

УДК 541.64:532(77+5)

**К ВОПРОСУ О ТОЧНОМ РАСЧЕТЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ И СУСПЕНЗИЯХ**

Будтов В. П., Коган С. И., Яновская Н. К.

В работе решено уравнение Навье – Стокса осесимметричного медленного движения цепочки сфер. Получены корреляционные соотношения между коэффициентом поступательного трения и числом сфер и расстоянием между ними.

Хорошо известно, что вопросы, связанные с движениями макромолекул в концентрированных растворах или частиц в концентрированных суспензиях, представляют значительный интерес для практики. Действительно, вязкость и диффузия в растворах полимеров в значительной степени определяют условия переработки, а следовательно, и свойства полимерных изделий, существенно сказываются на процессах химической технологии, определяют поведение и применение суспензий и эмульсий [1–4]. Однако в теоретическом плане ситуация не очень благоприятная, так как практически не имеется строгих решений уравнений Навье – Стокса для систем с большим числом частиц для поступательного и вращательного видов движений.

При рассмотрении медленного поступательного движения сферической частицы для коэффициента трения f было получено (закон Стокса)

$$f = 6\pi\eta a, \quad (1)$$

где η – вязкость непрерывной бесконечной среды (растворитель), a – радиус частицы. При этом предполагается, что размер частицы значительно больше, чем характерный размер молекул растворителя *.

Ситуация значительно усложняется, когда рассматривается концентрированный раствор, т. е. наличие нескольких частиц. Хорошо известно (см., например, [6]), что движение частицы в жидкости вызывает появление поля скоростей жидкости, которое действует на частицы, окружающие выбранную, и приводит к изменению скорости их движения. Такие взаимодействия между движущимися (или покоящимися и движущимися) частицами, находящимися в вязкой среде, называются гидродинамическими. Гидродинамические взаимодействия между частицами или элементами частиц (макромолекул) существенным образом определяют гидродинамические свойства как самих макромолекул, так и их концентрированных растворов (седиментация, диффузия, вязкость)**. Поскольку возмущение скорости от одиночной частицы убывает как r^{-1} (r – радиус-вектор), то интегрирование по всему пространству решения Стокса приводит к расходящимся интегралам. Уже Д. Бюргерс предположил [7], что наличие большого числа частиц приводит к экранированию одних частиц другими, т. е. гидродинамическое взаимодействие от выделенной частицы распространяется только на ограниченное расстояние. Подобная ячеичная модель для поступательного движения была рассмотрена в работах [8–11] при нескольких различных условиях. С помощью полученных соотношений можно описать [8, 12] концентрационную зависимость коэффициента поступательного трения, подбирая по экспериментальным данным некоторые параметры этой модели. Однако без знания этих параметров предсказать зависимость f от концентрации невозможно.

* При соизмеримости размеров растворенной молекулы и молекул растворителя имеют место отклонения от этого закона (см., например, работу [5]).

** Отсутствие гидродинамических взаимодействий равносильно случаю, когда среда, находящаяся между частицами, обладает вязкостью, равной нулю.

В области меньших концентраций можно избежать введения подгоночных параметров. Рассматривая облако седиментирующих частиц, составляющих кубическую решетку, Д. Бюргерс [7] получил

$$f(\varphi)/f(0) = 1 + 2,6 \frac{a}{d} + \dots = 1 + 1,6\varphi^{1/3} + \dots, \quad (2)$$

где d – расстояние между частицами. Объемная концентрация φ равна $4\pi a^3/3d^3$. Для «ячеичной» модели [8, 9, 11] было получено 2,25 вместо 2,6. Видно, что $f(\varphi)$ является функцией $\varphi^{\frac{1}{3}}$. В то же время при хаотическом распределении частиц это же отношение имеет вид [7, 13, 14]

$$f(\varphi)/f(0) = 1 + 6,88\varphi + \dots, \quad (2a)$$

т. е. имеет место совершенно иная зависимость коэффициента трения поступательного движения от концентрации. Малочисленность надежных экспериментальных данных не позволяет сделать выбор между соотношениями (2) и (2a).

Еще более сложная ситуация сложилась при рассмотрении вязкости суспензии. Мы не будем обсуждать трудности построения теории вязкости концентрированных суспензий: они аналогичны упомянутым выше для f^* . Укажем только, что для характеристической вязкости $[\eta] = \frac{\eta(\varphi) - \eta(0)}{\eta(0)}$ при $\varphi \rightarrow 0$ сферических частиц было получено 2,5 [19], 5,5 [20] и 1,5 [21] при различных граничных условиях.

Отсутствие строгого решения уравнений Навье – Стокса сказывается и на точности соотношений между коэффициентом поступательного трения и длиной, а также поперечником цепи. Известно большое количество работ, использующих те или иные физические и математические упрощения. Вычисляемые по упрощенным соотношениям гидродинамические поперечники цепи могут различаться более чем в 2 раза (см., например, работу [22]). Более подробно эти аспекты будут обсуждены ниже.

Все вышесказанное свидетельствует о необходимости поисков путей строгого решения уравнений Навье – Стокса. В работе [23] был развит оригинальный метод решения уравнений Навье – Стокса осесимметричного медленного движения цепочки сфер. Этот новый метод открывает пути решения некоторых вопросов, перечисленных выше. Однако в работе [23] описаны только общие пути решения, результаты приведены в виде графиков, что не позволяет получить корреляционные соотношения между коэффициентом трения и числом сфер, расстоянием между ними и т. д.

В настоящей работе мы фактически повторили решение уравнений Навье – Стокса с целью получения необходимых корреляционных соотношений.

Будем рассматривать медленное стационарное движение несжимаемой жидкости. Скорость жидкости v и давления p будут описаны уравнением Стокса

$$\nabla^2 v = 1/\eta \nabla p \quad (3)$$

$$\nabla \cdot v = 0 \quad (4)$$

Для случая двумерного или осесимметричного трехмерного течения вместо переменных v и p можно ввести функцию тока ψ . В сферических координатах ψ определяется из соотношений

$$v_r = -\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta}, \quad v_\theta = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial r}, \quad (5)$$

где v_r, v_θ – составляющие скорости, r – длина вектора r . Уравнение неразрывности (4) удовлетворяется автоматически, а уравнение (3) после применения операции вихря ($\nabla \cdot \nabla p = 0$) преобразуется к бигармоническому уравнению

$$D^2(D^2\psi) = 0, \quad (6)$$

где оператор D^2 выражается

$$D^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial (\cos \theta)^2} \quad (7)$$

* Для сферических частиц «ячеичная» модель была применена Р. Симха [15], удобные эмпирические соотношения были предложены в работах [16, 17]. Для концентрированных растворов гибкоцепных полимеров были получены [18] соотношения, описывающие влияние молекулярной массы, температуры, качества растворителя и т. д.

Для одной частицы граничные условия задаются в виде

$$v=0 \text{ при } r=a \quad (8)$$

$$v=-u \text{ при } r \rightarrow \infty,$$

где u — скорость натекания жидкости на сферу. Тогда получаем решение Стокса для одной частицы

$$v_r = -u \cos \theta [1 - 3a/2r + a^3/2r^3] \quad (9)$$

$$v_\theta = u \sin \theta [1 + 3a/4r - a^3/4r^3]$$

$$\psi = 1/2ur^2 \sin^2 \theta [1 - 3a/2r + a^3/2r^3] \quad (10)$$

Скорость в направлении движения

$$v = u \left[1 - \frac{3a}{4r} (1 + \cos^2 \theta) - \frac{a^3}{4r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \right] \quad (11)$$

Обычно при проведении расчетов коэффициентов поступательного трения и характеристической вязкости в растворах полимеров, когда макромолекула моделируется цепочкой связанных сфер, для возмущения от каждой сферы в соотношении (11) учитывается только два первых слагаемых. Это иногда приводит к физически неверным результатам: коэффициент трения равен бесконечности. Из соотношения (11) видно, что простое сложение скоростей возмущения жидкости из-за присутствия сфер

$(\Delta v = v - u)$ приводит к расходящимся интегралам $\int_a^\infty \Delta v r^2 dr \rightarrow \infty$. Это сви-

детельствует о том, что при учете возмущения, вносимого одной частицей, необходимо учитывать и наличие около нее других частиц, т. е. зависимость v от r существенно изменяется.

В общем случае для цепочки шаров решение уравнения (6) при граничных условиях (8) будет даваться

$$\psi = 1/2ur^2 \sin^2 \theta + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{j=-1/2(N-1)}^{1/2(N-1)} [\alpha_{nj} r_j^{-n+1} + \beta_{nj} r_j^{-n+3}] I_n(\cos \theta_j), \quad (12)$$

где I_n — функция Гогенбауера первого рода, α_{nj} , β_{nj} — численные коэффициенты, r_j , θ_j — координаты точки в системе координат, связанной с j сферой. Для обсужденного случая одной сферы

$$\alpha_{r_0} = a^3/2, \quad \beta_{r_0} = -3a/2.$$

В отличие от приближения «точечной» силой, развитой Бюргерсом, новый метод основан на концепции, что возмущение скорости от каждого объекта может быть представлено бесконечным рядом мультиполей, помещенных в центр сферы. Функции Гогенбауера первого рода характеризуют собой возмущение течения жидкости, возникающее из одной фокальной точки (центра j сферы) и состоящее из $2n-2$ «лепестков», симметричных вдоль направления течения. Интенсивность каждого мультиполя определяется из удовлетворения граничных условий на поверхности сразу всех частиц. Таким образом, здесь учитывается более детально зависимость возмущения скорости от угла θ при наличии других частиц.

Граничные условия (8) можно преобразовать

$$v_{rj}=0, \quad v_{\theta j}=0 \text{ при } rj=a, \quad \theta=\theta_j \quad (13)$$

Они могут быть удовлетворены в любой точке дуги радиуса a , так как в решение уравнения (12) входят две производные константы α_{nj} и β_{nj} при I_n .

С практической точки зрения существенно ограничить число точек на поверхности частицы, в которых удовлетворяются граничные условия (13). Предполагается, что число точек касания M определяет и порядок функции Гогенбауэра I_{m+1} . Тогда уравнения (13) с учетом уравнения (12) сводятся к системе уравнений

$$\sum_{q=1}^N \sum_{n=2}^{M+1} (B_{nq}^{jm} \alpha_{nq} + D_{nq}^{jm} \beta_{nq}) = u \cos \theta_{jm} \quad (14)$$

$$\sum_{q=1}^N \sum_{n=2}^{M+1} (L_{nq}^{jm} \alpha_{nq} + F_{nq}^{jm} \beta_{nq}) = -u \sin \theta_{jm},$$

где m — номер точки касания: $1 \leq m \leq M$ на поверхности j частицы. Коэффициенты B, D, L, F определяются расположением частиц относительно друг друга

$$\begin{aligned} B_{qn}^{jm} &= \frac{1}{r_{jm}^2 \sin \theta_{jm}} \left[\frac{(n-1)}{r_{qm}^n} \frac{\partial r_{qm}}{\partial \theta_{jm}} I_n(\cos \theta_{qm}) + \frac{p_{n-1}(\cos \theta_{qm})}{r_{qm}^{n-1}} \cdot \frac{\partial \cos \theta_{qm}}{\partial \theta_{jm}} \right] \\ D_{qn}^{jm} &= \frac{1}{r_{jm}^2 \sin \theta_{jm}} \left[\frac{n-3}{r_{qm}^{n-2}} \frac{\partial r_{qm}}{\partial \theta_{jm}} \cdot I_n(\cos \theta_{qm}) + \frac{p_{n-1}(\cos \theta_{qm})}{r_{qm}^{n-3}} \cdot \frac{\partial \cos \theta_{qm}}{\partial \theta_{jm}} \right] \\ L_{qn}^{jm} &= \frac{1}{r_{jm} \sin \theta_{jm}} \left[\frac{-n+1}{r_{qm}^n} \frac{\partial r_{qm}}{\partial r_{jm}} \cdot I_n(\cos \theta_{qm}) - \frac{p_{n-1}(\cos \theta_{qm})}{r_{qm}^{n-1}} \cdot \frac{\partial \cos \theta_{qm}}{\partial r_{jm}} \right] \\ F_{qn}^{jm} &= \frac{1}{r_{jm} \sin \theta_{jm}} \left[\frac{-n+3}{r_{qm}^{n-2}} \frac{\partial r_{qm}}{\partial r_{jm}} I_n(\cos \theta_{qm}) - \frac{p_{n-1}(\cos \theta_{qm})}{r_{qm}^{n-3}} \cdot \frac{\partial \cos \theta_{qm}}{\partial r_{jm}} \right], \end{aligned} \quad (15)$$

где r_{qm} — расстояние от центра q сферы до точки касания на сфере j (рис. 1).

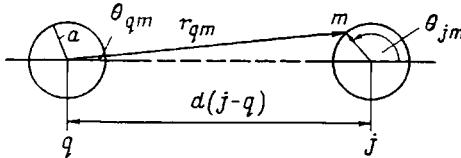


Рис. 1. Схематическое изображение цепочки шаров

По уравнениям (15) рассчитываются величины B, D, L, F и далее решается система уравнений (14). Величины α_{nq} и β_{nq} являются решением системы. Зная эти величины, можно рассчитать как распределение скорости вокруг совокупности частиц, так и коэффициент трения.

Коэффициент трения j сферы в данных условиях равен

$$f_j = 4\pi\eta\beta_{rj} = 6\pi\eta a\lambda_j \quad (16)$$

Величина λ_j является функцией номера сферы, числа сфер, расстояния между сферами.

Суммарный коэффициент трения совокупности частиц равен

$$f = 6\pi\eta a \sum_{j=1}^N \lambda_j = 6\pi\eta Na \langle \lambda \rangle, \quad (17)$$

где $N\langle\lambda\rangle = \sum \lambda_j$. Для дальнейших обсуждений удобно ввести в рассмотрение также величины

$$\lambda_{\min} = \min_n (\lambda_j) \text{ и } \lambda_{\max} = \max_n (\lambda_j) \quad (18)$$

Сопоставление значений λ для двух частиц, полученных с помощью обсуждаемого метода и на основе строгих расчетов [24], показывает хорошее совпадение.

На рис. 2 приведены зависимости λ_j от j для цепочки из семи сфер при изменении расстояний между ними. Видно, что с ростом расстояния (вернее, d/a) между частицами λ_j растет, уменьшается разница между λ_{\min}

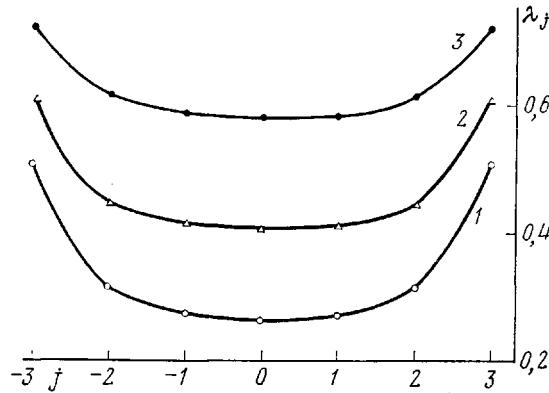


Рис. 2. Зависимость λ_j от номера частицы для цепочки из семи сфер при $d/a=2$ (1), 4 (2) и 8 (3)

и λ_{\max} . Аналогичные результаты получены и для другого числа сфер. Зависимости величин $A = (1/\lambda_{\min} - 1/\lambda_j) (1/\lambda_{\min} - 1/\lambda_{\max})^{-1}$ как функции j приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что A практически не зависит от d/a и определяются величиной j .

Приближенная теория, основанная на формализме Кирквуда — Райзмана, показывает [25], что $1/\lambda_j \sim \ln(N/2-j+1)(N/2+j)$. Это существенно отличается от приведенных выше результатов.

На рис. 4 показаны зависимости между отношениями $\lambda_{\max}/\lambda_{\min}$, $\langle\lambda\rangle/\lambda_{\min}$ и величиной $\ln N$. Видно, что с ростом N величина $\lambda_{\max}/\lambda_{\min}$ стремится к 1 к 2*, а величина $\langle\lambda\rangle/\lambda_{\min}$ показывает экстремальную зависимость от N , при этом при $N=2$ и $N=\infty$, $\langle\lambda\rangle/\lambda_{\min}=1$. При проведении некоторых экспериментов возможно определение $\langle 1/\lambda \rangle$. По полученным данным величина $\langle\lambda\rangle/\langle 1/\lambda \rangle$ равна 1 при $N=2$ и $N=\infty$, при $N=9$ $\langle\lambda\rangle/\langle 1/\lambda \rangle$ равно 1,077 при $d/a=2$. При других параметрах эта величина лежит в пределах 1—1,077.

Представляет большой интерес получить корреляционные соотношения между $\langle\lambda\rangle$ и числом сфер N , расстоянием между ними. Для выбора функциональной связи между этими величинами мы воспользуемся теоретическими результатами, полученными в работах [26—28].

На рис. 5 приведены зависимости λ^{-1} от $\ln N + 0,5 - 1/2N$. Видно, что для каждого соотношения d/a получаем практически прямолинейные зависимости λ_{\min}^{-1} и λ_{\max}^{-1} от $X = \ln N + 0,5 - 1/2N$. При $X=1$ (две частицы) $\lambda_{\min}=\lambda_{\max}$ и эти зависимости сливаются. Зависимость $\langle\lambda\rangle$ от X выражается сложной кривой, отражающей уменьшение удельного веса больших значений $\lambda \sim \lambda_{\max}$.

В работе [28], наиболее последовательно и точно реализующей общий

* Это совпадает с расчетами, выполненными с использованием приближенных соотношений Озенна — Бюргерса [25].

подход Бюргерса – Озенна, было получено

$$1/\langle \lambda \rangle = 1 + 3a/d [\ln N - 0,423 - 0,8(a/d)^2] \quad (19)$$

На рис. 6 приведены зависимости $1/\langle \lambda \rangle$ от $a \ln N/d$. Полученные зависимости $\langle \lambda \rangle = f(a \ln N/d)$ при $N > 2$ практически линейны, однако несколько отличаются от зависимости, даваемой соотношением (19). С помощью ЭВМ были получены численные коэффициенты в соотношениях

$$\langle \lambda \rangle^{-1} = 1 + C_1 a/d [\ln N - C_2 - C_3 (a/d)^2] \quad (20a)$$

$$\langle \lambda \rangle^{-1} = 1 + C_1' a/d [\ln N - C_2' - C_3' (a/d)] \quad (20b)$$

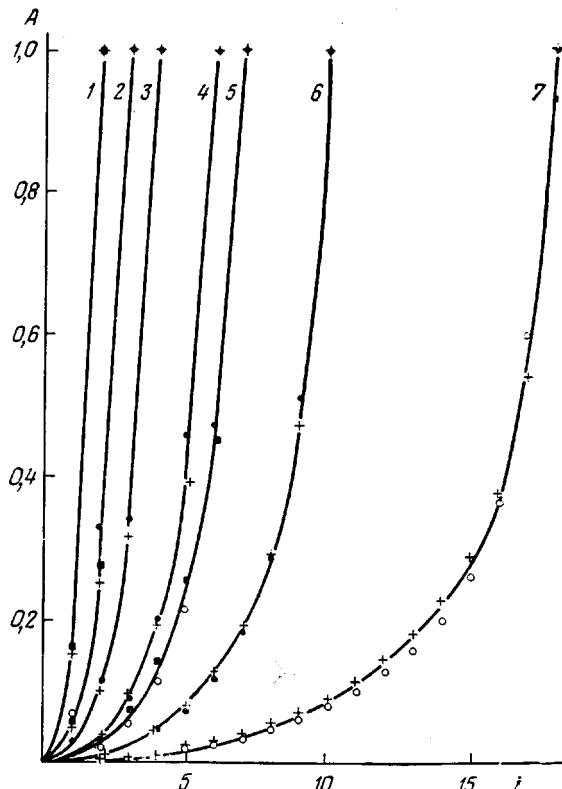


Рис. 3. Зависимость $A = (\lambda_{\min}^{-1} - \lambda_j^{-1}) / (\lambda_{\min}^{-1} - \lambda_{\max}^{-1})^{-1}$ от f при $N=5$ (1), 7 (2), 9 (3), 11 (4), 13 (5), 19 (6) и 37 (7); точки – различные величины d/a

В таблице приведены величины коэффициентов C_1 , C_2 , C_3 и т. д. Видно, что в соотношении (20а) величины C_2 , C_3 изменяются меньше при вариации a/d , чем коэффициенты C_1' , C_3' . Три последних слагаемых равны 0,578; 0,389; 0,270 при $d/a=2, 4, 8$.

Наиболее интересным результатом является отличие коэффициента C_1 (или C_1') от 3. В среднем коэффициент C_1 меньше 3 на 8%. Это приводит к тому, что при $\ln N \gg 1$ получаем в соотношении

$$f = C_1 N d \eta / 2,72 \ln N = 6,93 N / \ln N \cdot d \eta \quad (21)$$

вместо 6,28 коэффициент 6,93. Экспериментально [29, 30] было показано, что численный коэффициент в соотношении для f больше теоретического на 5–10% *. Это косвенно подтверждает полученный нами результат. Для

* Эти экспериментальные данные получены для гауссовых цепных макромолекул.

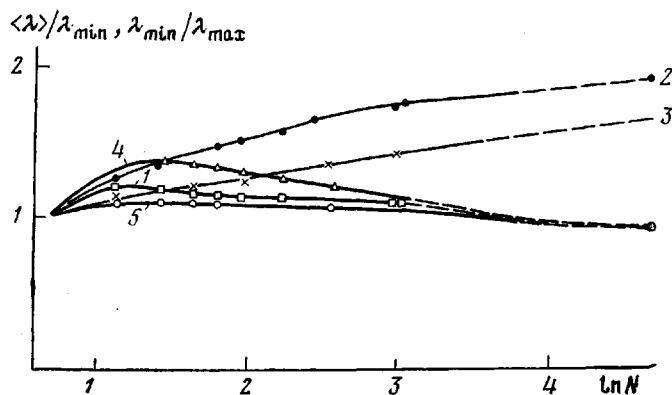


Рис. 4. Зависимость $\langle \lambda \rangle / \lambda_{\min}$ (1, 4, 5) и $\lambda_{\min} / \lambda_{\max}$ (2, 3) от $\ln N$ при $d/a=2$ (4), 4 (1, 2) и 8 (3, 5)

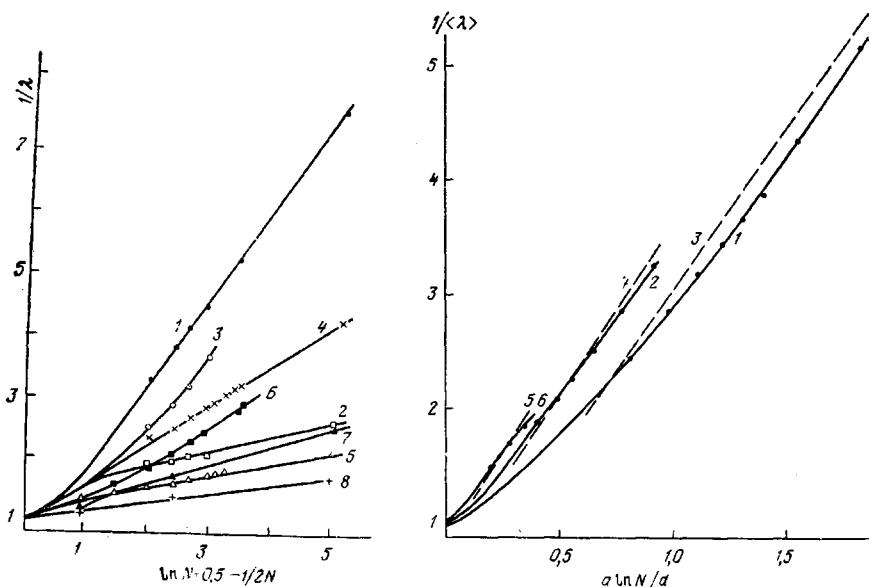


Рис. 5. Зависимость λ_{\min}^{-1} (1, 4, 7), λ_{\max}^{-1} (2, 5, 8), $\langle \lambda \rangle^{-1}$ (3, 6) от $\ln N + 0,5 - 1/2N$ при $d/a=2$ (1, 2, 3), 4 (4, 5, 6) и 8 (7, 8)

Рис. 6. Зависимость $\langle \lambda \rangle^{-1}$ от $a \ln N / d$ при $d/a=2$ (1, 3); 4 (2, 4); 8 (5, 6); 1, 2, 6 — получены в настоящей работе, 3, 4, 5 — по соотношению (19)

двух частиц полученные результаты несколько точнее описываются соотношением

$$1/\lambda = 1 + 1,8a/d(1,1 - a/d) \quad (22)$$

Таким образом, построенная модель и проведенные расчеты на ЭВМ позволяют получить строгие корреляционные соотношения между коэффи-

Значения параметров уравнений (20а) и (20б)

d/a	C_1	C_2	C_3	C'_1	C'_2	C'_3
2	2,72	0,393	0,747	2,72	0,228	0,700
4	2,80	0,340	0,784	2,80	0,105	0,775
8	2,77	0,255	0,998	2,77	0,155	0,917

циентами поступательного трения, числом частиц, расстоянием между ними, их положением внутри цепи. Модификация предложенных решений и программ позволит рассмотреть в дальнейшем и более сложные виды конфигурации движущихся частиц.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
28 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 362.
2. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967, стр. 492.
3. А. Фортье, Механика суспензий, «Мир», 1971, стр. 263.
4. Эмульсии, под ред. Ф. Шермана, «Химия», 1972, стр. 445.
5. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б18, 19, 1976.
6. Д. Ханнель, Г. Бреннер, Гидродинамика при малых числах Рейнольдса, «Мир», 1976, стр. 626.
7. J. Burgers, Proc. Koninkl. Akad. Wedenschap., 44, 1045, 1941; 45, 9, 1942.
8. E. Gunningham, Proc. Roy. Soc., A83, 357, 1910.
9. W. Williams, Philos Mag., 29, 526, 1915.
10. J. Happel, Chem. Engng. J., 4, 197, 1958.
11. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1969, № 4, 78.
12. В. П. Будтов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., А12, 1909, 1970.
13. M. Fixman, J. Ryet, J. Chem. Phys., 41, 937, 1964.
14. Т. И. Хазанович, А. М. Капустин, Коллоидн. ж., 31, 843, 1969.
15. R. Simha, J. Appl. Phys., 23, 1020, 1952.
16. A. Mooney, B. Melvin, J. Colloid Sci., 6, 162, 1951.
17. Г. Фриш, Р. Симха, В сб. Реология, под ред. Ф. Эйриха, 1962, стр. 612.
18. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А12, 1355, 1970; Механика полимеров, 1976, № 1, 172.
19. A. Einstein, Ann. Physik, 19, 289, 1906.
20. J. Happel, J. Appl. Phys., 28, 1288, 1957.
21. В. П. Покровский, Коллоидн. ж., 30, 881, 1968.
22. В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Н. К. Яновская, Ж. физ. химии, 48, 265, 1974.
23. M. Gluckman, R. Pheffer, S. Weinbaum, J. Fluid. Mechan., 50A, 703, 1971.
24. M. Scimmon, G. Jeffery, Proc. Roy. Soc., A111, 110, 1926.
25. В. П. Будтов, Докторская диссертация, Ленинград, ЛГУ, 1975.
26. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948; 17, 442, 1949.
27. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б12, 436, 1970.
28. H. Yamakata, G. Tanaka, J. Chem. Phys., 57, 1537, 1972.
29. В. Н. Цвектос, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 29, 1393, 1959.
30. J. Couwie, E. Cussler, J. Chem. Phys., 46, 4886, 1967.

ACCURATE CALCULATION OF HYDRODYNAMIC INTERACTIONS IN POLYMER SOLUTIONS AND SUSPENSIONS

Budtov V. P., Kogan S. I., Yanovskaya N. K.

Summary

In the present work the Navier-Stokes equation has been solved for the axisymmetric motion of a number of spheres. The correlational relationships between the translational friction factor and number of spheres and the distance between them have been obtained.