

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЯ ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ОЛИГОМЕРОВ. РОЛЬ ПРИСТЕННОГО СКОЛЬЖЕНИЯ

Ваганов Д. А., Жирков П. В., Малкин А. Я.

Теоретически проанализирована новая проблема в реологии полимеров — течение отверждающегося олигомера с возникновением пристенного скольжения в трубе. Обсуждена постановка задачи, вычислена (в безразмерных переменных) напорно-расходная характеристика, рассмотрены границы устойчивости и условия возникновения гистерезисных скачкообразных переходов.

В последние годы большое внимание исследователей привлекают проблемы, связанные с реологией полимерных систем с изменяющимися во времени свойствами, в частности отверждаемых олигомеров [1—3]. Это связано с постоянно увеличивающимся значением этих материалов в новых технологических процессах, в которых совмещаются стадии образования полимера и формования конечного изделия. Затем в круг проблем, специфически важных для материалов с переменными реологическими свойствами, вошло рассмотрение их течения в каналах, что позволило обнаружить ряд нетривиальных эффектов: образование перегибов на профиле скоростей, возникновение двух зон течения и т. п. [4—7]. Между тем, во всех известных публикациях при анализе движения в каналах речь шла только о материалах, сохраняющих текучесть. Это существенно важно, поскольку позволило при решении конкретных гидродинамических задач сохранить в качестве граничного условия классическую гипотезу прилипания (нулевой скорости) на твердой границе — стенке канала. Если же речь идет об отверждаемых олигомерах, то такой подход становится принципиально неприменимым, поскольку при нулевой скорости на стенке материал теряет текучесть, и слой отверженного (нетекущего) полимера рано или поздно постепенно распространяется на все сечение канала, так что стационарное состояние оказывается нереализуемым. Положение здесь может «спасти» только предположение о пристенном скольжении. Возможность пристенного скольжения уже довольно давно обсуждалась в работах по реологии расплавов полимеров [8, 9], причем указывалось на возможность возникновения гистерезисных явлений как следствия перехода от течения к скольжению [10—12]. Однако двумерный анализ движения полимерной массы в условиях отверждения и потери текучести с переходом к скольжению по стенкам канала до сих пор не проводился, и настоящая работа является первой попыткой количественного рассмотрения этого явления. Работа ставит своей целью теоретическое рассмотрение того, к чему приводит отказ от гипотезы пристенного прилипания в реологии отверждаемых олигомеров, начиная с постановки задачи и вплоть до анализа получаемых напорно-расходных характеристик и проблемы неустойчивости.

Рассматривается модельный случай изотермического стационарного движения отверждаемого олигомера в круглой трубе (канале) радиуса R_0 . Реологические свойства материала аппроксимируются следующим образом. Предполагается, что существует некоторый индукционный период t^* . При времени пребывания t олигомера в канале $< t^*$ его вязкость η постоянна, а при $t \geq t^*$ наступает отверждение и материал может перемещаться в канале только как твердое тело. Материал скользит по стенке

канала и скорость скольжения $V_{\text{ск}}$ пропорциональна касательному напряжению на стенке τ_w :

$$V_{\text{ск}} = k \tau_w,$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Для расчета τ_w воспользуемся условием равенства силы давления силе сопротивления, а именно:

$$\pi R_0^2 P = 2\pi R_0 L_0 \tau_w$$

или

$$\tau_w = (R_0/2L_0)P,$$

где P — перепад давления, или давление на входе в канал, L_0 — длина канала.

В указанных предположениях возможны три различных режима течения: 1) средняя скорость $\bar{V} = Q/\pi R_0^2$ (Q — объемный расход) настолько мала, что все вещество успевает прореагировать при движении по каналу, т. е. $t(R, Z) > t^*$ (R, Z — текущие радиальная и осевая координаты); в этом случае реализуется поршневой режим движения, когда все элементы материала движутся с одинаковой скоростью, равной скорости скольжения (рис. 1, *a*); 2) средняя скорость \bar{V} настолько велика, что ни один элемент не успевает прореагировать, $t(R, Z) < t^*$; тогда в каждом сечении канала профиль скорости одинаков и представляет собой параболу, сдвинутую у стенки на величину $V_{\text{ск}}$ (рис. 1, *б*); 3) значения \bar{V} таковы, что часть вещества — в пристеночной зоне — теряет текучесть, а другая часть — в осевой области — остается жидкой; эпюра скоростей для этого случая изображена на рис. 1, *в*.

Последний режим течения (рис. 1, *в*) представляет наибольший интерес для двумерного анализа. При математическом описании проблемы воспользуемся подходом, сформулированным в работе [4].

Введем безразмерные переменные

$$r = R/R_0; \quad r_0 = R_{\text{тр}}/R_0; \quad v = V/\bar{V}; \quad E = V_{\text{ск}}/\bar{V}; \quad z = Z/\bar{V}t^*; \quad A = \frac{dP}{dZ} / \frac{8\eta\bar{V}}{R_0^2}.$$

Здесь $R_{\text{тр}}$ — радиус границы раздела твердое тело — жидкость, зависящий от Z ; \bar{V} — локальная скорость течения в данной точке объема. Кроме того, введем в рассмотрение величину σ , равную доле прореагировавшей жидкости, и безразмерную функцию тока ψ

$$\psi(r, z) = \int_r^1 v(r', z) 2r' dr' \quad (1)$$

Пренебрегая инерционными силами и возможными изменениями картины течения в каждом сечении по длине, можно записать уравнения

$$v = \begin{cases} E + 2A(r_0^2 - r^2) & \text{при } r < r_0 \\ E & \text{при } r \geq r_0 \end{cases} \quad (2)$$

Подставляя эти уравнения в выражение (1) для ψ , получим

$$\psi = \begin{cases} E(1 - r^2) + A(r_0^2 - r^2)^2 & \text{при } r < r_0 \\ E(1 - r^2) & \text{при } r \geq r_0 \end{cases} \quad (3)$$

Расход жидкости постоянен в любом сечении и $\psi = 1$ при $r = 0$. Тогда из соотношения (3) легко найти

$$A = (1 - E)/r_0^4 \quad (4)$$

По определению доли прореагировавшего вещества σ

$$\sigma(z) = \int_{r_0^2(z)}^1 v(r^2, z) d(r^2) \equiv \psi[z, r_0^2(z)]$$

и с учетом соотношений (3)

$$\sigma = E(1 - r_0^2) \quad (5)$$

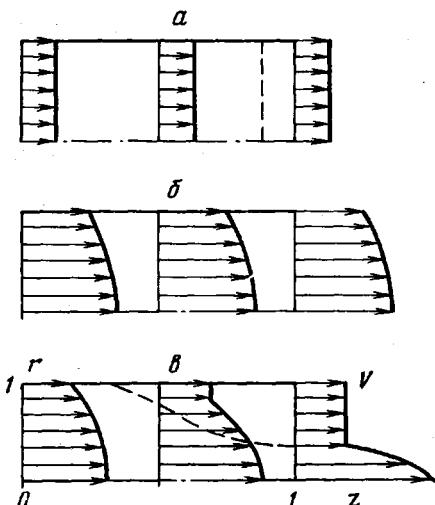


Рис. 1

Рис. 1. Эпюры осевых скоростей для различных режимов течения. Штриховая линия – фронт реакции, соответствующий границе отвержденияного слоя

Рис. 2. Зависимости перепада давления x от объемного расхода ω при $f=10$ (1), 50 (2), 200 (3) и 1000 (4)

Решение задачи, таким образом, сводится к нахождению положения границы фронта реакции $r_0(z)$, или $\sigma(z)$. Элементы жидкости, двигаясь по линиям тока, за время t^* достигают фронта. Время dt , за которое элемент жидкости, движущийся вдоль линии $\psi=\text{const}$, проходит расстояние между сечениями σ и $\sigma+d\sigma$, удовлетворяет соотношению

$$d\sigma = \left(\frac{d\sigma}{dz} \right) v(\sigma, \psi) \frac{dt}{t^*}$$

Поэтому для нахождения зависимости $d\sigma/dz$ следует решить интегральное уравнение

$$\frac{E}{v(0, \psi)} + \int_0^\psi \frac{dz}{d\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{v(\sigma, \psi)} = 1 \quad (0 \leq \psi \leq E) \quad (6)$$

Подставляя сюда выражение для $v(\sigma, \psi)$ из уравнений (2)–(5), получим

$$\int_0^\psi \left(\frac{dz}{d\sigma} \right) \frac{E - \sigma}{E} \frac{d\sigma}{\sqrt{(E - \sigma)^2 + 4(1 - E)(\psi - \sigma)}} = 1 - \frac{E}{\sqrt{E^2 + 4\psi(1 - E)}} \quad (7)$$

Значение $dz/d\sigma$ при $\sigma=0$ можно найти, разложив обе части уравнения (7) по малому параметру ψ , откуда

$$\frac{dz}{d\sigma} \Big|_{\psi=0} = \frac{2(1-E)}{E}$$

Уравнение (7) решалось численно стандартными методами. По найденной функции $dz/d\sigma(\sigma)$ легко определить все интересующие величины: границу фронта реакции

$$z(\sigma) = \frac{Z}{Vt^*} = E + \int_0^\sigma \frac{dz}{d\sigma} d\sigma,$$

распределение давления по длине канала

$$p(\sigma) = \frac{R_0}{8\eta V^2 t^*} P = E(1-E) + (1-E) \int_0^\sigma \left(\frac{E}{E-\sigma} \right)^2 \frac{dz}{d\sigma} d\sigma,$$

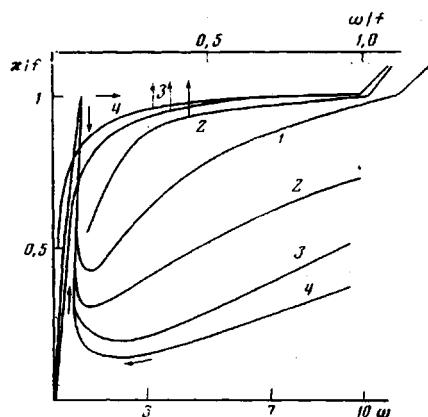


Рис. 2

безразмерный полный перепад давления и объемный расход

$$\chi = P \frac{R_0^2}{8\eta(L_0/t^*)^2 t^*} = \frac{p(\sigma)}{z^2(\sigma)}, \quad \omega = \frac{\bar{V}}{L_0/t^*} = \frac{1}{z(\sigma)},$$

а также безразмерный коэффициент скольжения

$$f = \frac{R_0}{4\eta k} = \frac{1}{E} \cdot \frac{p(\sigma)}{z(\sigma)}$$

Уравнение (7) фактически решается при постоянном значении параметра $E = V_{\text{ок}}/\bar{V}$, тогда как реально течение происходит при фиксированном значении коэффициента скольжения k (или f). Поэтому методика расчета состояла в том, что сначала определяли серии зависимостей при постоянных значениях параметра E , из которых затем извлекали характеристики течения, соответствующие заданному значению f .

Наиболее интересным из полученных результатов является неоднозначность напорно-расходных характеристик потока, т. е. зависимость перепада давления от расхода (рис. 2). Левая и правая части кривой $\chi(\omega)$ соответствуют крайним случаям — режиму течения (рис. 1, а) и поршневого движения (рис. 1, б), в которых зависимость перепада давления от расхода линейна. Промежуточная ветвь — режим течения, отвечающий рис. 1, в, т. е. течение с «пробоем». Точки излома кривой — переход от одного режима к другому. Таким образом, кроме хорошо известной ситуации, описанной для случая роста вязкости, когда неоднозначность стационарных состояний возникает при фиксированном перепаде давления [5, 13, 14], здесь впервые возникает возможность появления неоднозначности по расходу.

Рассмотрим более подробно, что происходит при изменении внешних параметров — перепада давления или расхода. При увеличении перепада давления от нуля система последовательно проходит стационарные состояния, соответствующие левой ветви кривой $\chi(\omega)$ (отрезок прямой). В точке излома ($\chi=f$, $\omega=1$) происходит скачкообразный переход на правую ветвь (луч). При этом «пробка» из твердого вещества полностью выносится из трубы и происходит перестройка поршневого течения (рис. 1, а) в течение с распределением скорости по радиусу (рис. 1, б).

При противоположном изменении величины P система проходит состояния, соответствующие правой ветви зависимости $\chi(\omega)$, и в точке излома режим меняется. Условие $t > t^*$ теперь выполняется для пристеночной области на выходе из трубы. Формируется зона твердого вещества, в точке излома с координатами ($\chi=f$, $\omega=f+1$) бесконечно малая, но растущая с уменьшением перепада давления вплоть до минимума напорно-расходной кривой. Дальнейшее уменьшение χ ведет к скачкообразному переходу на левую ветвь зависимости $\chi(\omega)$, т. е. к режиму поршневого течения. При этом переходе также происходит резкая перестройка структуры потока. Стационарные состояния, соответствующие участку кривой $\chi(\omega)$ от левой точки излома до минимума, являются абсолютно неустойчивыми при $\chi=\text{const}$.

При увеличении задаваемого расхода от нуля система проходит стационарные состояния, отвечающие левой ветви $\chi(\omega)$ и в точке излома скачком переходит на состояния промежуточной ветви. Режим течения (рис. 1, а) перестраивается в двухзонный режим (рис. 1, в). Дальнейший рост расхода ведет к уменьшению зоны твердого вещества; за правой точкой излома, в которой для всего объема жидкости достигается условие $t(r, z) < t^*$, отверженный полимер полностью выносится из трубы.

При изменении расхода от больших к меньшим значениям система последовательно проходит стационарные состояния от правой ветви $\chi(\omega)$ вплоть до крайней левой точки промежуточной ветви. По достижению этой точки при дальнейшем уменьшении расхода происходит другой скачкообразный переход — на левую ветвь, отвечающую поршневому течению. Состояние системы от крайней левой точки промежуточной ветви до левой точки излома при $\omega=\text{const}$ абсолютно неустойчивы. На рис. 2

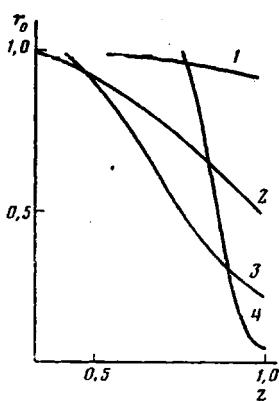


Рис. 3

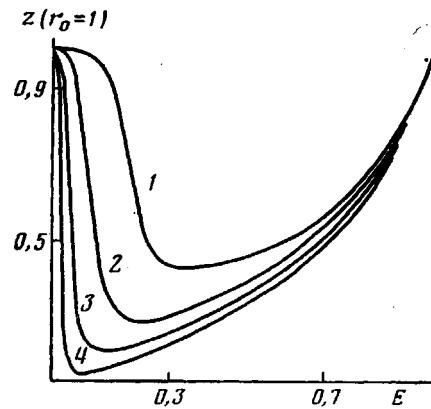


Рис. 4

Рис. 3. Граница раздела жидкость – твердое тело при $f=50$. 1 – $E=0,1$, $\omega=5,24$, $\chi=27$; 2 – $E=0,2$, $\omega=1,45$, $\chi=15$; 3 – $E=0,5$, $\omega=0,77$, $\chi=19$; 4 – $E=0,9$, $\omega=0,89$, $\chi=39$

Рис. 4. Зависимость наименьшей осевой координаты границы раздела областей жидкость – твердое тело $z(R_{rp}=R_0)$ от параметра E при $f=10$ (1), 50 (2), 200 (3) и 1000 (4)

скачкообразные гистерезисные переходы при $\chi=\text{const}$ и при $\omega=\text{const}$ обозначены стрелками. Существенно, что переходы между стационарным поршневым и двухкомпонентным течениями происходят только скачкообразно.

Интересным результатом является немонотонное изменение размеров зоны r_0 , занимаемой твердым веществом в двухкомпонентном течении, с изменением расхода (рис. 3) или параметра $E=V_{\text{ср}}/\bar{V}$. Как уже отмечалось, с уменьшением величины расхода отверженный полимер появляется в правой точке излома кривой $\chi(\omega)$ непрерывным образом, т. е. начиная с бесконечно малой величины узким слоем вблизи стенок трубы. Дальнейшее уменьшение расхода ведет к замедлению течения и увеличению размеров области, в которой выполняется условие $t>t^*$, т. е. к росту области, занимаемой твердым веществом. Вплоть до минимума кривой $\chi(\omega)$ происходит увеличение объема твердого материала и в осевом, и в радиальном направлениях. Начиная с минимума зависимости $\chi(\omega)$ эта тенденция изменяется – граница раздела начинает перемещаться к выходу, в то же время продолжая распространяться к оси трубы (рис. 3). Таким же образом изменяется геометрическая область существования отверженного вещества и на абсолютно неустойчивой ветви напорно-расходной характеристики при движении системы от крайнего левого положения промежуточной ветви до левой точки излома.

Сама граница раздела жидкость – твердое тело представляет собой в общем случае кривую с перегибом. Положение ближайшей к выходу точки этой кривой $z(R_{rp}=R_0)$ определяется величинами периода индукции t^* и расхода \bar{V} . Изменение положения этой точки и появления твердого вещества с параметрами E и f изображено на рис. 4. Четко выражен минимум графика зависимости $z(R_{rp}=R_0)$ от E , соответствующий минимуму $\chi(\omega)$. Отсюда видно, что на начальном участке канала всегда существует течение без твердой фазы (если не учитывать бесконечно-тонкой твердой скользящей прослойки на стенах).

Граница вблизи стенки всегда вогнутая, далее с увеличением z кривизна уменьшается и затем может переменить знак. При малых значениях параметра E отчетливо выражена вогнутость при R_{rp} вблизи R_0 , при больших значениях E хорошо заметна выпуклость при R_{rp} , близких к нулю. Для сравнения отметим, что при течении, когда вязкость растет, но остается конечной, граница раздела всегда выпуклая и берет начало точно на входе в реактор ($R_{rp}=R_0$ при $z=0$) [4, 5].

Рассмотрим теперь, как влияет на характеристики течения изменение

Зависимость расхода ω от параметра f при различных значениях E

f	Изменение величины расхода при значениях E				f	Изменение величины расхода при значениях E			
	0,02	0,05	0,1	1		0,02	0,05	0,1	1
10	—	—	9,88	1	200	46,8	10,4	2,47	1
50	49,3	18,3	5,24	1	1000	30,5	3,10	1,48	1

коэффициента скольжения, т. е. величина $f = R_0/4\eta k$. Чем больше значение величины f , тем меньше при прочих равных условиях скорость скольжения. Поэтому с увеличением f при фиксированном значении E уменьшается объемный расход ω (таблица).

Существует минимальное значение параметра $E_{\min} = 1/(1+f)$, так что величина E на промежуточной ветви $\omega(\omega)$ уменьшается от 1, отвечающей левой ветви поршневого течения, до E_{\max} на правой ветви.

Рост f , т. е. уменьшение способности к скольжению, при $E=\text{const}$ ведет к расширению зоны существования отверженного вещества. Граница смещается по направлениям ко входу и к оси трубы, так как речь идет об одном и том же решении уравнения (7); большему значению f соответствует большая величина σ и, соответственно, меньший радиус $R_{\text{гр}}$. Эта закономерность хорошо видна на рис. 4.

С увеличением значения f существенно изменяется кривая $\omega(\omega)$ (рис. 2). Более резко выраженным становится минимум кривой, а также плаво в области высоких расходов. Происходит сужение (в координатах $\omega-f$) области быстрого изменения перепада давления, растет «хвост» очень медленного измерения ω с расходом.

Согласно замечанию С. Я. Френкеля (за которое авторы выражают ему искреннюю благодарность), следует обратить внимание на то, что установленный в работе факт потери устойчивости и возникновения гистерезисных переходов при отверждении олигомеров представляет собой типичный «переход поведения», являющийся предметом исследования в теории диссиликативных структур (в рамках термодинамики необратимых процессов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я. Успехи химии, 1985, т. 54, № 3, с. 548.
2. Астахов П. А., Куличихин С. Г., Голубенкова Л. И., Кожина В. А., Чубисова Е. И., Чернов Ю. А., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 11, с. 864.
3. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Батизаг В. П., Чернов Ю. П., Климова И. В., Москалева Т. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2149.
4. Ваганов Д. А. Журн. прикл. механики и техн. физики, 1977, № 1, с. 114.
5. Бостанджиян С. А., Боярченко В. И., Жирков П. В., Зиненко Ж. А. Журн. прикл. механики и техн. физики, 1979, № 1, с. 130.
6. Sebastian D. H., Beisenberger J. A. Polymer Process Engng, 1983, v. 1, № 4, p. 131.
7. Malkin A. Ya. Polymer Engng Sci, 1980, v. 20, № 15, p. 1035.
8. Vinogradov G. V., Ivanova L. I. Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 3, p. 243.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Яновский Ю. Г., Борисенкова Е. К., Ярлыков Б. В., Бережная Г. В., Шаталов В. П., Шалганова В. Г., Юдин В. П. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2425.
10. Myerholtz R. W. J. Appl. Polymer Sci, 1967, v. 11, № 3, p. 687.
11. Bartoš O. J. Polymer Sci. B, 1965, v. 3, № 5, p. 1025.
12. Lupton J. M., Regester J. W. Polymer Engng Sci., 1965, v. 5, № 2, p. 235.
13. Ваганов Д. А. Журн. прикл. механики и техн. физики, 1975, № 2, с. 168.
14. Жирков П. В., Бостанджиян С. А., Боярченко В. И. Теорет. основы хим. технология, 1980, т. 14, № 5, с. 702.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
17.VII.1985

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»