

УДК 678.01:53:678.742

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРОВ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА ЧЕРЕЗ
КОРОТКИЕ КАПИЛЛЯРЫ**

Л. Л. Сульженко, Е. В. Кувшинский

Течение растворов и расплавов полимеров — сложное гидродинамическое явление. Наиболее изучены закономерности стационарного простого сдвигового течения. В этом случае реологический закон имеет вид

$$\frac{\sigma_{12}}{G} = f\left(\tau \frac{\partial v_1}{\partial x_2}\right), \quad (1)$$

где σ_{12} — напряжение сдвига в слое с поперечным градиентом скорости $\partial v_1 / \partial x_2$, G и τ — материальные константы среды с размерностью напряжения и времени. Как показывает опыт, вязкость полимерных жидкостей в стационарном простом сдвиговом течении

$$\eta_{1212} = \frac{\sigma_{12}}{\partial v_1 / \partial x_2} = G \cdot F\left(\tau \frac{\partial v_1}{\partial x_2}\right) \quad (2)$$

с ростом $\partial v_1 / \partial x_2$ всегда убывает. Однако изучение истечения умеренно концентрированных растворов полимеров через короткие цилиндрические и конические патрубки разных размеров показало, что при достижении определенного объемного расхода Q кажущаяся вязкость η_k , рассчитанная по формуле

$$\eta_k(q) = C \frac{\Delta p}{q}, \quad (3)$$

начинает возрастать при увеличении скорости течения [1]. Здесь: Δp — общий перепад давления в вискозиметре, $q = 32Q / \pi D^3$ — приведенный расход (для ньютоновской жидкости — градиент скорости на стенке капилляра диаметром D), C — постоянная вискозиметра, полученная градуировкой его ньютоновской жидкостью известной вязкости. Зависимость (3) оказывается разной для капилляров, отличающихся по форме (например, с различным отношением L/D , где L — длина капилляра). Легко установить, что рост η_k обязан существованию неразвившегося течения у концов капилляра, т. е. на участках, где непрерывно меняется профиль скоростей. Ясно, что реологический закон, описывающий как развившееся, так и не-развившееся течение, должен иметь более сложный вид, чем соотношение (1). Ранее было показано [1], что зависимости $\eta_k = f(q)$ одинаковы для подобных капилляров (с одним и тем же L/D). Это означает, что за-

кон истечения полимерных сред может быть записан в следующем безразмерном виде

$$\frac{\Delta p}{G} = f\left(\tau_1 q, \tau_2 q, \dots, N, n, \dots, \beta_1 \frac{L}{D}, \beta_2 \frac{L}{D}, \dots\right), \quad (4)$$

где G, τ_1, τ_2, \dots — размерные константы среды, $N, n, \beta_1, \beta_2, \dots$ — безразмерные характеристики среды (параметры β_1, β_2, \dots связаны с формой капилляра).

С целью определения вида реологического соотношения (4) и входящих в него констант нами были изучены закономерности протекания растворов полимеров через короткие цилиндрические капилляры, отличающиеся отношением L/D .

Исследовали при 25° 4 и 8%-ные (вес.%) растворы полизобутилена (ПИБ) в трансформаторном масле (ТМ) ($\eta = 0,16 \text{ пуз}$ при 25°). Средний вискозиметрический молекулярный вес ПИБ — $6,7 \cdot 10^6$. Приготовление растворов описано в работе [2]. Был использован вискозиметр постоянного давления со сменными капиллярами (см. ниже табл. 1). Выходные концы капилляров были погружены в раствор. Числа Рейнольдса были малы и истечение проходило без образования выходной струи. Это позволило не вводить поправки на кинетическую энергию [3].

№ капилляра	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Диаметр капилляра $D, \text{ см}$	0,113	0,1015	0,1035	0,114	0,0512	0,1125	0,1125	0,106	0,112
Длина капилляра $L, \text{ см}$	0,0425	0,096	0,196	0,303	0,192	0,472	0,917	1,235	1,638
L/D	0,376	0,945	1,89	2,66	3,75	4,2	8,15	11,65	14,6

Если, следуя (3), строить зависимости $\eta_k - q$, то о реологических особенностях изученных систем можно судить лишь качественно. Впрочем,

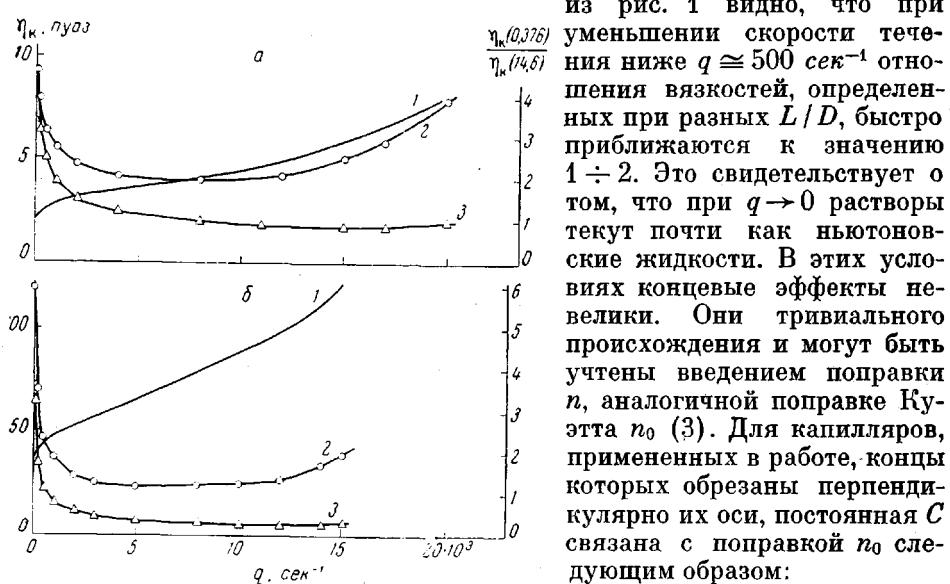


Рис. 1. Зависимость кажущейся вязкости (η_k) от приведенного расхода (q) для 4% (а) и 8%-ных (б) растворов ПИБ в ТМ. а: 1 — $\eta_k (0,376) / \eta_{k0} (14,6)$; 2 — $\eta_k (L/D = 0,376)$; 3 — $\eta_k (L/D = 14,6)$; б: 1 — $\eta_k (0,376) / \eta_{k0} (11,65)$; 2 — $\eta_k (L/D = 0,376)$; 3 — $\eta_k (L/D = 11,65)$

тельной величины возникают лишь при повышенных расходах. Чем длиннее капилляр, тем меньше удельный вклад концевых эффектов. Если при $L/D = 11,65$ и $14,6 \eta_k$ только уменьшается, то при $L/D = 0,376 \eta_k$ уже растет в диапазоне расходов $q = 5 \cdot 10^3 - 20 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$. Величину добавочного перепада давления ($\Delta p_{\text{кон}}$), связанного с концевыми эффектами, мож-

$$C = \frac{1}{4(L/D + n_0/2)} \quad (5)$$

При $q > 500 \text{ сек}^{-1}$ величины η_k для разных капилляров отличаются в 2—6 раз. Это свидетельствует о том, что концевые эффекты значи-

но определить непосредственно, если анализировать зависимости $\Delta p = f(L/D)$, для различных q . Из рис. 2 видно, что при малых расходах (для 4%-го раствора $q \leq 500 \text{ сек}^{-1}$, а для 8%-го — $q \leq 200 \text{ сек}^{-1}$) перепад давления линейно нарастает с увеличением длины капилляра, и концевые поправки незначительны. С ростом q начальные участки зависимостей резко меняются. У входного отверстия возникает значительный перепад давления $\Delta p_0 = (\Delta p)_{L/D \rightarrow 0}$. Градиент давления оказывается несопоставимо большим на начальных участках капилляров, примыкающих к входу, т. е., очевидно, там, где формируется профиль скоростей. Градиент давления стабилизируется при достижении $L/D \approx 4-5$. Тогда $\Delta p_{\text{кон}}$ достигает своего верхнего предела $\Delta p_\infty \approx 2\Delta p_0$, а перепад давления начинает расти пропорционально L/D . Закономерности одинаковы у капилляров разных абсолютных размеров, но имеющих одну и ту же форму (реологическое подобие). Действительно, точки, отвечающие капилляру 5 ($L/D = 3,75$), у ко-

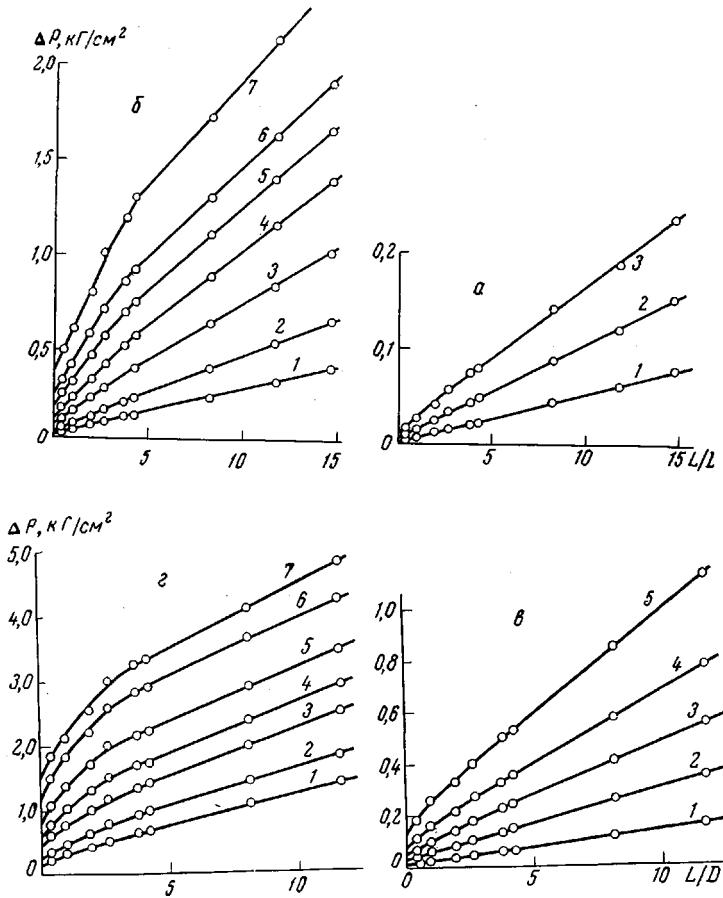


Рис. 2. Зависимость перепада давления (Δp) от относительной длины капилляра (L/D) для 4-(*a*, *b*) и 8%-ных (*c*, *d*) растворов ПИБ в ТМ при q , равном: 1 — 200, 2 — 500, 3 — 10^{-3} сек^{-1} ; 6: 1 — $2 \cdot 10^3$, 2 — $4 \cdot 10^3$, 3 — $8 \cdot 10^3$, 4 — $12 \cdot 10^3$, 5 — $15 \cdot 10^3$, 6 — $17 \cdot 10^3$, 7 — $2 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$; *c*: 1 — 50, 2 — 200, 3 — 500, 4 — 10^3 , 5 — $2 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$; *d*: 1 — $3 \cdot 10^3$, 2 — $5 \cdot 10^3$, 3 — $8 \cdot 10^3$, 4 — 10^4 , 5 — $12 \cdot 10^3$, 6 — $14 \cdot 10^3$, 7 — $15 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$

торого диаметр вдвое меньше диаметров остальных капилляров, ложатся на общие кривые (рис. 2).

С постепенным формированием профиля скоростей в капилляре связано изменение величины высокоэластических деформаций растворов и их распределения по сечению. Об этом можно судить по изменению диаметра струи раствора, свободно вытекающей из капилляра. Для проведения из-

мерений вискозиметр поднимали над уровнем раствора и с помощью микроскопа определяли d — диаметр струи в месте ее максимального утолщения*.

На рис. 3 приведены зависимости $d/D = f(L/D)_q$ для 8%-го раствора ПИБ. Увеличение поперечных размеров струи вызвано ее продольным упругим сокращением. Оно максимально при $L/D \rightarrow 0$. Значит, раствор втекает в капилляр будучи растянутым. В процессе течения по капилляру растяжение несколько ослабевает. При $q \leq 500 \text{ сек}^{-1}$ уменьшение деформации происходит в основном на начальном участке капилляра, соответствующем $L/D = 0-2,5$. При $q > 500 \text{ сек}^{-1}$ зона неразвившегося течения проникает в капилляр более глубоко. Однако на кривых можно выделить участок резкого спада деформаций длиной $L/D = 2,5-4$, близкий по величине к участку (определенному по кривым $\Delta p = f(L/D)_q$), на котором стабилизируется градиент давления.

Существование столь длинного участка неразвившегося течения нельзя понять в рамках гидродинамики инерциальных вязких неэластических сред. Если реологическое поведение жидкости в развивающемся и неразвивающемся течении можно описать уравнением Остwaldа-де-Вила

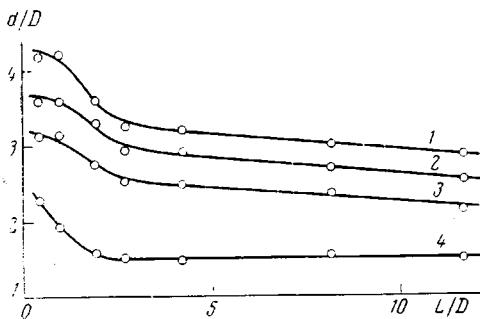


Рис. 3. Зависимость степени утолщения (d/D) вытекающей струи 8%-го раствора ПИБ в ТМ от относительной длины капилляра (L/D): 1 — $32Q/\pi D^3 = 1,5 \cdot 10^4$; 2 — $1 \cdot 10^4$; 3 — $5 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ и 4 — $5 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$

являющегося частным случаем соотношения (1), то относительная длина участка x/D **, где формируется профиль скоростей развивающегося течения, определяется по формуле [5]

$$\sigma_{12} = G \left(\tau \frac{\partial v_1}{\partial x_2} \right)^N, \quad (6)$$

где N — константа; $f(N)$ — функция, табулированная в [5]; R_e' — обобщенное число Рейнольдса:

$$R_e' = \frac{q^{2-N} D^2 \rho}{8G\tau^N \left(\frac{3N+1}{4N} \right)^N}, \quad (8)$$

ρ — плотность жидкости.

Построение зависимостей $\sigma_{12} = f(\partial v_1 / \partial x_2)$ для развивающегося течения растворов ПИБ показало, что при $q > 200 \text{ сек}^{-1}$ уравнение (6) более или

* Отношение d/D для маловязких растворов полимеров при достаточно больших скоростях течения может незначительно отличаться от аналогичной величины для ньютоновских жидкостей. Это происходит потому, что в таких условиях плотность энергии высокоэластического деформирования много меньше плотности кинетической энергии [4].

** За длину x принимается расстояние, отмеряемое вдоль оси капилляра от входного сечения до того места, где отличие максимальной скорости от таковой для развивающегося течения становится меньше 10%.

менее оправдывается. При обработке экспериментальных данных использовали известные соотношения:

$$\sigma_{12} = \frac{\Delta p_p \cdot D}{4\Delta L_p} \quad (9)$$

$$\partial v_1 / \partial x_2 = q \left(\frac{3N + 1}{4N} \right) \quad (10)$$

$$N = \frac{d \lg \sigma_{12}}{d \lg q}, \quad (11)$$

где ΔL_p и Δp_p — длина участка развившегося течения и перепад давления на нем соответственно. Для 8%-го раствора $N = 0,45$ и $G\tau^N = 5,57 \cdot 10^{-4}$ кГ·сек^N/см²; у 4%-го раствора $N = 0,65$ и $G\tau^N = 0,41 \cdot 10^{-4}$ кГ·сек^N/см². Из формулы (7) для 8-го раствора при $q = 10^3$ сек⁻¹, $R_e' = 0,073$ и $f(N) = 0,013$ получаем $x/D \cong 10^{-3}$, т. е. величину, в 2000 раз меньшую экспериментальной. Отсюда ясно, что для описания течения растворов полимеров на начальном участке капилляра недостаточно одного реологического соотношения (6) и нельзя считать инерцию тем фактором, который препятствует установлению развившегося течения. Можно думать, что таким фактором является высокоэластичность растворов.

Зависимость общего перепада давления от приведенного расхода может быть представлена следующим эмпирическим соотношением *

$$\begin{aligned} \Delta p &= \Delta p_p + \Delta p_{\text{кон}} = 4\sigma_{12} \left(\frac{L}{D} + \frac{\Delta p_{\text{кон}}}{4\sigma_{12}} \right) = \\ &= 4kq^N \left\{ \frac{L}{D} + \frac{n}{2} [1 + e^{-\left(\frac{\beta}{L/D} + \frac{1}{\sqrt{\tau_2 q}}\right)}] e^{\tau_2 q} \right\}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $k = G\tau_1^N \left(\frac{3N + 1}{4N} \right)^N$; N, n, β — безразмерные константы; $G, \tau_1, \tau_2, \tau_3$ — размерные константы.

Первый член (Δp_p) — перепад давления в капилляре, в котором течение является развившимся по всей его длине. Второй ($\Delta p_{\text{кон}}$) — дополнительный перепад давления, связанный с неразвившимся течением. Величины констант, входящих в (12), указаны в таблице.

Константы растворов ПИБ в ТМ

Концентрация растворов, %	$k \cdot 10^{-4}$, кГ·сек ^N /см ²	N	n	β	$\tau_2 \cdot 10^3$, сек	$\tau_3 \cdot 10^4$, сек
4	0,445	0,65	1,21	0,96	1,06	0,84
8	6,27	0,45	2,36	0,49	2,28	1,21

Константы G и τ_1 нельзя определить порознь в опытах истечения. Можно вычислить лишь произведение $G\tau_1^N$. $\Delta p_{\text{кон}}$, в свою очередь, распадается на два слагаемых, характеризующих перепады давления перед входом в капилляр (Δp_0) и на его начальном участке ($\Delta p_\infty - \Delta p_0$). При малых скоростях течения $\Delta p_{\text{кон}}$ может быть учтен путем увеличения относительной

* При малых q формула (12) принимает вид $\Delta p = 4kq^N(L/D + \frac{n}{2})$. Для 4- и 8%-ных растворов малыми были $q < 50$ сек⁻¹, а для умеренно концентрированных растворов, изученных в работе [2], $q < 4000$ сек⁻¹.

длины капилляра на $n/2$. Для 4%-го раствора константа n близка к правке Күэтта $n_0 = 1,146$ [3].

Как следует из (12), изменение градиента давления по длине капилляра при больших значениях L/D незначительно и, следовательно, его трудно зафиксировать экспериментально. Возможно поэтому Филиппов [6], изучавший течение 3%-го раствора ПИБ в капиллярах с $\frac{L}{D} = 10-55$ в интервале $q = 5 \cdot 10^4 - 10^6 \text{ см}^{-1}$, не наблюдал изменения градиента давления по длине капилляра. Аналогичные результаты получены Бэгли [7] на расплавах полиэтилена. Они дали основание Филиппову и Гаскинсу [8], а вслед за ними и другим исследователям считать, что весь перепад давления, связанный с концевыми эффектами, сосредоточен только перед входом в капилляр. Как видно из приведенных в настоящей работе данных, это не всегда так.

Кажущаяся вязкость в соответствии с (3), (5) и (12) может быть представлена в виде

$$\eta_k = \frac{k}{q^{1-N} \left(\frac{L}{D} + \frac{n_0}{2} \right)} \left\{ \frac{L}{D} + \frac{n}{2} \left[1 + e^{-\left(\frac{\beta}{L/D} + \frac{1}{\sqrt{\tau_{eq}}} \right)} \right] e^{\tau_{eq}} \right\} \quad (13)$$

Формула (13) позволяет объяснить аномальное изменение η_k с ростом q , наблюдавшееся при истечении растворов ПИБ разных концентраций как в настоящей работе, так и ранее [2]. Проанализируем изменение η_k для коротких капилляров ($L/D \rightarrow 0$). В этом случае зависимость $\eta_k = f(q)$ имеет минимум при $q_{\min} = \frac{1-N}{\tau_3}$. С увеличением L/D роль

второго слагаемого в фигурных скобках уменьшается. Положение минимума η_k смещается в сторону более высоких q (рис. 1).

О причинах изменения кажущейся вязкости с ростом расхода при истечении растворов полимеров через короткие капилляры можно высказать следующие предположения.

Втекание растворов в капилляр связано с возникновением продольных градиентов скорости ($\partial v_1 / \partial x_1$) на участках неразвившегося течения. Рост напряжений сдвига происходит медленнее, чем нарастание поперечных градиентов скорости (6), т. е. сдвиговая вязкость η_{1212} снижается. Закономерности продольного течения изучены недостаточно. Попытки экспериментального определения связи нормального напряжения σ_{11} , совпадающего с направлением потока, и $\partial v_1 / \partial x_1$ были сделаны в [9-11]. Основываясь на результатах этих работ, пусть не вполне безупречных, и учитывая итоги теоретического рассмотрения [1, 12, 13], можно ожидать, что в случае продольного течения рост σ_{11} будет опережать увеличение $\partial v_1 / \partial x_1$. При истечении из коротких капилляров при малых расходах перепад давления Δp отражает диссиацию энергии, связанную только со сдвиговым течением. При больших расходах существен вклад, вносимый продольным течением, имеющим место при втекании растворов в капилляр. Падение давления растет быстрее, чем увеличивается расход. Соответственно этому растет и кажущаяся вязкость.

Выходы

1. При истечении вязкоэластических сред — концентрированных растворов полизобутилена в капиллярах относительная длина участков, где формируется профиль скоростей, достигает $x/D \cong 4-5$, т. е. на три порядка выше аналогичных величин для чисто вязких жидкостей.

2. Наблюдаемый рост кажущейся вязкости при увеличении расхода особенно значителен для коротких капилляров ($L/D \cong 1-10$).

3. Аномально высокие концевые перепады давления, видимо, связаны с диссипацией энергии в областях с продольным течением на входе в капилляр.

4. Описание закономерностей истечения требует введения дополнительных реологических констант: двух с размерностью времени и двух безразмерных.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластических масс

Поступила в редакцию
8 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кувшинский. Диссертация, 1950.
2. Л. Л. Сульженко, Е. В. Кувшинский. Высокомолек. соед., А9, 820, 1967.
3. Г. Барр. Вискозиметрия. ГОНТИ, 1938.
4. S. Middleman, J. Gavis. Phys. Fluids, 4, 355, 1961.
5. D. C. Bogue, Industr. and Engng Chem., 51, 874, 1959.
6. W. Philippoff, Industr. and Engng Chem., 51, 883, 1959.
7. E. B. Bagley, J. Appl. Phys., 28, 624, 1957.
8. W. Philippoff, F. H. Gaskins. Trans. Soc. Rheol., 2, 263, 1958.
9. H. Nitschmann, J. Schrade, Helv. chim. acta, 31, 297, 1948.
10. A. Ziabicki, K. Kedzierska, Kolloid-Z., 171, 51, 111, 1960.
11. A. Ziabicki, Kolloid-Z., 175, 14, 1961.
12. R. Taxegman-Krozer, A. Ziabicki, J. Polymer Sci., A1, 491, 507, 1963.
13. С. Я. Френкель, С. А. Агранова, В. Г. Баранов, Ю. Н. Панов, Т. И. Самсонова, В. Г. Алдошин, Л. Н. Корявина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965 г., секция IV-6.

FLOW OF CONCENTRATED POLYISOBUTYLENE SOLUTIONS THROUGH SHORT CAPILLARS

L. L. Sul'zhenko, E. V. Kuvshinskii

Summary

Flow of 4 and 8% solutions of polyisobutylene ($\bar{M}_v = 6.7 \cdot 10^5$) in transformer oil through short capillaries has been studied in the range of the rate gradients 50 — 20 000 sec⁻¹. For the capillaries of different length pressure drops have been measured. The length of the capillary where the profile of the rates in the solution is formed is by three orders higher than in the Newtonian liquids. The slowness of the profile formation is due to viscoelasticity of the solutions. In order to describe the anomalous variation of the apparent viscosity with the flow rate, four additional constants have to be included into the rheological formula.