ПМТФ, № 2, 1972

УДК 532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СЛАБЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ С ЖЕСТКИМИ ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ

Ю. В. Придатченко, Ю. И. Шмаков

(Киев)

Получены реологические уравнения состояния слабых растворов полимеров с жесткими эллипсоидальными макромолекулами с учетом вращательного броуновского движения макромолекул, их инерции и внешних силовых полей (электрических, магнитных). В качестве примера рассмотрено влияние инерции макромолекул па реологическое поведение растворов.

В последние годы в реологии появился ряд феноменологических теорий, получивших название теории структурного континуума. В них делаются попытки учета структурных особенностей среды введением в уравнение состояния одного или нескольких параметров, при помощи которых можно описать поведение подструктуры (ориентацию, деформацию, взаимодействие элементов подструктуры) [1–6].

В работе [7] для построения реологических уравнений состояния слабых растворов полимеров, макромолекулы которых могут быть моделированы сравнительно простыми геометрическими телами, был предложен структурно-континуальный подход, объединяющий результаты, получаемые с позиций макро- и микрореологии. Получены реологические уравнения состояния слабых растворов полимеров, моделью макромолекул которых может служить жесткий эллипсоид вращения с учетом броуновского движения последних.

Ниже результаты [7] обобщены с учетом инерции макромолекул и влияния внешних силовых полей.

Рассмотрим определяющие уравнения несжимаемой анизотропной жидкости [6] для изотермического течения при фиксированной длине вектора n_i, характеризующего поведение подструктуры (в рассматриваемом случае — ориентацию)

$$t_{ij} = (a_0 + a_1 d_{km} n_k n_m)\,\delta_{ij} + a_2 n_i n_j + a_3 d_{km} n_k n_m n_i n_j + a_4 d_{ij} + a_5 d_{ik} n_k n_j + + a_6 d_{jk} n_k n_i + a_7 n_i N_j + a_8 n_j N_i \qquad (1)$$

$$\ddot{n}_i = \gamma\,[N_i - \lambda\,(d_{ij} n_j - d_{jk} n_j n_k n_i)] + \delta n_i \qquad (2)$$

где t_{ij} — тензор напряжений, $N_i = \dot{n}_i - \omega_{ij} n_j$, d_{ij} — тензор скоростей деформаций, ω_{ij} — тензор вихря, γ, λ, δ, a_k $(k = 0, 1, \ldots, 8)$ — реологические постоянные, δ_{ij} — символ Кронекера.

Реологические постоянные в уравнении (1) можно определить с помощью результатов, полученных Джеффри [8], который нашел возмущения, вносимые в течение вязкой ньютоновской жидкости взвешенным в ней жестким эллипсоидом. Зная эти возмущения, найдем тензор напряжений σ_{ij} на поверхности сферы, центр которой совпадает с центром взвешенной частицы, а радиус R значительно превышает ее размеры. В подвижной системе координат x_i с началом в центре частицы и с осями, направленными по главным осям эллипсоида вращения, соответствующего форме частицы, получим

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\mu d_{ij} + 10\mu\left(\frac{5}{R^5}\Phi\delta_{ij} + \frac{4x_ix_j}{R^7}\Phi - \frac{x_i}{R^5}\frac{\partial\Phi}{\partial x_i} - \frac{x_j}{R^5}\frac{\partial\Phi}{\partial x_i}\right) \quad (3)$$

$$\Phi = A_{km}x_kx_m$$

$$A_{11} = \frac{d_{11}}{6\beta_0''}, \quad A_{12} = \frac{\alpha_0 d_{12} + b^2\beta_0'(\omega_{12} + \omega_3)}{2\beta_0' B}$$

$$A_{13} = \frac{\alpha_0 d_{13} + b^2\beta_0'(\omega_{13} - \omega_2)}{2\beta_0' B}, \quad A_{21} = \frac{\beta_0 d_{21} + a^2\beta_0'(\omega_{21} - \omega_3)}{2\beta_0' B}$$

$$A_{22} = \frac{d_{22}}{4b^2\alpha_0'} + \frac{d_{11}(\beta_0'' - \alpha_0'')}{12b^2\beta_0''\alpha_0'}, \quad A_{23} = \frac{d_{23}}{4b^2\alpha_0'}$$

$$A_{31} = \frac{\beta_0 d_{31} + a^2\beta_0'(\omega_{31} + \omega_2)}{2\beta_0' B}, \quad A_{32} = \frac{d_{32}}{4b^2\alpha_0'}$$

$$A_{33} = \frac{d_{33}}{4b^2\alpha_0'} + \frac{d_{11}(\beta_0'' - \alpha_0'')}{12b^2\beta_0''\alpha_0'}$$

$$B = a^2\alpha_0 + b^2\beta_0$$

где $2a$ и b — ось вращения и экваториальный радиус эллипсоидальной частицы соответственно, p — давление, μ — динамический коэффициент вязкости растворителя, величины α_0, β_0, α_0', β_0', α_0'', β_0'' определены в [8], ω_2, ω_3 — компоненты угловой скорости вращения эллипсоидальной частицы.

В качестве тезора напряжений, описывающего напряженное состояние в растворе, примем осредненное по объему рассматриваемой сферы значение тензора напряжений σ_{ij}, которое найдем, переходя от интегрирования по объему сферы к интегрированию по ее поверхности [9]

$$\langle\sigma_{11}\rangle = -p + \left(2\mu + \frac{4\mu V}{3ab^2\beta_0''}\right)d_{11}$$

$$\langle\sigma_{22}\rangle = -p + \left(2\mu + \frac{2\mu V}{ab^4\alpha_0'}\right)d_{22} + \frac{2\mu V(\beta_0'' - \alpha_0'')}{3ab^4\beta_0''\alpha_0'}d_{11}$$

$$\langle\sigma_{33}\rangle = -p + \left(2\mu + \frac{2\mu V}{ab^4\alpha_0'}\right)d_{33} + \frac{2\mu V(\beta_0'' - \alpha_0'')}{3ab^4\beta_0''\alpha_0'}d_{11}$$

$$\langle\sigma_{12}\rangle = \left(2\mu + \frac{4\mu\alpha_0 V}{ab^2\beta_0' B}d_{12}\right) + \frac{4\mu Vb^2(\omega_{12} + \omega_3)}{ab^2B} \quad (4)$$

$$\langle\sigma_{21}\rangle = \left(2\mu + \frac{4\mu\beta_0 V}{ab^2\beta_0' B}\right)d_{21} + \frac{4\mu Va^2(\omega_{21} - \omega_3)}{ab^2B}$$

$$\langle\sigma_{13}\rangle = \left(2\mu + \frac{4\mu\alpha_0 V}{ab^2\beta_0' B}\right)d_{13} + \frac{4\mu Vb^2(\omega_{13} - \omega_2)}{ab^2B}$$

$$\langle\sigma_{31}\rangle = \left(2\mu + \frac{4\mu\beta_0 V}{ab^2\beta_0' B}\right)d_{31} + \frac{4\mu Va^2(\omega_{31} + \omega_2)}{ab^2B}$$

$$\langle\sigma_{23}\rangle = \left(2\mu + \frac{2\mu V}{ab^4\alpha_0'}\right)d_{23}$$

$$\langle\sigma_{32}\rangle = \left(2\mu + \frac{2\mu V}{ab^4\alpha_0'}\right)d_{32}$$

где V — объемная концентрация взвешенных частиц.

Рассмотрим соотношение (1) в подвижной системе координат x_i, выбирая в качестве вектора n_i единичный вектор, направленный по оси вращения эллипсоидальной частицы. Тогда $n_1 = 1$, $n_2 = 0$, $n_3 = 0$, $\dot{n}_1 = 0$, $\dot{n}_2 = \omega_3$, $\dot{n}_3 = -\omega_2$ и компоненты тензора напряжений $\{t_{ij}\}$ в (1) примут вид

$$
\begin{aligned}
t_{11} &= a_0 + a_1 d_{11} + a_2 + (a_3 + a_4 + a_5 + a_6)\, d_{11} \\
t_{22} &= a_0 + a_1 d_{11} + a_4 d_{22}, \quad t_{33} = a_0 + a_1 d_{11} + a_4 d_{33} \\
t_{12} &= (a_4 + a_6)\, d_{12} + a_7\, (\omega_3 + \omega_{12}) \\
t_{21} &= (a_4 + a_5) d_{21} + a_8\, (\omega_3 - \omega_{21}) \\
t_{13} &= (a_4 + a_6)\, d_{13} + a_7\, (-\omega_2 + \omega_{13}) \\
t_{31} &= (a_4 + a_5)\, d_{31} + a_8 (-\omega_2 - \omega_{31}) \\
t_{23} &= a_4 d_{23}, \quad t_{32} = a_4 d_{32}
\end{aligned}
\tag{5}
$$

Сравнивая (4) и (5), получим

$$
\begin{gathered}
a_0 = -p, \quad a_1 = \frac{2\mu V\, (\beta_0'' - \alpha_0'')}{3ab^4 \beta_0'' \alpha_0'}, \qquad a_3 = \frac{2\mu V}{ab^2} \left[\frac{\alpha_0'' + \beta_0''}{b^2 \alpha_0' \beta_0''} - \frac{2\, (\alpha_0 + \beta_0)}{\beta_0' B} \right] \\
a_4 = 2\mu \left(1 + \frac{V}{ab^4 \alpha_0'} \right), \qquad a_5 = \frac{4\mu V}{ab^2} \left(\frac{\beta_0}{\beta_0' B} - \frac{1}{2b^2 \alpha_0'} \right) \\
a_6 = \frac{4\mu V}{ab^2} \left(\frac{\alpha_0}{\beta_0' B} - \frac{1}{2b^2 \alpha_0'} \right), \qquad a_7 = \frac{4b^2 \mu V}{ab^2 B}, \ a_8 = -\frac{4a^2 \mu V}{ab^2 B}
\end{gathered}
\tag{6}
$$

Таким образом постоянные a_k $(k = 0,\ 1,\ 3,\ \ldots, 8)$ в уравнении (1) определяются еще до рассмотрения вращения взвешенных частиц. При сравнении (4) и (5) a_2 надо было бы положить равной 0, но по аналогии с [7] оставим пока величину a_2 неопределенной, так как и в рассматриваемом случае член уравнения (1), содержащий a_2, может быть использован для учета вращательного броуновского движения макромолекул.

В общем случае на частицу, кроме гидродинамических сил, могут действовать силы, обусловленные вращательным броуновским движением и внешними силовыми полями. Ориентация частицы при этом характеризуется функцией распределения угловых положений оси вращения эллипсоидальной частицы F, которая определяется из уравнения [10]

$$
\partial F \,/\, \partial t = Dr \Delta F - \operatorname{div}\, (F\, \Omega) \tag{7}
$$

Здесь t — время, Dr — коэффициент вращательной диффузии частицы, Δ — оператор Лапласа, Ω — угловая скорость частицы.

Уравнение ориентации для эллипсоидальной частицы в пренебрежении моментом инерции относительно оси вращения эллипсоида в системе координат x_i имеет вид

$$
0 = M_1 + M_1^\circ, \quad I\, (\dot{\omega}_2 - \omega_1 \omega_3) = M_2 + M_2^\circ, \quad I\, (\dot{\omega}_3 + \omega_1 \omega_2) = M_3 + M_3^\circ \tag{8}
$$

где I — момент инерции эллипсоида относительно оси, лежащей в его экваториальной плоскости, ω_k $(k = 1,\ 2,\ 3)$ — компоненты угловой скорости эллипсоида, M_k — компоненты момента гидродинамических сил, определенные Джеффри [8], M_k° — компоненты момента сил, обусловленных внешними полями и зависящих от свойств частиц и внешних полей.

Заметим, что уравнения (8) при отсутствии внешних силовых полей совпадают с уравнениями (2) при принятой интерпретации вектора n_i и надлежащим образом выбранных реологических постоянных γ, λ, δ.

В качестве реологических уравнений состояния слабых растворов полимеров, макромолекулы которых могут быть моделированы жестким эллипсоидом вращения, примем выражение для тензора напряжений анизотропной жидкости Эриксена t_{ij} (1), осредненное с помощью функции распределения F, определяемой уравнениями (7) и (8), при реологических постоянных a_k ($k = 0, 1, 3, \ldots, 8$), связанных с параметрами подструктуры соотношениями (6)

$$T_{ij} = \langle t_{ij} \rangle = (a_0 + a_1 d_{km} \langle n_k n_m \rangle) \delta_{ij} + \\ + a_2 \langle n_i n_j \rangle + a_3 d_{km} \langle n_k n_m n_i n_j \rangle + a_4 d_{ij} + \\ + a_5 d_{ik} \langle n_k n_j \rangle + a_6 d_{jk} \langle n_k n_i \rangle + a_7 \langle n_i N_j \rangle + a_8 \langle n_j N_i \rangle \tag{9}$$

Для определения реологической постоянной a_2 рассмотрим частный случай, когда внешние силовые поля отсутствуют, а инерция частиц пренебрежимо мала. Тогда уравнения ориентации имеют вид

$$M_1 = 0, \; M_2 = 0, \; M_3 = 0$$

и совпадают с уравнениями ориентации простой анизотропной жидкости Эриксена [11]

$$N_i = \lambda (d_{ij} n_j - d_{kj} n_k n_j n_i) \tag{10}$$

при принятой интерпретации вектора n_i и $\lambda = (a^2 - b^2)(a^2 + b^2)^{-1}$. Последнее следует из общего выражения $\lambda = (a_6 - a_5)(a_8 - a_7)^{-1}$ [6,12] и соотношений (6).

Подставив (10) в (9), придем в рассматриваемом случае к реологическим уравнениям, полученным в [7] при

$$a_2 = 12 \mu D r \frac{V_1}{ab^2} \frac{a^2 - b^2}{B} \tag{11}$$

Примем за недостающую реологическую постоянную величину a_2, определяемую по формуле (11).

В качестве примера рассмотрим течение Куэтта раствора полимера с жесткими эллипсоидальными макромолекулами при отсутствии внешних силовых полей и пренебрежении вращательным броуновским движением.

Уравнения ориентации имеют вид

$$M_1 = 0, \qquad I(\dot\omega_2 - \omega_1\omega_3) = M_2, \qquad I(\dot\omega_3 + \omega_1\omega_2) = M_3 \tag{12}$$

Подставляя в (12) значения момента инерции и моментов гидродинамических сил, подсчитанное Джеффри [8] для простого сдвигового течения $V_x = 0$, $V_y = kx$, $V_z = 0$, где V_x, V_y, V_z — компоненты скорости в неподвижной декартовой системе координат xyz, $k = \mathrm{const}$, получим для описания ориентации эллипсоидальной частицы уравнения

$$\ddot\theta - \dot\varphi^2 \sin\theta\cos\theta = \gamma\left[\frac{\lambda k}{2}\sin\theta\cos\theta\sin 2\varphi - \dot\theta\right] \tag{13}$$

$$\ddot\varphi \sin\theta + 2\dot\theta\dot\varphi\cos\theta = \gamma\left[\frac{\lambda k}{2}\sin\theta\cos 2\varphi + \left(\frac{k}{2} - \dot\varphi\right)\sin\theta\right]$$

Здесь φ — угол между осью x и проекцией оси вращения эллипсоидальной частицы на плоскость xy, θ — угол между осью z и осью вращения частицы, m — масса частицы

$$\gamma = \frac{80\pi\mu}{3mB}, \qquad \lambda = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}$$

В случае установившегося вращения макромолекул в плоскости сдвига ($\theta = \pi/2$) величину φ, необходимую для определения функции F(7), будем искать в виде асимптотического разложения по степеням малого параметра k/γ.

Пренебрегая членами порядка $(k/\gamma)^2$ и выше, получим

$$\dot\varphi = \frac{k}{2}(1 + \lambda\cos 2\varphi)\left(1 + \frac{\lambda k}{\gamma}\sin 2\varphi\right)$$

Найдем из уравнения (7) функцию распределения

$$F(\varphi) = \frac{q}{\pi}(q^2+1)^{-1}(1+\lambda\cos 2\varphi)^{-1}\left(1+\frac{\lambda k}{\gamma}\sin 2\varphi\right)^{-1} \tag{14}$$

Определим величины $T_{11}-T_{33}$, $T_{22}-T_{33}$, $^1/_2\,(T_{12}+T_{21})$, $^1/_2\,(T_{12}-T_{21})$, осредняя соотношения для T_{ij} (9) с помощью функции распределения (14)

$$\begin{gathered}
T_{11}-T_{33} = a_3\langle\sin\varphi\cos^3\varphi\rangle k + (a_5+a_6+a_7+a_8)\langle\sin\varphi\cos\varphi\rangle k/2 - \\
-(a_7+a_8)\langle\dot\varphi\sin\varphi\cos\varphi\rangle \\
T_{22}-T_{33} = a_3\langle\sin^3\varphi\cos\varphi\rangle k + (a_5+a_6-a_7-a_8)\langle\sin\varphi\cos\varphi\rangle k/2 + \\
+(a_7+a_8)\langle\dot\varphi\sin\varphi\cos\varphi\rangle \\
\frac{T_{12}+T_{21}}{2} = \left[a_3\langle\sin^2\varphi\cos^2\varphi\rangle - \frac{a_7+a_8}{4}\langle\cos 2\varphi\rangle + \frac{a_4+a_5+a_6}{2}\right]k + \frac{a_7+a_8}{2}\langle\dot\varphi\cos 2\varphi\rangle \\
\frac{T_{12}-T_{21}}{2} = \frac{a_7-a_8}{2}\left(\langle\dot\varphi\rangle - \frac{k}{2}\right) + \frac{a_6-a_5}{2}\langle\cos 2\varphi\rangle\frac{k}{2}
\end{gathered} \tag{15}$$

Здесь

$$\begin{gathered}
\langle\sin\varphi\cos^3\varphi\rangle = \frac{kq(q^3-4q^2+q-2)}{4\gamma(q+1)^2(q^2+1)} \\
\langle\sin^3\varphi\cos\varphi\rangle = -\frac{kq(q-1)(q^2+q+2)}{4\gamma(q+1)^2(q^2+1)} \\
\langle\sin\varphi\cos\varphi\rangle = -\frac{kq(q-1)}{\gamma(q+1)(q^2+1)} \\
\langle\sin^2\varphi\cos^2\varphi\rangle = \frac{q}{2(q+1)^2}, \qquad \langle\cos 2\varphi\rangle = -\frac{q-1}{q+1} \\
\langle\dot\varphi\rangle = \frac{kq}{q^2+1}, \qquad \langle\dot\varphi\sin\varphi\cos\varphi\rangle = \langle\dot\varphi\cos 2\varphi\rangle = 0
\end{gathered} \tag{16}$$

Из соотношений (15) и (16) следует, что в рассматриваемом случае тензор напряжений симметричен, эффективная вязкость не зависит от скорости сдвига, разности нормальных напряжений $T_{11}-T_{33}$ и $T_{22}-T_{33}$ отличны от нуля.

Таким образом, слабые растворы полимеров, макромолекулы которых можно моделировать жестким эллипсоидом вращения, при учете инерции макромолекул проявляют неньютоновские свойства, даже если не принимать во внимание броуновское движение макромолекул [7].

Поступила 3 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Allen S. J., DeSilva C. N. A theory of transversly isotropic fluids. J. Fluid Mech., 1966, vol. 24, pt 4.
2. Allen S. J., DeSilva C. N., Kline K. A. Theory of simple deformable directed fluids. Phys. Fluid, 1967, vol. 10, No. 12.
3. Kline K. A., Allen S. J. On continuum theories of suspensions of deformable particles. Z. andew. Math. und Phys., 1968, vol. 19, Fasc. 6.
4. Leslie F. M. Some constitutive equations for anisotropic fluids. Quart. J. Mech. and Appl. Math., 1966, vol. 19, No. 3.
5. Hand G. L. A theory of anisotropic fluids. J. Fluid Mech., 1964, vol. 13, pt. 1.
6. Ericksen J. L., Anisotropic fluid. Arch. Ration. Mech. and Analys., 1960, vol. 4, No. 3.
7. Шмаков Ю. И., Таран Е. Ю. Структурно-континуальный подход в реологии полимерных материалов. Инж.-физ. ж., 1970, т. 18, № 6.
8. Jeffery G. B. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1922, vol. 102, No. 715.
9. Hand G. L. A theory of dilute suspensions. Arch. Ration. Mech. and Analys., 1961, vol. 7, No. 1.
10. Peterlin A. Über die Viskosität von verdünnten Lösungen und Suspensionen in Abhängigkeit von der Teilchenform. Z. Phys., 1938, Bd 111, H. 3/4.
11. Ericksen J. L. Transversely isotropic fluids. Kolloid. Z., 1960, Bd 173, H. 2.
12. Ericksen J. L. Some magnetohydrodynamic effects in liquid crystals. Arch. Ration. Mech. and Analys., 1966, vol. 23, No. 4.