

УДК 532.517.4 + 532.13

О ВЛИЯНИИ УПРУГОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ
НА СНИЖЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ

И. Л. Повх, А. Б. Ступин

(Донецк)

Рассмотрен эффект Томса с точки зрения вязко-упругих свойств растворов полимеров. Показано, что величина снижения сопротивления зависит от набора времен релаксации макромолекул и масштабов турбулентных вихрей.

В последнее время появились исследования с целью построения модели, которая объясняла бы снижение сопротивления при введении в турбулентный поток жидкости небольших количеств растворимых полимеров (эффект Томса [1]) и подтверждала его количественно. В работах [2,3] эффект Томса связывается с воздействием на турбулентность некоторых частиц — ассоциатов, образующихся за счет иммобилизации части растворителя молекулами полимеров. Г. Ф. Кобец [4] рассматривает течение раствора, содержащего простейшие удлиненные частицы — гантеляи и вводит для объяснения явления снижения сопротивления коэффициент динамической анизотропии вязкости раствора. Полуэмпирическая теория турбулентности слабых растворов полимеров предложена в работе [5], в которой на основании опытных данных высказано предположение о существовании универсальной зависимости максимальной величины снижения сопротивления от некоторой комбинации концентрации полимера и его молекулярного веса. В работе [6] предполагается, что значительная часть турбулентной энергии запасается в деформируемых полимерных молекулах. Для количественной оценки влияния полимерных добавок на снижение сопротивления предлагается зависимость между двумя безразмерными параметрами. Обработка экспериментальных данных с помощью этих параметров позволила сделать вывод, что при заданных числе Рейнольдса и форме обтекаемой поверхности существует единственная зависимость между параметрами.

Известно, что в растворах полимеров вязко-упругие свойства наблюдаются уже при малых измеряемых концентрациях, когда отдельные молекулы или частицы кинетически независимы друг от друга [7]. При наличии вязко-упругости вводится в рассмотрение комплексная вязкость $\eta_* = \eta_1 + j\eta_2$, где величина η_1 связана с энергией, рассеиваемой в виде тепла, а η_2 — с накоплением энергии и высвобождением ее в процессе деформации.

При рассмотрении кинетики макромолекул в растворе авторами работы [8] введена модель макромолекулы, состоящая из N сегментов, подверженных броуновскому движению. Вследствие того, что сегменты, хотя и могут вращаться друг относительно друга, соединены между собой, движение каждого из них определяется всеми N сегментами молекулярной цепи. Рауз [9] рассчитал этот кооперативный тип движения и показал, что вязкость раствора зависит от набора времен релаксации макромолекул λ_p и частоты внешнего возмущающего воздействия ω . Распределение времен релаксации вводится в силу того, что молекула состоит из N сегментов. Каждый сегмент вносит определенный дискретный вклад в спектр релаксации, который ограничен вследствие того, что молекула имеет N сегментов. Времена релаксации связаны соотношением $\lambda_p = \lambda_1/p^2$, где λ_p — p -е время релаксации макромолекулы, λ_1 — первое (предельное) время релаксации, p — число сегментов в молекулярной цепи. При рассмотрении макроскопических свойств раствора наиболее важный параметр — время релаксации для первого (самого медленного) механизма или «предельное время релаксации» λ_1 , которое может быть определено по формуле [10]

$$\lambda_1 = \frac{6}{\pi^2} \frac{M}{RT} \eta_0 [\eta]_0$$

Здесь M — молекулярный вес полимера, η_0 — вязкость растворителя, $[\eta_0]$ — характеристическая вязкость для установившегося течения при малых градиентах средней скорости, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

Из теории Рауза для характеристической вязкости $[\eta]_2$ следует:

$$[\eta]_2 = 0.608 [\eta]_0 \sum_{p=1}^N \frac{\omega \lambda_1}{p^2 + \omega^2 \lambda_1^2} \quad (0.1)$$

Формула (0.1) дает максимум при $\omega \lambda_1 \sim 1$, при этом наибольшее количество энергии аккумулируется в макромолекуле. С увеличением числа сегментов p , что соответствует увеличению набора времен релаксации, величина характеристической вязкости возрастает. Таким образом, наличие вязко-упругих свойств у растворов полимеров связано с наличием разнообразных типов движений гибких макромолекул. Для изменяющихся напряжений количество накапленной (аккумулированной) энергии зависит от того, в какой степени броуновское движение связано с переменными внешними силами.

1. В турбулентном потоке имеются возмущения с непрерывным спектром частот [11]. Следовательно, можно представить турбулентное движение в виде набора компонент Фурье и применить для его рассмотрения выражение (0.1), полученное Раузом для возмущений периодического характера.

Предположим, что поглощение энергии высокочастотных пульсаций связано главным образом с аккумуляцией энергии в макромолекулах. Энергия накапливается в отдельной макромолекуле при упругой деформации, а затем, по-видимому, диссирирует в тепло или излучается благодаря созданию в жидкости волн сдвига. Поэтому будем рассматривать вязкость $[\eta]_2$, определяющую меру аккумулирования упругой энергии в макромолекулах. Кроме того, учитывая, что в турбулентном потоке при больших числах Рейнольдса макромолекула полимера может взаимодействовать с турбулентными возмущениями различных частот, для характеристической вязкости $[\eta]_2$ запишем

$$[\eta]_2 = 0.608 [\eta]_0 \sum_{\omega_k} \sum_{p=1}^N \frac{\omega_k \lambda_1}{p^2 + \omega_k^2 \lambda_1^2} \quad (1.1)$$

где суммирование проводится по области частот ω_k внешних возмущений, с которыми взаимодействует макромолекула.

Чистый растворитель обладает вязкостью η_0 , а вязко-упругий полимер вносит дополнительный вклад. Используя выражение [12] для вязкости сильно разбавленных растворов полимеров, можно записать

$$\eta_2 = \eta_0 (1 + c [\eta]_2) \quad (1.2)$$

Из (1.2) с учетом (1.1) видно, что вязкость η_2 зависит от концентрации полимера c , предельного времени релаксации λ_1 , числа сегментов p и области частот внешнего возмущающего поля ω_k .

Рассмотрим турбулентный поток с поперечным сдвигом. Под влиянием градиента средней скорости макромолекулы будут ориентироваться большей осью в направлении потока. Однако во всякой реальной жидкости преимущественная ориентация, создаваемая потоком, ослабляется тепловым движением частиц. Под влиянием этих факторов в потоке устанавливается некоторый наиболее вероятный угол ориентации между направлением потока и большей осью макромолекулы [12]. Вследствие преимущественной ориентации макромолекул в потоке имеет место неравномерное поглощение турбулентной энергии по разным направлениям. Тогда и вязкость η_2 будет различна по разным направлениям в растворе полимера.

Поскольку будет рассматриваться течение жидкости около стенки в прямоугольной системе координат, то для дальнейшего удобно ввести в рассмотрение вязкость раствора в двух направлениях: коэффициент

вязкости η_{21} в направлении потока и коэффициент η_{22} в перпендикулярном направлении. Отношение $A = \eta_{22} / \eta_{21}$ назовем коэффициентом анизотропии динамической вязкости.

Заметим, что вследствие почти изотропного характера движения мелкомасштабных вихрей (по крайней мере при больших числах Рейнольдса) полное поглощение энергии макромолекулой не будет зависеть от угла ориентации φ , а будет определяться ее молекулярными свойствами, в то время как поглощение энергии в продольном и поперечном направлениях пропорционально $\sin^2 \varphi$ и $\cos^2 \varphi$ соответственно. Тогда для вязкостей η_{21} , η_{22} можно записать

$$\eta_{21} = \eta_0 (1 + c [\eta]_2 \sin^2 \varphi), \quad \eta_{22} = \eta_0 (1 + c [\eta]_2 \cos^2 \varphi) \quad (1.3)$$

В случае больших чисел Рейнольдса угол преимущественной ориентации $\varphi \approx 0$ и коэффициент анизотропии динамической вязкости принимает вид

$$A_0 = (\eta_{22} / \eta_{21})_{\varphi=0} = 1 + c [\eta]_2 \quad (1.4)$$

Видно, что для каждого p -го времени релаксации макромолекулы (или собственной частоты) имеется внешнее возмущающее воздействие частоты $\omega = p\lambda_1^{-1}$, которое наиболее интенсивно поглощается макромолекулой. При этом наибольшее поглощение турбулентной энергии имеет место для предельного времени релаксации λ_1 . Верхний предел частот турбулентных возмущений ω_2 , с которыми взаимодействует гибкая макромолекула, определяется размерами минимальных (диссипативных) вихрей, имеющихся в потоке; нижний предел частот ω_1 соответствует предельному времени релаксации λ_1 . Тогда для коэффициента анизотропии динамической вязкости (1.4) с учетом (1.1) получим выражение

$$A_0 = 1 + 0.608c [\eta]_0 \sum_{\omega=\omega_1}^{\omega_2} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \lambda_1}{p^2 + \omega^2 \lambda_1^2} \quad (1.5)$$

На основании вышеприведенного предположим, что в турбулентном потоке происходит резонансное поглощение турбулентной энергии макромолекулами полимеров. С увеличением набора (спектра) времен релаксации (что соответствует увеличению числа сегментов p макромолекулы), а также с увеличением области перекрываемых частот $\omega_1 \dots \omega_2$ возрастает поглощение энергии макромолекулами. Другими словами, большая часть турбулентного спектра подвергается демпфирующему влиянию макромолекул, вследствие чего возникает более сильная анизотропия вязкости в потоке. Если частота турбулентных возмущений меньше собственных частот макромолекулы $\omega < p\lambda_1^{-1}$, то не происходит заметного поглощения энергии этих возмущений и коэффициент анизотропии $A = 1$. При этом не имеет места и эффект снижения гидродинамического сопротивления. Для проявления эффекта необходимо, чтобы наибольшая частота турбулентного возмущения была больше первой собственной частоты макромолекулы, определяемой предельным временем релаксации λ_1 . Следовательно, макромолекулы взаимодействуют лишь с малыми турбулентными вихрями, демпфируя пульсации в тонком слое около стенки, включающем вязкий подслой и переходную область. При удалении по нормали от стенки масштаб диссипативных вихрей увеличивается, и на некотором расстоянии от стенки взаимодействие макромолекул с вихрями прекращается, при этом $\omega < p\lambda_1^{-1}$. Эксперименты с растворами полимеров действительно показали, что в ядре потока профиль средней скорости остается логарифмическим [13], а интенсивность турбулентных пульсаций такая же, как и в чистом растворителе [14].

2. При рассмотрении движения жидкости около твердой стенки применим двухслойную схему, согласно которой поток разбивается на две области: тонкую пристеночную область чисто вязкого движения (вязкий подслой) и область не зависящего от вязкости полностью турбулентного движения (турбулентное ядро потока [15]).

Рассмотрим течение в вязком подслое. В случае ньютоновской жидкости (растворителя) движение в вязком подслое характеризуется величинами напряжения трения на стенке τ_0 , физическими свойствами жидкости — вязкостью η_0 и плотностью ρ_0 . Применяя теорию размерности, можно получить выражение для толщины вязкого подслоя

$$\delta_0 = \alpha_1 \frac{v_0}{\sqrt{\tau_0 / \rho_0}} \quad (2.1)$$

где v_0 — кинематическая вязкость, α_1 — некоторая безразмерная константа. Эксперименты с ньютоновскими жидкостями показали, что $\alpha_1 = 11.6$.

При движении слабого раствора полимера имеем следующие определяющие параметры: τ_1 — напряжение трения на стенке, v_2 , v_1 — кинематическая вязкость в поперечном и продольном направлениях, ρ_1 — плотность раствора. Методом размерности можно получить выражение для толщины вязкого подслоя в растворе

$$\delta_1 = \alpha_2 \frac{v_1}{\sqrt{\tau_1 / \rho_1}} f\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (2.2)$$

Зададимся простейшим видом функции

$$f\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \frac{v_2}{v_1} \quad (2.3)$$

Кроме того, учитывая, что для слабых растворов полимеров $\rho_0 \approx \rho_1$ и при больших числах Рейнольдса $\tau_0 = \tau_1$ и $v_1 = v_0$, для отношения толщин вязкого подслоя в растворе и растворителе получим

$$\frac{\delta_1}{\delta_0} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{v_2}{v_0} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} A_0 \quad (2.4)$$

Аналогично работе [4] допустим, что $\alpha_2 = \alpha_1$. Тогда для толщины вязкого подслоя в растворе можно записать

$$\delta_1 = \left(1 + 0.608 c [\eta]_0 \sum_{\omega=\omega_1}^{\omega_2} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \dot{\lambda}_p}{r^2 + \omega^2 \lambda_p^2}\right) \delta_0 \quad (2.5)$$

Видно, что при больших числах Рейнольдса толщина вязкого подслоя в растворе полимера возрастает в A_0 раз по сравнению с растворителем.

Используя соотношение (2.5), можно получить профиль средней скорости в растворе полимера при больших числах Рейнольдса. Рассмотрим плоское турбулентное течение при отсутствии продольного градиента давления. Тогда уравнение, описывающее движение слабого раствора полимера, будет иметь следующий вид:

$$\eta_1 \frac{d^2 u}{dy^2} + \frac{d\tau_{11}}{dy} = 0 \quad (2.6)$$

где η_1 — вязкость раствора в направлении движения жидкости, $\tau_{11} = -\rho \langle u' v' \rangle$ — турбулентные напряжения, y — поперечная к направлению движения координата.

При больших числах Рейнольдса полимерные молекулы ориентированы по потоку и для качественных расчетов можно положить $\eta_1 = \eta_0$.

Тогда, интегрируя уравнение (2.6) и используя условие $\tau_{11} = 0$ на стенке, запишем

$$\eta_0 \frac{du}{dy} + \tau_{11} = \tau_1, \quad \tau_1 = \eta_0 \left(\frac{du}{dy} \right)_{y=0} \quad (2.7)$$

В области, удаленной от стенки, слагаемое $\eta_0 du / dy$ мало по сравнению с турбулентным трением τ_{11} , и уравнение (2.7) принимает вид

$$\tau_{11} = \tau_1 \quad (2.8)$$

В указанной области производная du/dy мала, генерирование турбулентных пульсаций очень незначительно, что приводит к образованию лишь больших вихрей малой интенсивности. Наибольшая частота пульсаций в этой области меньше собственных частот макромолекул, вследствие этого взаимодействия макромолекул с турбулентным полем не происходит. Поэтому можно считать, что интенсивность пульсаций скорости и, соответственно, длина пути смешения l в этой области такая же, как и в чистом растворителе. Это означает, что напряжения турбулентного трения в растворе и растворителе также будут равны $\tau_{11} = \tau_{01}$. Тогда, используя формулу Прандтля турбулентного трения [11] и интегрируя уравнение (2.8), получим

$$u = \frac{1}{\kappa} \sqrt{\frac{\tau_1}{\rho_0}} \ln y + C \quad (2.9)$$

Постоянную C можно определить, используя выражение (2.5) для толщины вязкого подслоя в растворе, аналогично выводу [15]

$$C = u_* \left(\alpha_1 A_0 - \frac{1}{\kappa} \ln \alpha_1 A_0 \right) - \frac{1}{\kappa} u_* \ln \frac{\nu_0}{u_*} \quad (2.10)$$

Здесь $u_* = \sqrt{\tau_0 / \rho_0}$ — динамическая скорость, κ — универсальная постоянная. Подставляя значение константы в (2.9) и учитывая, что при больших числах Рейнольдса $\tau_1 = \tau_0$, получим профиль скорости в растворе полимера

$$\frac{u}{u_*} = \frac{1}{\kappa} \ln \frac{u_* y}{\nu_0} + \alpha_1 A_0 - \frac{1}{\kappa} \ln \alpha_1 A_0 \quad (2.11)$$

или

$$\frac{u}{u_*} = 2.5 \ln \frac{u_* y}{\nu_0} + B \quad (2.12)$$

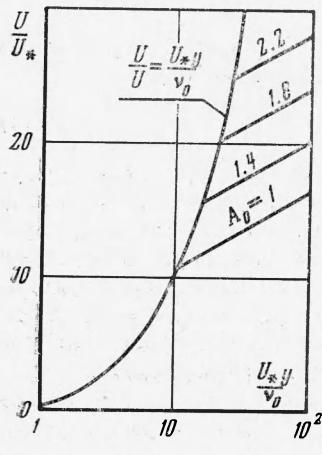
где

$$B = 11.6 \left(1 + 0.608 c [\eta]_0 \sum_{\omega=\omega_1}^{\omega_2} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \lambda_1}{p^2 + \omega^2 \lambda_1^2} \right) - \\ - 2.5 \ln \left[11.6 \left(1 + 0.608 c [\eta]_0 \sum_{\omega=\omega_1}^{\omega_2} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \lambda_1}{p^2 + \omega^2 \lambda_1^2} \right) \right]$$

На фигуре представлены результаты расчета по формуле (2.11) для разных значений коэффициента анизотропии. Случаю $A_0 = 1$ соответствует $B = 5.5$ в формуле (2.12). Видно, что с ростом коэффициента A_0 происходит смещение логарифмического профиля скорости, т. е. увеличение расходной скорости.

Отметим еще раз факторы, влияющие на величину коэффициента анизотропии и, соответственно, на снижение сопротивления. Во-первых, увеличение набора времен релаксации макромолекул ведет к росту коэф-

фициента A ; во-вторых, увеличение числа Рейнольдса приводит к уменьшению диссипативных вихрей в потоке и расширению области перекрываемых частот $\omega_1 \div \omega_2$, что также приводит к росту коэффициента анизотропии.



Выражение (1.5) для коэффициента анизотропии не только качественно отражает взаимодействие макромолекул с турбулентным полем, но и дает количественные величины, согласующиеся с экспериментом. Например, для водного раствора полиакриламида концентрации $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ величина комплекса $c[\eta]_0 \approx 1$. Если предположить, что наибольшие частоты турбулентных возмущений $\omega_2 \approx 9\lambda_1^{-1}$, т. е. частоты диссипативных вихрей соответствуют третьему времени релаксации, то для коэффициента анизотропии получим $A_0 = 2.3$. При этом коэффициенте расходная скорость увеличивается в 1.6 раза, что хорошо согласуется с экспериментами.

В заключение следует заметить, что выражение для коэффициента анизотропии будет верно и в том случае, если в растворе происходит агломерация частиц. При этом в формулу для коэффициента будут входить времена релаксации образующихся укрупненных частиц — ассоциатов.

Поступила 30 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Томс В. А. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers. Proc. Inst. Internat. Congress on Rheology, 1948, vol. 2, Amsterdam, North Holland Publ. Co., 1949.
2. 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.
3. Баренблatt Г. И., Калашников В. Н. О влиянии надмолекулярных образований в разбавленных растворах полимеров на турбулентность. Изв. АН СССР, МЖГ, 1968, № 3.
4. Кобец Г. Ф. Объяснение эффекта Томса анизотропией вязкости раствора. ПМТФ, 1969, № 1.
5. Васецкая Н. Г., Иоселевич В. А. О построении полуэмпирической теории турбулентности слабых растворов полимеров. Изв. АН СССР, МЖГ, 1970, № 2.
6. Walsh M. Theory of drag reduction in dilute highpolymer flows. Internat. Ship-build. Progr., 1967, vol. 14, No. 152.
7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Kuhn W., Kuhn H. Relation between the limiting viscosity and the degree of osmotic polymerization of high polymers of linear molecules. Helv. Chim. Acta, 1946, vol. 29, pp. 830—858.
9. Rouse P. E. Theory of the linear viscoelastic property of dilute solutions of coiling polymers. J. Chem. Phys., 1953, vol. 21, pp. 1272—1280.
10. Филиппов В. Релаксация в растворах полимеров, полимерных жидкостях и гелях. Физическая акустика, т. 2, ч. Б. М., «Мир», 1969.
11. Монин А. С., Яглом А. М. Статистическая гидромеханика, т. 1. М., «Наука», 1965.
12. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964.
13. Elata C., Lehgner L., Kahanowitz A. Turbulent shear flow of polymer solutions. Israel. J. Technol., 1966, vol. 4, No. 1.
14. Хабапашева Е. М., Переぺлица Б. В. Поля скоростей и турбулентных пульсаций при малых добавках к воде высокомолекулярных веществ. Инж.-физ. ж., 1968, т. 14, № 4.
15. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М., «Наука», 1970.