. Бондаренко Б. И. Установки каталитического крекинга. М., Гостоптехиздат, 1958.
3. Бувич Ю. А. Локальные пульсации и взаимодействие фаз в суспензиях мелких частиц.— ПМТФ, 1974, № 4.
4. Бувич Ю. А., Чубанов О. Н. Диффузия частиц в однородном псевдооживленном слое.— ПМТФ, 1972, № 1.
5. Buvich Yu. A. Statistical hydromechanics of disperse systems. Part 3. Pseudo-turbulent structure of homogeneous suspensions.— «J. Fluid Mech.», 1972, vol. 56, pt 2, p. 313.
6. Забродский С. С. Гидродинамика и теплообмен в псевдооживленном (кипящем) слое. М., Госэнергоиздат. 1963.
7. Tam C. K. W. The drag on a cloud of spherical particles in low Reynolds number flow.— «J. Fluid Mech.», 1969, vol. 38, pt. 3, p. 537.
8. Мясников В. П. О динамических уравнениях движения двухкомпонентных систем.— ПМТФ, 1967, № 2.
9. Гольдштик М. А. Элементарная теория кипящего слоя.— ПМТФ, 1972, № 6.
10. Гольдштик М. А., Козлов Б. Н. Элементарная теория концентрированных дисперсных систем.— ПМТФ, 1973, № 6.
11. Бувич Ю. А. Спектральная теория концентрированных дисперсных систем.— ПМТФ, 1970, № 6.
12. Trawinski H. Effective Zähigkeit und Inhomogenität von Wirbelschichten.— «Chem. Ing. Techn.», 1953, vol. 25, N 5, S. 229.

УДК 678 : 532; 517.2 : 532

### К ВЫВОДУ РЕОЛОГИЧЕСКОГО СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

*А. Г. Гроссман, В. И. Попов*

*(Новосибирск)*

На основе сеточной модели концентрированных растворов полимеров вычислено выражение для тензора напряжения, определяемое через моменты функции распределения и кинетическое уравнение для этих моментов. Полученные результаты в предельном случае совпадают с известными результатами для обычных ньютоновских жидкостей.

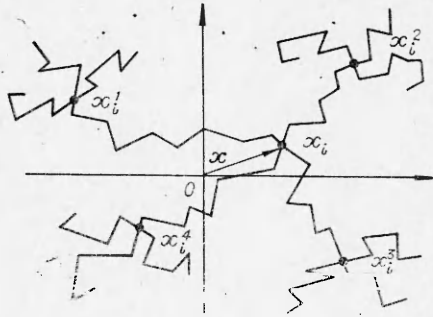
Основная проблема описания движения неньютоновских жидкостей в том числе концентрированных растворов полимеров, состоит в формулировке реологического соотношения о связи напряженного состояния среды с ее деформационными характеристиками.

Для слабоконцентрированных растворов полимеров ( $c$  концентрацией  $c \leq 0,01\%$  по весу) эта проблема получила наиболее полное завершение в работах (см., например, [1, 2]). Для растворов средней и высокой концентрации ( $c \geq 1\%$ ) вопрос в значительной мере остается неясным. С ростом концентрации раствора полимера его макромолекулы утрачивают свою индивидуальность; их реакция на внешнее возмущение приобретает все более сложный характер.

В отличие от весьма распространенного в реологии полимерных систем феноменологического подхода в данной работе формулируется реологическое соотношение для концентрированных растворов полимеров с молекулярно-кинетических позиций.

Вначале дадим необходимое представление о концентрированном растворе высокомолекулярного полимера в низкомолекулярном растворителе.

В слабokonцентрированном растворе полимера, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, цепочки макромолекул образуют клубки с небольшой плотностью и эффективным радиусом порядка  $10^{-4} - 10^{-5}$  см [1] и настолько разъединены, что их взаимное влияние пренебрежимо мало. С ростом концентрации полимера такие разрозненные клубки накладываются и внедряются друг в друга, образуя физические переплетения и зацепления. Вследствие действия межмолекулярных сил в местах контакта образуются лабильные узлы, формирующие всю систему в однородную, заполняющую весь объем структурной сетки [3]. Считаем, что из-за малой плотности сегментов макромолекул в единице объема узлы структурной сетки образуются преимущественно четырьмя субцепями, по две от каждой макромолекулы. Расстояние от узла до узла назовем субцепью (фигура). Субцепи состоят из сегментов — основных кинематических единиц структурной сетки. Число таких сегментов  $S$  в единице объема может служить некоторым эффективным параметром сеточной модели.



В процессе изотермического однородного и несжимаемого сдвигового течения сетка деформируется, субцепи ориентируются вдоль линий тока и упруго растягиваются, а напряжения, возникающие в них, концентрируются в наименее прочных частях сетки — узлах. Чтобы не рассматривать сложную кинетику процесса образования и разрыва узлов под действием этих напряжений, предположим, что характерные времена жизни всех узлов одинаковы и намного больше характерного времени течения.

Для вывода реологического соотношения примем вначале модель свободнопроницаемой структурной сетки со свободносочлененными сегментами. Предположение о свободнопроницаемой сетке исключает влияние одного узла на другой посредством растворителя, а предположение о свободносочлененных сегментах позволяет считать, что их взаимодействие с растворителем происходит вследствие образования сеточных узлов с эффективным коэффициентом трения  $\zeta \approx 12\pi a \eta S$ , где  $a$  — эффективный радиус узла;  $\eta$  — вязкость среды. В выражении для  $\zeta$  учтено, что на эффективный сеточный узел трения приходится столько же сегментов (со стоксовым трением), сколько их в двух субцепях.

Выберем произвольный узел и поместим сопутствующую ему систему координат так, чтобы ее начало совпало с усредненным по броуновскому движению центром масс четырех узлов, соседних с данным (см. фигуру). Рассмотрим основные силы, действующие на выбранный узел в процессе течения [2, 4]: 1) гидродинамическое сопротивление узла растворителю; 2) упругая сила, так как узлы упруго связаны свободносочлененными сегментами; 3) эффективная диффузионная сила, обусловленная броуновским движением узлов. Считаем, что сила гидродинамического сопротивления пропорциональна скорости узла по отношению к среде в единице объема

$$(1) \quad f_i^1 = -\zeta (\dot{x}_i - v_{ji} x_j),$$

где  $\dot{x}_i = [\partial x_i(t)]/(\partial t)$  — средняя скорость узла;  $x_i, x_j$  — соответственно координата узла и среды относительно данной сопровождающей системы координат;  $v_{ji} x_j$  — скорость среды в месте, где находится рассматриваемый узел, но в том случае, если бы узел отсутствовал;  $v_{ji}$  — макроскопический тензор градиентов скорости.

В растянутой свободносочлененной субцепи действует стягивающая ее энтропийная сила, равная по величине [2]

$$(2) \quad F = (3kTh)/(b^2S),$$

где  $h$  — расстояние между концами субцепи;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура, К;  $b$  — длина сегмента.

Обозначая через  $x_i^\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, 3, 4$ ) координаты узлов, соседних с данным, в соответствии с (2) для упругой силы имеем выражение

$$(3) \quad f_i^2 = \frac{3kT}{Sb^2} \sum_{\alpha} (x_i^\alpha - x_i) = - \frac{12kT}{Sb^2} x_i.$$

Эффективная сила диффузии, возникающая вследствие броуновского движения узлов сетки [5]

$$(4) \quad f_i^3 = -kT (\partial/\partial x_i) \ln W,$$

где  $W$  — функция распределения плотности вероятности нахождения узла на расстоянии  $x$  от начала координат в единице объема.

Пренебрегая инерционными силами (в силу значительной вязкости рассматриваемых сред), сможем записать условие равновесия сил, действующих на узел,

$$(5) \quad f_i^1 + f_i^2 + f_i^3 \approx 0.$$

Отсюда находим выражение для средней скорости движения узла

$$(6) \quad \dot{x}_i = \zeta^{-1} (\zeta x_j v_{ji} + f_j^2 + f_j^3).$$

Условие непрерывности плотности вероятности нахождения узла со средней скоростью  $\dot{x}_i$  имеет вид

$$(7) \quad \begin{aligned} \partial W/\partial t + \operatorname{div}(WU) &= 0, \\ \text{где} \quad U &= \zeta^{-1} (\zeta x_j v_{ji} \mathbf{e}_i + \mathbf{f}^2 + \mathbf{f}^3). \end{aligned}$$

На основе (6), (7) (с учетом того, что  $v_{ii} = 0$ ) записываем кинетическое уравнение

$$(8) \quad \partial W/\partial t + x_i v_{ji} (\partial W/\partial x_i) = (kT/\zeta) \Delta W + [12kT/(Sb^2 \zeta)] \nabla(xW).$$

Можно видеть, что его стационарным ( $\partial/\partial t = 0$ ) равновесным ( $v_{jj} = 0$ ) решением с учетом нормировки на единицу будет

$$W_0 = [12/(2\pi Sb^2)]^{3/2} \exp [(-12/Sb^2)(x^2/2)].$$

Отсюда следует, что в невозмущенном состоянии величина среднеквадратичного отклонения узла от начала координат составляет

$$\langle x^2 \rangle_0 = 0,25 Sb^2.$$

Уравнение (8) удобно обезразмерить, используя  $\sqrt{(1/3)\langle x^2 \rangle_0}$ , в результате чего имеем

$$(9) \quad \partial W / \partial t + x_j v_{ji} (\partial W / \partial x_j) = (1/\kappa) [\Delta W + \nabla(\mathbf{x}W)],$$

где

$$\kappa = \zeta S b^2 / 12 k T.$$

Для вычисления тензора напряжений дадим его определение. Пусть  $\mathbf{l}$  — положительное направление нормали от мысленной плоскости, разделяющей некоторое пространство на два полупространства: положительное и отрицательное. Сила  $\mathbf{P}(\mathbf{l})$ , приходящаяся на единицу плоскости, с которой положительное полупространство действует на отрицательное, связана с тензором напряжения в данной точке  $P_{ji}$

$$\mathbf{P}(\mathbf{l}) = P_{jil} \mathbf{e}_i,$$

где  $\mathbf{e}_i$  — базисные векторы. Один узел действует на растворитель с силой  $\zeta(\mathbf{x} - x_j v_{ji} \mathbf{e}_i)$ , если в единице объема  $z$  узлов, то имеем

$$(10) \quad \mathbf{P}(\mathbf{l}) = \int_{\mathbf{l}\mathbf{x} \leq 0} z W(t, \mathbf{x}) (-\mathbf{x}\mathbf{l}) \zeta (\mathbf{x} - \mathbf{e}_i v_{ji} x_j) dV,$$

где  $-\mathbf{x}\mathbf{l}$ , умноженное на единицу площади, равно объему, в котором могут находиться узлы в отрицательном полупространстве так, чтобы их среднее положение находилось в положительном полупространстве.

В соответствии с (5), учитывая симметрию подынтегрального выражения при замене  $\mathbf{x}$  на  $-\mathbf{x}$ , соотношение (10) можно записать

$$(11) \quad P_{ji} = -p \delta_{ji} - (1/2) z \int x_j (f_i^2 + f_i^3) W dV.$$

Выражение (11) записано с учетом гидростатического давления. Подставляя (3), (4) в (11), после преобразований имеем

$$P_{ji} = -p \delta_{ji} + (1/2) z [(12kT/Sb^2) \langle x_j x_i \rangle - kT \delta_{ji}],$$

где  $\langle x_j x_i \rangle \equiv \int x_j x_i W dV$  — моменты функции распределения. Обезразмерив  $\mathbf{x}$ , окончательно получим

$$(12) \quad P_{ji} = -p \delta_{ji} + (1/2) z k T (\langle x_j x_i \rangle - \delta_{ji}).$$

Число узлов  $z$  в единице объема с параметром сеточной модели можно связать следующим образом:  $z \approx Nn/2S$ , где  $n$  — число сегментов в макромолекуле;  $N$  — число макромолекул в единице объема.

Таким образом, напряженное состояние в принятой сеточной модели характеризуется тензором анизотропии ( $\langle x_j x_i \rangle - \delta_{ji}$ ), который в равновесии обращается в нуль.

Умножая (9) на  $x_j x_i$  и интегрируя по всему пространству, находим уравнение для моментов функции распределения.

$$(13) \quad (d/dt) \langle x_j x_i \rangle = \langle x_i x_k \rangle v_{kj} + \langle x_j x_k \rangle v_{ki} - (2/\kappa) (\langle x_j x_i \rangle - \delta_{ji}).$$

Здесь учтено, что

$$\text{при } x \rightarrow \infty \quad W \rightarrow 0, \quad v_{ii} = 0.$$

Из (12), (13) видно, что  $\kappa$  — время релаксации напряжений после прекращения деформирования ( $v_{kj} = v_{ki} = 0$ ).

Для случая, когда  $(d/dt)\langle x_j x_i \rangle = 0$ , в соответствии с (13) имеем

$$P_{ji} = -p\delta_{ji} + 0,5\epsilon\kappa(\langle x_i x_k \rangle v_{kj} + \langle x_j x_k \rangle v_{ki}),$$

где  $\epsilon = 0,5zkT$ .

В качестве примера использования полученных соотношений рассмотрим стационарное течение Куэтта. Воспользуемся матричными обозначениями

$$\|\langle x_i x_j \rangle\| \equiv M; \|v_{ij}\| \equiv v = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ G & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \|P_{ij}\| \equiv P,$$

в которых для стационарного течения из (12), (13) имеем

$$(14) \quad \left. \begin{aligned} Mv + v^T M &= (2/\kappa)(M - E) \\ P &= -pE + \epsilon(M - E) \end{aligned} \right\},$$

где  $E$  — единичная матрица;  $v^T$  — транспонированная матрица  $v$ . Решая (14), получим

$$M = \begin{vmatrix} 1 + 0,5(\kappa G)^2 & 0,5\kappa G & 0 \\ 0,5\kappa G & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; P = pE + \epsilon \begin{vmatrix} 0,5(\kappa G)^2 & 0,5\kappa G & 0 \\ 0,5\kappa G & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Отсюда следует, что  $\tau = 0,5\epsilon\kappa G$ ;  $p_{11} - p_{22} = 0,5\kappa^2 G^2$ . Расчет коэффициентов, стоящих перед  $G$ , непосредственно через молекулярно-кинетические параметры системы является затруднительным. Однако их зависимость от термодинамического состояния сисъного полимер — растворитель, а следовательно, в общем случае от инвариантов тензора скоростей деформации или напряжений сдвига позволяет найти их из опыта. Обозначая вязкость через  $\eta = 0,5\epsilon\kappa$ , для одномерного потока имеем  $\tau = \eta(G)G$ ,  $p_{11} - p_{22} = \tau\kappa(G)G$ . Зависимости  $\eta(G)$  и  $\kappa(G)$  могут быть записаны по уже известным для некоторого класса сред реологическим соотношениям (например, [6, 7]) или установлены по данным вискозиметрических и реогониометрических измерений соответственно.

Цепь сеточной модели до сих пор считалась свободносочлененной. Распространим эту модель на тот случай, когда учитывается жесткость цепи. Так как при этом наиболее вероятное равновесное состояние цепи не изменится (изменится лишь скорость конформации цепи), то выражения (1), (3), (4) остаются в силе.

Следуя Серфу [2], предположим, что сила внутренней вязкости цепи зависит от скорости изменения ее длины следующим образом:

$$(15) \quad f_i^{4\alpha} = \gamma(\delta h_i^\alpha / \delta t),$$

где  $h_i^\alpha = x_i^\alpha - x_i$  — разность координат конца и начала цепи;  $\gamma$  — постоянная;  $\delta h_i^\alpha / \delta t$  обозначает ту часть скорости изменения  $h_i^\alpha$ , которая не зависит от вращения цепи как целого; сила внутренней вязкости обусловлена заторможенностью вращения.

Оператор  $\delta / \delta t$  довольно сложен, поэтому ограничимся лишь приближенным выражением для  $\delta h_i^\alpha / \delta t$ . Для этого в соответствии с (5) запишем скорость узла в виде

$$(16) \quad dx_i / dt = x_j v_{ji} - (kT / \zeta)(d/dx_i) \ln W - (12kT / \zeta S b^2) \times$$

$$\times x_i = x_i v_{ji} - (kT/\zeta)(\partial/\partial x_i) \ln (W/W_0).$$

Равновесная функция распределения  $W_0$  зависит только от  $x^2$ , а  $W$  для произвольного течения зависит от квадратичных форм типа  $x_i x_i$ ,  $x_i v_{(ik)} v_{(kj)} x_j$ ,  $x_i v_{[ik]} v_{[kj]} x_j \dots$  и их произведения. Здесь  $v_{(ij)} = 0,5(v_{ij} + v_{ji})$ ;  $v_{[ij]} = 0,5(v_{ij} - v_{ji})$ . Ясно, что эта зависимость должна быть такова, чтобы  $W \rightarrow W_0$  при  $v_{(ij)} = v_{[ij]} \rightarrow 0$ . Разлагая  $\ln (W/W_0)$  в ряд по этим квадратичным формам и оставляя только члены, не зависящие от вращения, в соответствии с теоремой Гамильтона — Кэли из (16) получим

$$\delta x_i / \delta t = Ax_i + Bx_j v_{(ji)} + Cx_j v_{(jh)} v_{(hi)} + O(x^3).$$

Коэффициенты  $A, B, C$  являются неизвестными функциями основных инвариантов тензора  $v_{(ji)}$ . Для несжимаемых ( $v_{ii} = 0$ ) плоских ( $v_{(ik)} v_{(kl)} v_{(li)} = 0$ ) течений во втором приближении по градиенту скоростей деформации можно записать

$$\delta x_i / \delta t \approx B_0 x_j v_{(ji)}.$$

В соответствии с (15) для узла имеем

$$f_i^k = \sum_{\alpha} f_i^{k\alpha} = -4\gamma (\delta x_i / \delta t).$$

Следовательно, сила внутренней вязкости (жесткости) цепи, действующая на данный узел, выражена в виде

$$(17) \quad f_i^k \approx -4\gamma x_j v_{(ji)}.$$

Тензор напряжений с учетом (17) можно получить из (11), прибавив к  $f_i^2$  и  $f_i^3$  еще  $f_i^k$ . Производя выкладки, полностью аналогичные выкладкам при выводе (12), получим

$$(18) \quad P_{ji} = -p\delta_{ji} + \varepsilon (\langle x_j x_i \rangle - \delta_{ji}) + \alpha \varepsilon \kappa \langle x_j x_k \rangle v_{(ki)},$$

где  $\alpha = 4\gamma \zeta^{-1}$ , а значение  $x_j$  обезразмерено с помощью  $\sqrt{Sb^2/12}$ .

Так как (17) имеет второй порядок точности по  $v_{ji}$ , то и (18) должно быть верно лишь до членов второго порядка малости по  $v_{ji}$ . Разлагая  $\langle x_j x_k \rangle$  в ряд по градиентам скорости

$$\langle x_j x_k \rangle = c_0 \delta_{jk} + c_1 v_{(jk)} + O(v_{(jk)}),$$

находим, что

$$(19) \quad P_{ji} = p\delta_{ji} + \varepsilon (\langle x_j x_i \rangle - \delta_{ji}) + 0,5\alpha \varepsilon \kappa \times \\ \times [\langle x_j x_k \rangle v_{(ki)} + v_{jk} \langle x_k x_i \rangle].$$

Учитывая в выражении для скорости движения узла силу внутренней вязкости (17), имеем

$$(20) \quad dx_i / dt = \zeta^{-1} [\zeta x_j v_{ji} - (12kT/Sb^2)x_i - kT(\partial/\partial x_i) \ln W - \\ - 4\gamma x_j v_{(ji)}].$$

Подставив (20) в (7), находим

$$(21) \quad \partial W / \partial t + x_j [v_{ji} - \alpha v_{(ji)}] (\partial W / \partial x_i) = (1/\kappa) [\Delta W + \nabla(xW)].$$

Из (21) имеем

$$(22) \quad \frac{d\langle x_j x_i \rangle}{dt} = \langle x_k x_j \rangle [v_{ki} - \alpha v_{(ki)}] + \\ + \langle x_k x_i \rangle [v_{kj} - \alpha v_{(kj)}] - (2/\kappa) (\langle x_j x_i \rangle - \delta_{ji}).$$

Для стационарного течения Куэтта из (22) непосредственно находим

$$\langle x_1 x_2 \rangle = [2 + (1 + \psi)\rho^2] / [2(1 + \psi\rho^2)]; \\ \langle x_2 x_2 \rangle = [2 + \psi(1 + \psi)\rho^2] / [2(1 + \psi\rho^2)]; \\ \langle x_3 x_3 \rangle = 1; \quad \langle x_3 x_1 \rangle = \langle x_2 x_3 \rangle = 0; \\ \langle x_2 x_1 \rangle = [(1 - \psi)\rho] / [2(1 + \psi\rho)],$$

где

$$\psi = \alpha / (2 - \alpha); \quad \rho = \kappa G [1 - (\alpha/2)].$$

Отсюда, опуская члены выше второго порядка по  $v_{ji}$ , имеем

$$p_{11} = -p + 0,5\varepsilon[1 - (\alpha/2)](\kappa G)^2; \quad p_{22} = -p + 0,25\varepsilon\alpha(1 - \alpha)(\kappa G)^2; \\ p_{33} = -p; \quad p_{21} = p_{12} = 0,5\varepsilon\kappa G; \quad p_{31} = p_{13} = p_{23} = p_{32} = 0.$$

При отсутствии внутренней вязкости, т. е.  $\alpha = 0$ ,  $p_{22} = -p$ .

Следовательно, учет внутренней вязкости уже приводит к появлению второй разности нормальных напряжений

$$p_{22} - p_{33} = 0,25\varepsilon\alpha(1 - \alpha)(\kappa G)^2 = \beta(G)G^2,$$

которая отсутствует в модели сетки со свободносочлененной цепью.

Таким образом, напряженное состояние в принятой сеточной модели может характеризоваться  $\tau$ ,  $p_{11} - p_{22}$ ,  $p_{22} - p_{33}$ .

Обычные уравнения гидродинамики в напряжениях и неразрывности, а также уравнения (19), (22) совместно с установленными зависимостями  $\eta(G)$ ,  $\kappa(G)$ ,  $\beta(G)$  позволяют учитывать особенности движения концентрированных растворов полимеров и делать конкретные расчеты.

Поступила 22 I 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Э., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964.
2. Зимм Б. Динамика полимерных молекул в разбавленном растворе: вязкоупругие свойства, двойное лучепреломление и диэлектрические потери; Серф Р. Цепная макромолекула в гидродинамическом поле. Общая теория. Динамооптические свойства.— В кн.: Физика полимеров. М., ИЛ, 1960, с. 379, 416.
3. Лодж А. Эластические жидкости. М., «Наука», 1969.
4. Покровский В. Н. Релаксационные процессы в деформируемых полимерных системах.— В кн.: Успехи реологии полимеров. М., «Химия», 1970, с. 134.
5. Chandrasekhar S. Stochastic problems in physics and astronomy.—«Rev. Mod. Phys», 1943, vol. 15, N 1.
6. Кутателадзе С. С., Попов В. И., Хабахнашева Е. М. К гидродинамике жидкостей с переменной вязкостью.— ПМТФ, 1966, № 1.
7. Попов В. И. О соотношении нормальных и касательных напряжений при течении упруговязких жидкостей.—«Механика полимеров», 1970, № 1.