

Є. Ю. Таран, В. А. Каліон, Р. Я. Кондрат

Реологічна модель розведеного розчину недеформівних вільнопротічних ланцюгових макромолекул

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

Отримано реологічні рівняння стану розведених розчинів недеформівних ланцюгових макромолекул у ньютонівському розчиннику. «Перлинне намисто» Сайто використовується як гідродинамічна модель макромолекул. Для виведення визначальних рівнянь напруженого стану в розчинах застосовується структурно-феноменологічний підхід. Поведінка таких розчинів у простій зсувній течії вивчається за допомогою одержаної реологічної моделі.

У даній роботі отримано визначальні рівняння для напруження в розведених розчинах недеформівних ланцюгових макромолекул полімерів з ньютонівськими розчинниками за допомогою структурно-феноменологічного підходу [1]. Макромолекули розчинів, що вивчаються, мають, здавалося б, дві суперечливі якості — вони проникні для розчинника і мають високий ступінь жорсткості. До таких макромолекул відносяться макромолекули целюлози та деяких її похідних — наприклад, тринітроцелюлози та етилцелюлози [2]. Підвищена жорсткість цих макромолекул ґрунтується на специфічних взаємодіях різної природи між ланками їх молекулярних ланцюгів [2].

Для гідродинамічного моделювання таких ланцюгових макромолекул у даній роботі використовується недеформівний “складаний метр” (або “перлинне намисто”) Сайто [3, 4], недеформівне у градієнтних течіях розчину.

Одержані визначальні рівняння для напруження у розчинах використовуються у даній роботі для вивчення їх реологічної поведінки у простій зсувній течії.

Динаміка макромолекул. Зсувна в'язкість розведеного розчину. “Складаний метр” Сайто [3, 4], який використовується для гідродинамічного моделювання недеформівних ланцюгових молекул у даній роботі, складається з $2n + 1$ однакових бусинок, які пронумеровані від $-n$ до n та з'єднані в жорстку систему за допомогою $2n$ векторів зв'язку однакової довжини.

При цьому недеформівні макромолекули характеризуються величинами R , P , Q ($P = Q$) [3]

$$R = \sum_{k=-n}^{+n} \rho_k^2, \quad P = \sum_{k=-n}^{+n} \eta_k^2, \quad Q = \sum_{k=-n}^{+n} \varsigma_k^2,$$

де (ρ, η, ς) — координати k -ї бусинки модельної макромолекули в системі координат $O\rho\eta\varsigma$, яка зв'язана з головними осями інерції макромолекули.

Вибираючи початок лабораторної системи координат $Oxyz$ (рис. 1) у центрі мас такої модельної макромолекули, Сайто [3] показав, що у наближенні Стокса рівняння руху недеформівного намиста у простій зсувній течії розчинника

$$v_x = Ky, \quad v_y = 0, \quad v_z = 0, \quad K = \text{const} \quad (1)$$

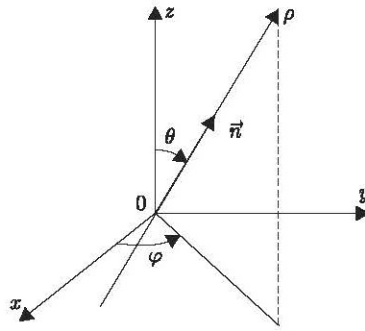


Рис. 1. Лабораторна система координат, початок якої збігається з центром мас модельної макромолекули

без урахування внутрішньомолекулярної гідродинамічної взаємодії та теплового ротаційного руху мають вигляд

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{K}{2} \left(1 + \frac{R-P}{R+P} \cos 2\varphi \right), \quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{K}{4} \frac{R-P}{R+P} \sin 2\varphi \sin 2\theta. \quad (2)$$

У рівняннях (2) φ і θ — азимутальний і широтний кути, які характеризують кутове положення осі Op у системі координат $Oxyz$ (рис. 1); t — час.

Обчислення швидкості дисипації механічної енергії в одиниці об'єму розведеного розчину недеформівних ланцюгових вільнопротічних макромолекул дозволило Сайто [4] отримати вираз для ефективної в'язкості $\mu_a^\perp$ такого розчину в течії (1)

$$\begin{aligned} \mu_a^\perp = & \mu_0 \left(1 + n_0 \frac{\xi P}{2\mu_0} \right) + 3n_0 \xi (R-P) D_r \frac{\langle \sin 2\varphi \sin^2 \theta \rangle}{2K} + \\ & + \frac{1}{4} n_0 \xi \frac{(R-P)^2}{R+P} \langle \sin^2 2\varphi \sin^4 \theta \rangle + n_0 \xi \frac{P(R-P)}{R+P} \langle \sin^2 \theta \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

де D_r — коефіцієнт обертальної броунівської дифузії недеформівного вільнопротічного намиста,

$$D_r = \frac{kT}{\xi(R+P)}; \quad (4)$$

μ_0 — в'язкість розчинника; n_0 — кількість молекул розчиненого полімеру в одиниці об'єму розчину; ξ — стоксівський коефіцієнт поступального тертя у розчиннику бусинок намиста, яке моделює недеформівну макромолекулу; k — стала Больцмана; T — абсолютна температура; кутові дужки $\langle \rangle$ означають осереднення у просторі можливих орієнтацій зважених недеформівних макромолекул.

У роботах [3, 4] враховується вплив обертального броунівського руху на ефективну в'язкість розведеного розчину недеформівних макромолекул, що розглядається.

Осереднення у (3) здійснюється [4] за допомогою функції розподілу $F(\varphi, \theta)$ орієнтацій макромолекул за кутовими положеннями, яка визначається [3] з рівняння обертальної дифузії

$$D_r \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} \right] = \text{div}(\vec{\omega} F), \quad (5)$$

де $\vec{\omega} = \{d\varphi/dt, d\theta/dt\}$ — вектор кутової швидкості макромолекули, координати якої визначаються співвідношеннями (2).

Структурно-феноменологічне моделювання реологічної поведінки розведених розчинів недеформівних ланцюгових макромолекул. Рівняння (2)–(5) та результати роботи [1] свідчать про те, що для виведення загальної математичної моделі реологічної поведінки розведеного розчину макромолекул Сайто такий розчин слід моделювати структурним континуумом з єдиним внутрішнім мікропараметром — одиничним вектором n_i , який характеризує орієнтацію недеформівної макромолекули:

$$n_x = \cos \varphi \sin \theta, \quad n_y = \sin \varphi \sin \theta, \quad n_z = \cos \theta. \quad (6)$$

За методикою структурно-феноменологічного вивчення розчинів полімерів [1] у ньютонівському розчиннику з в'язкістю μ_0 , визначальне рівняння для тензора напруження T_{ij} у градієнтних течіях розведених розчинів недеформівних ланцюгових макромолекул слід шукати у вигляді

$$T_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\mu d_{ij} + \mu_1 \left(\langle n_i n_j \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + \mu_2 d_{km} \langle n_k n_m n_i n_j \rangle + 2\mu_3 (d_{jk} \langle n_k n_i \rangle + d_{ik} \langle n_k n_j \rangle). \quad (7)$$

Структурно-феноменологічне рівняння, яке визначає обертальний рух зважених недеформівних макромолекул Сайто під дією гідродинамічних сил потоку, повинно мати вигляд [1]

$$\frac{dv_i}{dt} = \omega_{ik} n_k + \Lambda (d_{ik} n_k - d_{km} n_k n_m n_i). \quad (8)$$

У рівняннях (7), (8) p — тиск у ньютонівському розчиннику; d_{ij} — тензор швидкостей деформації, $d_{ij} = 1/2(v_{i,j} + v_{j,i})$, де $v_{i,j}$ — тензор градієнта швидкості, кома в індексах означає диференціювання у напрямку координатної осі, яка позначена індексом, що йде за комою; ω_{ik} — тензор вихору швидкості, $\omega_{ik} = (1/2)(v_{i,k} - v_{k,i})$; δ_{ij} — символ Кронекера; μ , μ_1 , μ_2 , μ_3 , Λ — феноменологічні сталі, які потребують визначення.

Кутові дужки $\langle \rangle$ у (7) означають осереднення у просторі орієнтацій вектора n_i за допомогою функції розподілу F , яка є розв'язком рівняння [1]

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n_i} \left(F \frac{\partial n_i}{\partial t} \right) = D_r \left(\Delta F - 2n_k \frac{\partial F}{\partial n_k} + n_k n_m \frac{\partial^2 F}{\partial n_k \partial n_m} \right). \quad (9)$$

У (9) D_r — коефіцієнт обертальної броунівської дифузії недеформівної макромолекули Сайто, визначений співвідношенням (4); Δ — оператор Лапласа.

При структурно-феноменологічному вивченні розведеного розчину недеформівних макромолекул, який розглядається, феноменологічні сталі μ , μ_1 , μ_2 , μ_3 , Λ визначальних рівнянь (7), (8) знаходяться за допомогою результатів структурної (мікромасштабної) теорії. Так, порівняння рівнянь, які отримуються із (8) для течії (1) з урахуванням (6),

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{K}{2} (1 + \Lambda \cos 2\varphi), \quad \frac{d\theta}{dt} = K \Lambda \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \cos \varphi$$

з рівняннями руху (2), одержаними Сайто [3], дозволяє отримати сталу Λ :

$$\Lambda = \frac{R - P}{R + P}. \quad (10)$$

При цьому рівняння динаміки недеформівної ланцюгової макромолекули Сайто (8) у довільній градієнтній течії без врахування теплового ротаційного руху набуває вигляду

$$\frac{dn_i}{dt} = \omega_{ik}n_k + \frac{R - P}{R + P}(d_{ik}n_k - d_{km}n_kn_mn_i). \quad (11)$$

Феноменологічні сталі μ , μ_1 , μ_2 , μ_3 реологічного рівняння (7) знаходяться з порівняння зсувної в'язкості, яка отримується за допомогою (7) для течії (1)

$$\mu_a^\perp = \frac{T_{xy}}{K} = \mu + \mu_1 \frac{\langle \sin 2\varphi \sin^2 \theta \rangle}{2K} + \mu_2 \frac{\langle \sin^2 2\varphi \sin^4 \theta \rangle}{4} + \mu_3 \langle \sin^2 \theta \rangle,$$

з виразом (3) для ефективної зсувної в'язкості розведеного розчину недеформівних ланцюгових макромолекул Сайто, який знайдено в рамках структурного підходу [4]. При цьому

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 \left(1 + n_0 \frac{\xi P}{2\mu_0} \right), & \mu_1 &= 3n_0 \xi (R - P) D_r, \\ \mu_2 &= n_0 \xi \frac{(R - P)^2}{R + P}, & \mu_3 &= n_0 \xi \frac{P(R - P)}{2(R + P)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Підстановка (12) у (7) дозволяє записати остаточний вигляд тензора напружень у розведеному розчині недеформівних ланцюгових макромолекул Сайто у ньютонівській рідині

$$\begin{aligned} T_{ij} &= -p\delta_{ij} + 2\mu_0 \left(1 + n_0 \frac{\xi P}{2\mu_0} \right) d_{ij} + 3n_0 \xi (R - P) D_r \left(\langle n_i n_j \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + \\ &+ n_0 \xi \frac{(R - P)^2}{R + P} d_{km} \langle n_k n_m n_i n_j \rangle + n_0 \xi \frac{P(R - P)}{2(R + P)} (d_{ik} \langle n_k n_j \rangle + d_{jk} \langle n_k n_i \rangle). \end{aligned} \quad (13)$$

Осереднення у (13) здійснюється за допомогою функції розподілу орієнтацій макромолекул за кутовими положеннями, яка визначається згідно з (9), (11) як розв'язок рівняння

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n_i} \left\{ \left[\omega_{ik}n_k + \frac{R - P}{R + P} (d_{ik}n_k - d_{km}n_kn_mn_i) \right] F \right\} = \\ = D_r \left(\Delta F - 2n_k \frac{\partial F}{\partial n_k} + n_k n_m \frac{\partial^2 F}{\partial n_k \partial n_m} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Реологічна поведінка розчину. Реологічне рівняння стану (13) дозволяє досліджувати реологічну поведінку розведених розчинів недеформівних ланцюгових макромолекул Сайто в довільних градієнтних течіях. У даному розділі це рівняння використовується для вивчення простої зсувної течії (1) такого розчину. Функція розподілу орієнтацій макромолекул за кутовими положеннями $F(\varphi, \theta)$ у простій зсувній течії (1), яка необхідна при

визначенні осереднюваних величин у (13), задовольняє рівняння (5), яке є частинним випадком рівняння (14) для течії (1). Підстановка компонентів вектора кутової швидкості $\vec{\omega} = \{d\varphi/dt, d\theta/dt\}$, які визначаються рівняннями (2), у (5) перетворює його на рівняння

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) = \alpha \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{R-P}{R+P} \cos 2\varphi \right) \frac{\partial F}{\partial \varphi} + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \frac{R-P}{R+P} \sin 2\theta \sin 2\varphi \sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} - \frac{1}{2} \frac{R-P}{R+P} \sin 2\varphi (3 \sin^3 \theta - 2 \sin \theta + 2) F \right], \quad (15)$$

де $\alpha = K/D_r$.

Розв'язок рівняння (15) знаходиться у вигляді подвійного ряду

$$F(\varphi, \theta) = \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{R-P}{R+P} \right)^j \left[\frac{1}{2} \sum_{n=0}^j a_{n0,j} P_{2n}(\cos \theta) + \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^j \sum_{m=1}^n (a_{nm,j} \cos 2m\varphi + b_{nm,j} \sin 2m\varphi) P_{2n}^{2m}(\cos \theta) \right], \quad (16)$$

де $P_{2n}(\cos \theta)$ — многочлени Лежандра; $P_{2n}^{2m}(\cos \theta)$ — приєднані функції Лежандра. Для коефіцієнтів $a_{n0,j}$, $a_{nm,j}$, $b_{nm,j}$ отримано [5] рекурентні співвідношення, які дозволяють визначити функцію розподілу F з довільним ступенем точності.

Мікрохарактеристики R , P , ξ модельної макромолекули Сайто в роботі виражаються через параметри a і p_0 , які характеризують геометрію еліпсоїда обертання, гідродинамічно еквівалентного молекулярному намисту. Для цього використовуються рівності

$$\frac{R-P}{R+P} = \frac{p_0^2 - 1}{p_0^2 + 1}, \quad (17)$$

$$W_{\text{mol}} = W_e. \quad (18)$$

Рівність (17) одержується з (6) з урахуванням (7). Рівність (18) випливає з припущення, що коефіцієнт обертального тертя W_{mol} недеформівної макромолекули Сайто [3] дорівнює коефіцієнту обертального тертя W_e еквівалентного еліпсоїда у ньютонівському розчиннику з в'язкістю μ_0 [2].

Виконуючи осереднення у співвідношеннях, які визначають компоненти напруження T_{xy} , T_{xx} , T_{yy} , T_{zz} у простій зсувній течії (1) розчину, з використанням трьох перших членів розвинення (16) для функції розподілу $F(\varphi, \theta)$ отримаємо залежності приведенного інкременту ефективної зсувної в'язкості $\mu_a^\perp \equiv T_{xy}/K$ розчину та різниць нормальних напружень $\sigma_1 \equiv T_{yy} - T_{zz}$ і $\sigma_2 \equiv T_{xx} - T_{zz}$ у ньому від α (рис. 2, 3). Тут $\mu_a^\perp(0) = \mu_a^\perp|_{\alpha=0}$; ϕ — об'ємна концентрація макромолекул у розчині.

Таким чином, застосування структурно-феноменологічного методу дозволило отримати у даній роботі реологічну модель розведених розчинів недеформівних ланцюгових макромолекул з ньютонівськими розчинниками. Визначальні рівняння побудованої моделі використовуються для дослідження реологічної поведінки таких розчинів у простій зсувній течії.

Проведені розрахунки свідчать, що розведені розчини, які вивчаються у роботі, виявляють псевдопластичну залежність ефективної в'язкості $\mu_a^\perp$ розчину від швидкості зсуву K

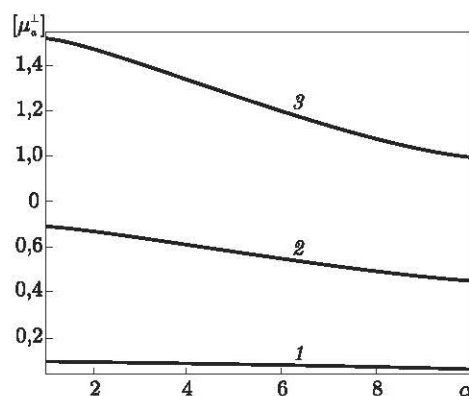


Рис. 2. Залежність $[\mu_a^\perp]$ розведеного розчину у ньютонівському розчиннику недеформівних ланцюгових макромолекул від $\alpha = K/D_r$. Криві 1, 2, 3 відповідають значенням $p_0 = 2, 4, 6$

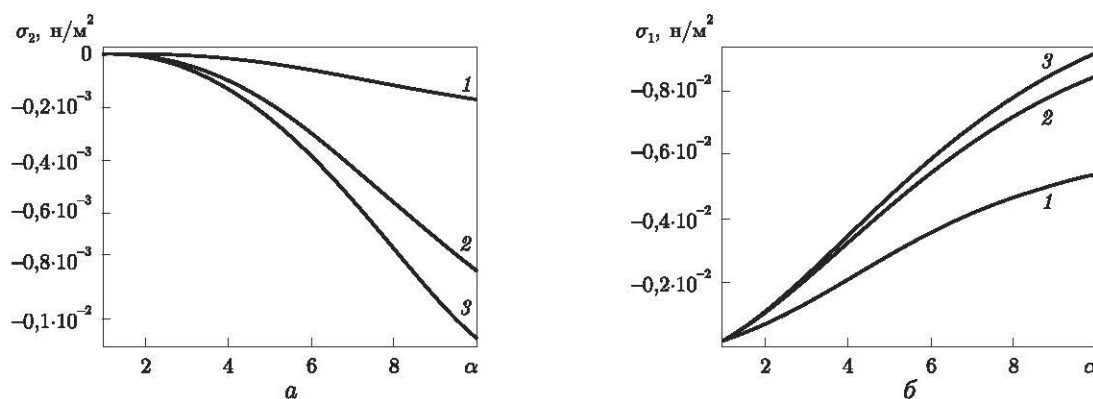


Рис. 3. Залежності σ_1 і σ_2 в розведеному розчині ($\phi = 0,01$) при абсолютній температурі $T = 293K$ недеформівних ланцюгових макромолекул з ефективним радіусом $r = 10^{-7}$ м від $\alpha = K/D_r$. Криві 1, 2, 3 відповідають значенням $p_0 = 2, 4, 6$

(рис. 2) — вона зменшується зі збільшенням K . Обчислення показують також, що розведені розчини недеформівних ланцюгових макромолекул виявляють ефект Вайссенберга, про що свідчить наявність ненульових різниць нормальних напружень σ_1 і σ_2 (рис. 3). Для розчинів, що розглядаються у роботі, цей ефект є результатом сумісної дії на зважені макромолекули як гідродинамічних сил, так і броунівського руху. Числові значення для $[\mu_a^\perp]$, σ_1 і σ_2 отримані вперше.

1. Таран Е. Ю. Структурно-феноменологическая реология разбавленных суспензий: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.02.05. — Харьков, 1994. — 346 с.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. — Москва: Наука, 1964. — 720 с.
3. Saito N. Viscosity of high polymer solutions. II. Rigid skein model // J. Phys. Soc. Japan. — 1949. — 4. — P. 85–88.
4. Saito N. The effect of the Brownian motion on the viscosity of solutions of macromolecules. II. Rigid chain molecules // Ibid. — 1951. — 6, No 2. — P. 302–314.
5. Peterlin A. Über die Viskosität von verdünnten Lösungen und Suspensionen in Abhängigkeit von Teilchenform // Z. Physik. — 1938. — 111. — P. 232–244.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 03.06.2013

Е. Ю. Таран, В. А. Калион, Р. Я. Кондрат

Реологическая модель разбавленного раствора недеформируемых свободнопротекаемых цепных макромолекул

Получены реологические уравнения состояния разбавленных растворов недеформируемых цепных макромолекул в ньютоновском растворителе. В качестве гидродинамической модели макромолекул используется “жемчужное ожерелье” Сайто. Для получения определяющих уравнений напряженного состояния в растворах применяется структурно-континуальный подход. Поведение таких растворов в простом сдвиговом течении изучается при помощи полученной реологической модели.

E. Yu. Taran, V. A. Kalion, R. Ya. Kondrat

A rheological model of dilute suspension of undeformable free-drained chain macromolecules

A the rheological equations of state of the dilute solutions of undeformable chain macromolecules in a Newtonian solvent are obtained. The Saito pearl necklace is used as a hydrodynamical model of macromolecules. The structure-phenomenological approach is used to obtain the constitutive equations of a stressed state in solutions. The behavior of such solutions in a simple shearing flow is studied by the derived rheological model.