

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1979

УДК 541.64:539.3:532.77

### О ДИНАМИЧЕСКИХ СДВИГОВЫХ ИЗМЕРЕНИЯХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Енифанов В. П., Леонов А. И.

Экспериментально определены динамические сдвиговые характеристики  $G'_{(\omega)}$  и  $G''_{(\omega)}$  водных растворов полиэтиленоксидов WSR-301 концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  г/г молекулярной массы  $\sim 5 \cdot 10^6$  на частотах от 20 до 300 Гц. По значению упругой части сдвигового модуля рассчитано характерное время релаксации  $\tau \sim 10^{-2}$  сек. Полученный экспериментальный результат согласуется с ранее опубликованными данными [1-3] и позволяет объяснить влияние малых полимерных добавок на снижение коэффициента турбулентного трения с позиций теории вязкоупругости. Экспериментально выявлено, что упругий модуль  $G'_{(\omega)}$  раствора полиэтиленоксида меняется от времени, достигая равновесного значения. Время достижения зависит от условий приготовления (температуры и механического воздействия).

Попытка прямого определения вязкоупругих характеристик раствора полиэтиленоксида (ПЭО) в концентрациях, обычно применяемых для снижения сопротивления турбулентного трения  $3-5 \cdot 10^{-5}$  г/г, представляет значительный интерес. В работе [4] такая попытка была предпринята для раствора ПЭО повышенной концентрации  $\sim 10^{-4}$  г/г, однако особого успеха не имела, что связано, по-видимому, с недостаточной чувствительностью использовавшейся аппаратуры.

Основная техническая идея эксперимента состояла в том, чтобы найти такой чувствительный элемент, упругость которого в какой-то мере приближалась к сдвиговой упругости полимерного раствора. Тогда, естественно, можно было бы ожидать выявления различий механических свойств растворителя и разбавленного раствора полимера на низких частотах.

Наибольшей чувствительностью обладает метод характеристического импеданса [5-9]. Суть используемой методики состоит в том, что в вязкоупругой среде колеблющаяся в своей плоскости пластинка создает волны сдвига. Поскольку затухание в разбавленном растворе полимера очень велико, то в хорошем приближении можно рассматривать распространение сдвиговой волны как в бесконечной среде, не связывая проведение опытов с геометрией измерительной ячейки.

На рис. 1 показана блок-схема установки. Пластинка жестко крепится к звуковой катушке электромагнитного преобразователя с помощью штока. Для уменьшения влияния сил поверхностного натяжения часть штока, находящаяся непосредственно над уровнем жидкости, покрывалась гидрофобным слоем, а исследуемая жидкость наливалась в измерительную ячейку всякий раз до определенного уровня.

Движение пластинки в растворе оказывает воздействие на преобразователь. Это воздействие оценивается по изменению индуктивности  $L$  и сопротивления  $R$ , измерение которых выполняется с помощью точного  $RLC$  моста Tesla BM 401 E. Для расширения интервала рабочих частот питание моста осуществляется от генератора Г3-49А, и сигнал разбаланса,

предварительно усиленный измерительным усилителем У4-28, подается на вход осциллографа С1-49.

Компоненты механического импеданса связаны с электрическими параметрами преобразователя

$$Z' = (Bl)^2 (R - R_0) [(R - R_0)^2 + (X - X_0)^2]^{-1} \quad (1)$$

$$Z'' = -(Bl)^2 (X - X_0) [(R - R_0)^2 + (X - X_0)^2]^{-1},$$

где  $X = 2\pi f L$ ,  $L_0$  и  $R_0$  — параметры покоящейся катушки,  $B$  — напряженность магнитного поля,  $l$  — длина проволоки в катушке.

Действительная  $Z'$  и мнимая  $Z''$  компоненты механического импеданса связаны (см. Приложение) с упругой  $G_{(\omega)}$  и вязкой частью  $G_{(\omega)}^*$  модуля  $G_{(\omega)}$

$$G'_{(\omega)} = (4\rho S^2)^{-1} [(Z')^2 - (Z'' - M\omega + \lambda/\omega)^2] \quad (2)$$

$$G''_{(\omega)} = (2\rho S^2)^{-1} [Z'(Z'' - M\omega + \lambda/\omega)],$$

где  $\rho$  — плотность раствора,  $S$  — площадь поверхности пластиинки,  $\omega$  — круговая частота,  $M$  — масса подвижной части преобразователя,  $\lambda$  — упругая постоянная преобразователя.

Пробные измерения выполнялись на дистиллированной воде. Сопоставление расчетных значений сдвиговой динамической вязкости  $\eta'$  с табличными показало вполне приемлемое совпадение. В дальнейшем основывались на сравнительных измерениях. Т. е. перед замерами и по их окончании в камеру заливалась дистиллированная вода и для нее определялись  $R$  и  $L$ . Это позволяло контролировать работу установки и уменьшить ошибку измерений, связанную с изменением барометрического давления и влажности воздуха. С этой же целью конструктивно в мемbrane диффузора преобразователя (на базе 0,25 ГД-10 ГОСТ 9010-67) были сделаны радиальные вырезы, преобразователь помещался в термостатируемую камеру, вся установка размещалась внутри экрана на массивном виброзащищенном основании, что способствовало уменьшению внешнего теплового воздействия и шумов. Практика измерений показала, что подобные предосторожности не являются излишними ввиду чрезвычайной чувствительности установки к внешним воздействиям.

При сравнительных измерениях из уравнений (2) можно получить расчетные формулы

$$G'_{(\omega)} = (\Delta Z' - \Delta Z'') (\Delta Z' + \Delta Z'' + 2\rho_b S \sqrt{2\omega v_b}) (4\rho S^2)^{-1} \quad (3)$$

$$G''_{(\omega)} = (\Delta Z' + \rho_b S \sqrt{2\omega v_b}) (\Delta Z'' + \rho_b S \sqrt{2\omega v_b}) (2\rho S^2)^{-1}$$

Здесь  $\rho_b$  и  $v_b$  — плотность и кинематическая вязкость воды,  $\Delta Z' = Z' - Z'_b$ ,  $\Delta Z'' = Z'' - Z''_b$ , где  $Z'_b$  и  $Z''_b$  — компоненты  $Z$  для воды.

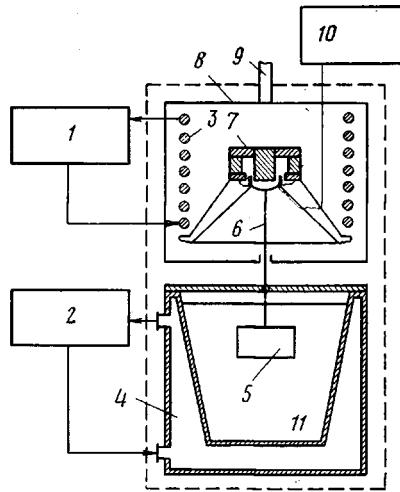


Рис. 1. Блок-схема эксперимента по измерению активной  $R$  и реактивной  $L$  составляющих полного сопротивления электромагнитного преобразователя, нагруженного пластиинкой, помещенной в вязкоупругую среду:

1, 2 — ультратермостаты, 3 — змеевик, 4 — термостатирующая оболочка измерительной ячейки, 5 — пластиинка, 6 — жесткий стержень, 7 — электромагнитный преобразователь, 8 — акустическая камера, 9 — штанга измерителя высоты ИЗВ-2, 10 — мост, 11 — исследуемая среда

Методика приготовления водного раствора ПЭО описана ранее [3]. К этому необходимо добавить, что большое значение для получения воспроизводимых результатов, как замечено в процессе измерений, имеет температурная предыстория приготовления раствора и время, прошедшее с момента его приготовления. И раньше было известно, что водный раствор ПЭО теряет со временем способность снижать коэффициент турбулентного трения (так называемая «деградация» раствора), и оптимальный эффект достигается почти сразу после приготовления. Некоторые авторы [10] наблюдали даже нерастворившиеся частицы ПЭО микронных размеров через значительные промежутки времени после приготовления раствора. Поэтому мы стремились сохранять температурно-временной режим приготовления и выдерживать раствор определенной концентрации одинаковое время с момента приготовления до момента измерения. Время терmostатирования в измерительной камере для всех растворов 1 час.

Приготовленный по методике [3] раствор до эксперимента не подвергался интенсивному механическому перемешиванию. Равномерное распределение навески достигалось осторожным десятикратным переворачиванием замкнутой емкости, в которой находился раствор, с частотой цикл в секунду. Только при соблюдении этих условий получались воспроизводимые результаты.

Отметим еще, что проводились также динамические испытания при частоте 180 Гц с раствором ПЭО, полученным из исходного концентрированного раствора ( $2 \cdot 10^{-3}$  г/г), простоявшим при  $\sim 10^\circ$  3 месяца.

Результаты проведенных экспериментов представлены на рис. 2 и 3 в виде зависимостей  $G'_{(\omega)}$  и  $G''_{(\omega)}$  от времени  $t$ , отсчитываемого с момента приготовления раствора. Измерения выполнялись при  $20^\circ$ .

Наиболее заметно временная зависимость проявляется для  $G'_{(\omega)}$  (рис. 2). С увеличением времени выдержки раствора упругий модуль достигает своего равновесного значения, при этом уменьшается разброс экспериментальных данных. Именно из-за разброса трудно оценить изменение упругих свойств раствора до 5 час. Одним из возможных объяснений этого, по-видимому, может явиться процесс дорастворения частиц полимера и диффузионный характер выравнивания концентрации по объему. Косвенным подтверждением этого является факт относительно быстрого достижения равновесного значения  $G'_{(\omega)}$ , определенного на 180 Гц. На рисунке эти данные не приведены, поскольку частотное сопоставление было бы некорректным: обычно для приготовления использовался свежеприготовленный исходный раствор, измерения же на частоте 180 Гц выполнялись с раствором, исходный которого простоял при средней температуре  $10^\circ$  3 месяца.

Отсюда следует важный в практическом отношении вывод, что для получения воспроизводимых экспериментальных результатов необходимо не только придерживаться какой-то стандартной методики приготовления раствора, но и обращать внимание на время, прошедшее с момента его приготовления до момента измерения, особенно это важно при проведении разного рода стационарных исследований, т. е. таких, в которых раствор не подвергается в процессе измерений сильным силовым воздействиям. В остальных случаях, когда нет ясности, например в механизме влияния полимера на эффект снижения турбулентного трения, по-видимому, целесообразно убедиться, какой величины вклад дает процесс достижения равновесного значения  $G'_{(\omega)}$ .

Абсолютное значение  $G''_{(\omega)}$  для раствора концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  г/г со временем почти не меняется (рис. 3). Однако в системе координат  $(G''_{(\omega)} - \omega\eta) - t$  это изменение можно проследить, и вид рассматриваемой зависимости тот же, что и для  $G'_{(\omega)}$ .

Сопоставление рис. 2 и 3 позволяет отметить, что небольшое ( $5 \cdot 10^{-5}$  г/г) добавление полимера к воде сообщает системе полимер — вода значительную упругость, в то время как вязкие свойства меняются по сравнению с водой незначительно. Возможно, это является характерным свойством полимеров, растворы которых обладают пониженным коэффициентом турбулентного трения.

В наших экспериментах наблюдалось, что величина  $G''_{(\omega)}$  больше  $G'_{(\omega)}$ . Ограниченный частотный диапазон измерений не позволяет проследить

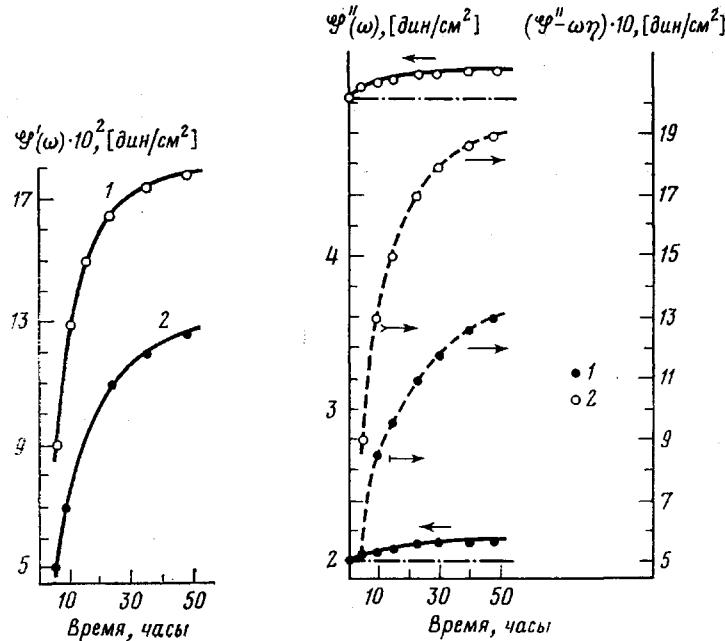


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость упругой части  $G'_{(\omega)}$  динамического модуля от времени для частот 80 (1) и 32 Гц (2)

Рис. 3. Временная зависимость вязкой части  $G''_{(\omega)}$  (сплошная линия) динамического модуля и  $G''_{(\omega)} - \omega\eta'$  (штриховая линия) на частотах 32 (1) и 80 Гц (2) для водного раствора ПЭО. Штрихпунктирная линия соответствует воде

частотную зависимость  $G'_{(\omega)}$  и  $G''_{(\omega)} - \omega\eta'$ , но дает возможность оценить величины угловых коэффициентов для этих кривых, что составило соответственно 0,45 и 0,56.

Из равновесных значений упругой части динамического модуля  $G'_{(\omega)}$  можно определить время релаксации. Подставляя в соотношение  $\tau \approx \eta' (G'_{(\omega)})^{-1}$  значение  $\eta'$  (для нашего случая 1 спуска) и  $G'_{(\omega)}$ , определенное из эксперимента, получим  $\tau$ , равное  $9 \cdot 10^{-2}$  и  $6 \cdot 10^{-2}$  сек., для частот 32 и 80 Гц соответственно. По порядку величины экспериментально определенное время релаксации на низких частотах совпадает со значениями, рассчитанными ранее [3]. Прежде определение времени релаксации было выполнено вдали от характерной релаксационной частоты, измерения выполнялись в мегагерцовом диапазоне частот на продольных волнах. Использование сдвиговой деформации позволило получить картину деформационных свойств, не прибегая к специальной обработке экспериментальных данных.

Возможно, что эффект снижения коэффициента турбулентного трения, вызванный введением в растворитель малых полимерных добавок, связан с проявлением релаксационных свойств полимерных молекул, имеющих время релаксации, равное сотым долям секунды [11].

Авторы благодарны Б. В. Липатову и В. С. Белоконю за обсуждение результатов работы.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Пусть пластиинка площади  $S$  колебается в своей плоскости в неограниченной упруговязкой жидкости. Будем рассматривать колебания малой амплитуды. Уравнение движения пластиинки, удерживаемой пружиной, имеет вид

$$M\ddot{u} + \lambda u = F + 2S\sigma_n \quad (\text{П.1})$$

Здесь  $u$  — смещение пластиинки,  $F$  — возмущающая сила,  $M$  — масса движущихся частей,  $\lambda u$  — упругая сила пружины. Пренебрегая краевыми эффектами, рассмотрим движение жидкости в полуплоскости  $y > 0$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial v}{\partial t} &= \frac{\partial \sigma}{\partial y}, \quad \sigma = \int_{-\infty}^t \psi(t-\tau) \frac{\partial v}{\partial y}(\tau, y) d\tau, \\ v \Big|_{y=0} &= \dot{u}, \quad \sigma_n = \sigma \Big|_{y=0}, \quad v \Big|_{y \rightarrow \infty} = 0 \end{aligned} \quad (\text{П.2})$$

Если  $F = F_0 e^{i\omega t}$ , то решение (П.1), (П.2) можно искать в виде

$$\{u, v, \sigma\} = \{u_0, \hat{v}_{(y)}, \hat{\sigma}_{(y)}\} e^{i\omega t} \quad (\text{П.3})$$

Подставляя (П.3) в (П.1), (П.2), находим

$$(\lambda - M\omega^2) u_0 = F_0 + 2S\sigma_0, \quad (\text{П.4})$$

$$\hat{v}_{(y)}'' + \frac{\rho\omega^2}{G_{(\omega)}^*} \hat{v}_{(y)} = 0; \quad \hat{v} \Big|_{y=0} = v_0 = i\omega u_0, \quad \hat{v} \Big|_{y \rightarrow \infty} = 0 \quad (\text{П.5})$$

$$\sigma_0 = \hat{\sigma} \Big|_{y=0} = \frac{G_{(\omega)}'}{i\omega} \hat{v}'_{(0)}. \quad G_{(\omega)}' = i\omega \int_0^\infty \psi(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (\text{П.6})$$

Здесь  $G_{(\omega)}' = G_{(\omega)} + iG_{(\omega)}''$  — комплексный динамический модуль упруговязкой жидкости. Решение (П.5) имеет вид

$$\hat{v}_{(y)} = v_0(\omega) \exp \left\{ -y\omega \sqrt{\frac{\rho}{|G^*|}} e^{i(\pi-\delta)/2} \right\} \quad \left( \delta = \arctg \frac{G_{(\omega)}''}{G_{(\omega)}'} \right) \quad (\text{П.7})$$

Здесь  $\delta_{(\omega)}$  — угол потерь. Вычисляя с помощью (П.6), (П.7) величину  $\sigma_0$ , и подставляя полученное выражение в (П.4), с учетом того, что  $v_0 = i\omega u_0$ , найдем выражение для комплексного механического импеданса

$$Z_{(\omega)}' = \frac{F_0}{v_0} = i(M\omega - \lambda/\omega) + 2SC' \sqrt{\rho/|G^*|} e^{-(\delta i)/2} \quad (\text{П.8})$$

Отделяя действительные и мнимые части в (П.8), находим

$$Z_{(\omega)}' = 2S\sqrt{\rho|G^*|} \cos^{\delta/2}, \quad Z_{(\omega)}'' = -M\omega + \lambda/\omega = 2S\sqrt{\rho|G^*|} \sin^{\delta/2},$$

откуда следует после простых преобразований

$$\begin{aligned} G_{(\omega)}' &= [(Z')^2 - (Z'' - M\omega + \lambda/\omega)^2] (4\rho S^2)^{-1} \\ G_{(\omega)}'' &= Z'(Z'' - M\omega + \lambda/\omega) (2\rho S^2)^{-1} \end{aligned} \quad (\text{П.9})$$

Формулы (П.9) соответствуют формулам (2) основного текста.

Остановимся еще на сравнительных измерениях. Если производятся измерения на воде, то  $G_{(\omega)}' = 0$ ,  $G_{(\omega)}'' = \omega v_B \rho_B$ .

С помощью этих соотношений получим

$$G'_{(\omega)} = [(\Delta Z' + \rho_B S \sqrt{2\omega v_B})^2 - (\Delta Z'' + \rho_B S \sqrt{2\omega v_B})^2] (4\rho S^2)^{-1} \quad (\text{П.10})$$
$$G''_{(\omega)} = (\Delta Z' + \rho_B S \sqrt{2\omega v_B}) (\Delta Z'' + \rho_B S \sqrt{2\omega v_B}) (2\rho S^2)^{-1}$$

Формулы (П.10) соответствуют формулам (3) основного текста.

Институт проблем  
механики АН СССР

Поступила в редакцию  
31 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Hoyt, Trans. ASME, D94, 258, 1972.
2. В. С. Белоконь, В. А. Городцов, Препринт 26, Институт проблем механики АН СССР, 1973.
3. В. П. Епифанов, Высокомолек. соед., A20, 942, 1978.
4. H. Rubin, C. Elata, Isr. J. Technol., 5, 423, 1970.
5. P. Moor, Г. Мак-Скимин, Физическая акустика, под ред. У. Мэзона, гл. VI, «Мир», 1973, стр. 260.
6. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 49, 112, 119.
7. А. Я. Малкин, Г. В. Бережной, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1972, 896.
8. L. A. Holmes, K. Ninomiya, J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 70, 2714, 1966.
9. J. D. Ferry, J. Polymer Sci., C 15, 307, 1966.
10. E. H. Dunlop, L. R. Cox, Phys. of Fluids, 20, 11, 203, 1977.
11. В. А. Городцов, А. И. Леонов, В сб. Турбулентные течения, «Наука», 1974.
12. В. А. Городцов, А. И. Леонов, Инженерно-физический ж., 6, 1081, 1972.

---

#### ON DYNAMICAL SHEAR MEASUREMENTS IN WATER SOLUTIONS OF LOW CONCENTRATION POLYETHYLENE OXIDE

*Epifanov V. P., Leonov A. I.*

#### Summary

The dynamical shear characteristics  $G'_{(\omega)}$  and  $G''_{(\omega)}$  of PEO WSR-301 water solutions of  $5 \cdot 10^{-5}$  g/g concentration and with the molecular mass  $\sim 5 \cdot 10^6$  at the frequencies from 20 to 300 hertz are determined experimentally. The characteristic relaxation time  $\tau \sim 10^{-2}$  sec is calculated by the value of shear modulus elastic part. The experimental result obtained is in correspondence with the data previously published in [1-3] and allows to explain the effect of small polymeric additions on the reduction of the turbulent friction coefficient according to the theory of viscoelasticity. It has been obtained experimentally that the elastic modulus  $G'_{(\omega)}$  of PEO solution varies in time attaining the equilibrium value. The attainment time depends on the conditions of preparation (temperature and mechanical action).

---