

УДК 541.64:532(135+73)

## РАСПАД МОСТИКА ЖИДКОСТИ ОЛДРОЙДА – МЕТОД РЕОЛОГИЧЕСКОГО ТЕСТИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ<sup>1</sup>

© 2001 г. А. В. Базилевский, В. М. Ентов, А. Н. Рожков

Институт проблем механики Российской академии наук  
117526 Москва, пр. Вернадского, 101, корп. 1

Поступила в редакцию 03.08.2000 г.  
Принята в печать 21.02.2001 г.

Изучены реологические свойства полимерной жидкости по распаду жидкого мостика (утончающейся нити). Поведение жидкости при ее деформации в мостице (нити) моделировали обобщенным уравнением состояния Олдройда, учитывающим нелинейные эффекты, конечную растяжимость, наличие спектра времен релаксации. Разработан и программно реализован алгоритм определения реологических констант модели по экспериментально измеренной зависимости диаметра жидкой нити от времени. Экспериментально изучен процесс утончения нитей растворов полимеров с различной вязкостью растворителя. Исследованы растворы полиакриламида с  $M = 1.1 \times 10^7$  в интервале концентраций  $0.5\text{--}30000 \text{ млн}^{-1}$ . В качестве растворителя использовали воду и водно-глицериновые смеси. Установлено, что реологическое поведение исследуемых жидкостей удовлетворительно описывается моделью Олдройда с одним временем релаксации. Получены зависимости величин времени релаксации и модуля упругости от концентрации и вязкости растворителя. При этом обнаружено расхождение с предсказаниями молекулярных теорий полимерных растворов.

### ВВЕДЕНИЕ

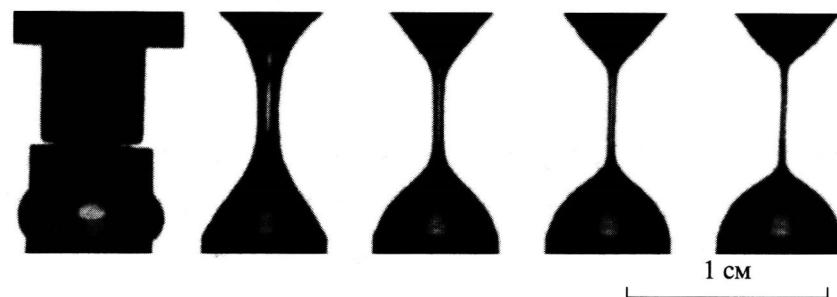
Если небольшую каплю жидкости поместить между двумя круглыми пластинами (дисками), которые затем начать медленно разводить, то ее свободная поверхность в зазоре приобретает характерную вогнутую форму – образуется жидкий мостик. При дальнейшем разведении пластин мостик становится неустойчивым, и начинается его распад под действием капиллярных сил. Формируется пережатие, которое в случае обычных жидкостей быстро утончается до разрыва. В случае полимерных жидкостей возможно формирование однородной по длине жидкой нити, утончающейся со временем (рис. 1). Процесс распада мостика и нити определяется конкуренцией капиллярных, инерционных и внутренних реологических сил, возникающих в жидкости при ее деформировании. Наблюдая этот распад, можно извлечь информацию о реоло-

гических свойствах жидкости. Привлекательность данного подхода прежде всего в том, что требуется ничтожно малое (одна капля) количество жидкости, а также в том, что комбинация современной видеотехники с персональным компьютером позволяет легко регистрировать и анализировать во всех деталях процесс распада мостика.

Идея использования явления самопроизвольного распада жидких мостиков для исследования реологии жидкости при растяжении была предложена и реализована в работе [1]. В дальнейшем она легла в основу ряда реометрических приборов, использующих различные (оптические и электрические) методы слежения за эволюцией нити во времени. Теоретически и экспериментально было показано [2, 3], что временная зависимость диаметра нити, возникающей на поздней стадии распада мостика, линейна для ньютоновской вязкой жидкости и имеет вид экспоненциальной функции для олдройдовской упруговязкой жидкости (в случае низкой сдвиговой вязкости). Это позволяет путем сравнения экспериментальных

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-01-00474).

E-mail: baz@ipmnet.ru (Базилевский Александр Викторович).



**Рис. 1.** Кадры видеозаписи процесса формирования и распада жидкого мостика раствора полимера.

данных с теоретическими предсказаниями выбирать из двух моделей более адекватную и в ее рамках определять соответствующие реологические константы – отношение вязкости к поверхностному натяжению для вязкой жидкости и время релаксации для упруговязкой. Измеряя скорость утончения нити, оказалось возможным сравнительно легко исследовать кинетику физико-химических процессов в полимерных растворах: деструкцию, сшивку и т.д. [4]. Перспективно также использование метода для медицинских приложений [5, 6].

В последнее время были предприняты попытки уточнить результаты теоретического анализа процесса распада мостика, чтобы добиться более точного количественного совпадения с экспериментами для вязкой жидкости [7, 8]. Обнаружена также корреляция значений времени релаксации, измеренных данным методом и стандартными методами сдвиговой реометрии [8, 9].

Цель настоящей работы – расширить возможности метода на случай, когда существенны оба эти свойства жидкости – сдвиговая вязкость и упругость. Пример такой жидкости – разбавленный раствор полимера в высоковязком растворителе. Предположено, что реологическое поведение таких жидкостей может быть описано моделью Олдройда с сохраненными вязкими членами, причем, чтобы учесть возможную полидисперсность молекулярной структуры, в рассмотрение вводится спектр времен релаксации [10]. Другой целью исследования было получение из экспериментальных данных по кинетике утончения нити информации о других физических свойствах полимерной жидкости – модуле упругости и конечной растяжимости упругой макромолекулярной структуры.

## РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Наше внимание было сконцентрировано на растворах высокомолекулярных полимеров. В настоящее время предполагается [11], что основные гидродинамические эффекты в полимерных растворах вызваны упругой деформацией макромолекул и значительным ростом эффективной вязкости в потоках с высокими продольными градиентами скорости. В “интенсивном течении” (т.е., когда скорость деформации превышает обратное время релаксации жидкости, а степень растяжения намного больше единицы), гибкие макромолекулярные клубки существенно растягиваются, как бы “армируют” жидкость. Их гидродинамическое взаимодействие с окружающим растворителем и другими макромолекулярными клубками приводит к высокому сопротивлению растяжению, что в конечном счете проявляется в росте эффективной продольной вязкости [1, 11, 12]. Именно такие большие деформации макромолекулярных клубков рассматривает модель Олдройда [10, 11]

$$\sigma = -p\mathbf{I} + 2\mu_0\mathbf{E} + \sum_{i=1}^n G_i(\mathbf{A}_i - \mathbf{I}) \quad (1)$$

$$\frac{D\mathbf{A}_i}{Dt} = \mathbf{A}_i \cdot \nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T \cdot \mathbf{A}_i - \frac{1}{\theta_i}(\mathbf{A}_i - \mathbf{I}) \quad (2)$$

Здесь и далее  $i$  идентифицирует отдельную релаксационную моду, которая в рамках модели не-взаимодействующих друг с другом упругих полимерных клубков (гантелей), соответствует фракции полимера с определенной ММ (предполагается, что для монодисперсного полимера существует только одна релаксационная мода);  $\sigma$  – тензор напряжений;  $p$  – давление;  $\mu_0$  – сдвиговая вязкость растворителя;  $G$  – модуль упругости,  $\mathbf{E}$  – тензор скорости деформации;  $\mathbf{A}$  – тензор упругой деформации;  $\mathbf{I}$  – единичный тензор;  $t$  – время;  $\nabla \mathbf{v}$  – градиент скорости;  $\theta$  – время релаксации. Из уравнений (1), (2) следует, что разгруженному состоянию жидкости соответствует равенство  $\mathbf{A} = \mathbf{I}$ .

Определяющие уравнения (1) и (2) вытекают из моделирования раствора полимера как набора упругих гантелей. Они могут рассматриваться также как феноменологическое описание. Используемая модель выражает два главных свойства раствора полимера: возможность накопления упругой деформации под действием потока – первый член в правой части уравнения (2) и релаксацию упругой деформации – второй член в правой части уравнения (2). Накопление упругой деформации происходит тогда, когда наибольшая вещественная часть собственного значения тензора  $\nabla v$  превышает обратное время релаксации  $1/\theta$ . Для больших упругих деформаций, когда влияние сдвиговой вязкости незначительно, они соответствуют общеизвестной модели Максвелла с верхней конвективной производной. При незначительных упругих деформациях рассматриваемая модель переходит в модель вязкой жидкости.

Для разбавленного раствора монодисперсного полимера, когда макромолекулярные клубки изолированы ( $nz_0^3 \leq 1$ ,  $n$  – число макромолекул в единице объема,  $z_0$  – размер клубка), реологические константы модели  $G$  и  $\theta$  оцениваются как  $G = 3nkT$ ,  $\theta = \pi\mu z_0^3/kT$ , где  $kT$  – температура Больцмана. Эти зависимости не согласуются количественно с немногочисленными имеющимися экспериментальными данными [13, 14], а дают лишь порядки величин констант. Согласно приведенным соотношениям, упругий модуль и время релаксации зависят от концентрации полимера в растворе  $c$  и ММ полимера  $M$  как  $G \sim c/M$ ,  $\theta \sim M^{3/2}$ .

Если жидкость подвергается интенсивному растяжению вдоль одной оси, например  $x$  ( $di/dx \gg 1/\theta$ ,  $\lambda \gg 1$ ,  $\lambda$  – степень растяжения жидкого элемента), то компонента  $A_i$  становится много больше единицы. Принимая во внимание соотношение  $\partial v/\partial x = (1/\lambda)D\lambda/Dt$ , из уравнений (1), (2) можно получить следующие оценки диагональных членов тензора  $A$ :

$$A_{ix} = \lambda^2 \exp(-t/\theta_i) \gg A_{iy}, A_{iz} \rightarrow \frac{1}{1 + \frac{\partial v}{\partial x} \theta_i} \quad (3)$$

$$\tau_i \equiv G_i(A_{ix} - 1) \approx G_i \lambda^2 \exp(-t/\theta_i)$$

В рамках молекулярной интерпретации  $A_x$  – квадрат степени растяжения макромолекулярного клубка в  $x$ -направлении:  $A_x = (z/z_0)^2$ , где  $z$  является  $x$ -проекцией длины макромолекулы.

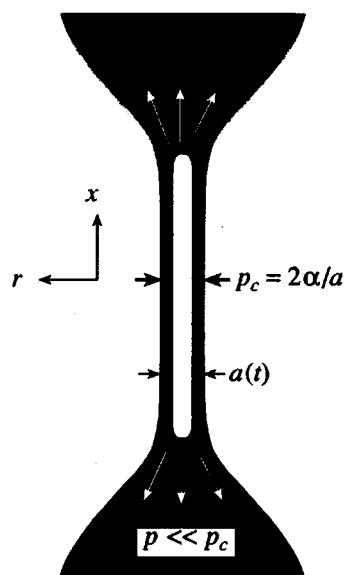


Рис. 2. Фотография жидкой нити со схематическими пояснениями.  $p_c$  – капиллярное давление в нити,  $p$  – капиллярное давление в примыкающем макрообъеме (капле),  $a(t)$  – диаметр нити.

## ДИНАМИКА НИТИ

Пусть ось  $x$  цилиндрической системы координат ( $x, r, \phi$ ) совпадает с осью нити (рис. 2). Нить однородна вдоль своей оси, и ее текущий диаметр  $a = a(t)$  зависит только от времени. В этом случае

$$\nabla v = E = \begin{pmatrix} E_x & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{E_x}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{E_x}{2} \end{pmatrix}, \quad E_x = -\frac{2da}{a dt} \quad (4)$$

Уравнение (1) определяет поле напряжений

$$\sigma_x = -p + 2\mu_0 E_x + \sum_i G_i (A_{ix} - 1)$$

$$\sigma_r = -p - \mu_0 E_x + \sum_i G_i (A_{ir} - 1)$$

или

$$\sigma_x - \sigma_r = 3\mu_0 E_x + \sum_i G_i (A_{ix} - A_{ir}) \quad (5)$$

Простые оценки показывают, что гибкие макромолекулы в утончающейся капиллярной нити сильно растянуты вдоль ее оси [1, 10, 15]. Это означает, что в выражении (5)  $A_i \equiv A_{ix} \gg 1 \geq A_{ir}$ .

Уравнение для упругой деформации следует из кинематики утончения нити (4) и уравнения (2)

$$\frac{dA_i}{dt} = -\frac{4}{a} \frac{da}{dt} A_i - \frac{1}{\theta_0} (A_i - 1) \quad (6)$$

Интегрирование последнего уравнения в случае больших упругих деформаций дает (ср. с формулой (3))

$$A_i \approx \frac{A_{is} a_s^4}{a^4} \exp\left(-\frac{t - t_s}{\theta_i}\right) \quad (7)$$

(индекс  $s$  идентифицирует некоторое промежуточное состояние нити).

Рассматривается равновесное состояние нити, когда капиллярные силы уравновешиваются внутренними реологическими силами, в то время как силы инерции незначительны. В этом случае граничное условие на поверхности нити имеет вид  $\sigma_r = -p_c = -2\alpha/a$ , где  $p_c$  – капиллярное давление и  $\alpha$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Тогда с учетом выражений (4) и (7) уравнение (5) преобразуется к виду

$$\frac{\alpha \sigma_x}{2\alpha} + 1 + \frac{3\mu_0 da}{\alpha dt} = \frac{1}{2\alpha} \frac{a_s^4}{a^3} \sum_i G_i A_{is} \exp\left(-\frac{t - t_s}{\theta_i}\right) \quad (8)$$

Ключевой проблемой является значение осевой компоненты  $\sigma_x$  в уравнениях (5) и (8). Если ограничиться рассмотрением только поздней стадии распада мостика, когда капиллярное давление в капле (макрообъеме) много меньше капиллярного давления в нити, то величина  $\sigma_x$  определяется главным образом процессом перетекания жидкости из нити в каплю и, как было показано ранее теоретически [15], может иметь порядок  $\sigma_x = -2\alpha/a$ . Для разбавленных растворов высокомолекулярных полимеров, способных к большим упругим деформациям на фоне малой сдвиговой вязкости, естественно предположить, что  $\sigma_x \ll \sigma_r$  [1]. Это соответствует свободному, без торможения (сопротивления), втеканию жидкости в каплю. Указанное предположение получило экспериментальное подтверждение при прямых измерениях напряжений в нитях полимерных растворов [16, 17]. Поэтому для предельного случая маловязкой полимерного раствора, считая в уравнении (5)  $\sigma_x = 0$  и  $\mu_0 \rightarrow 0$ , в результате интегрирования получаем экспоненциальный закон утончения нити

$$a = \sum_i a_{is} \exp\left(-\frac{t - t_s}{3\theta_i}\right), \quad a_{is} = \left(\frac{G_i A_{is} a_s^4}{2\alpha}\right)^{1/3} \quad (9)$$

В частности, закон утончения нити полимерной жидкости с одним временем релаксации имеет вид

$$a = a_s \exp\left(-\frac{t - t_s}{3\theta}\right) \quad (10)$$

В другом предельном случае – нить неупругой вязкой жидкости ( $G_i \rightarrow 0$  или  $\theta_i \rightarrow 0$ ) – осевое сжимающее напряжение в нити является следствием торможения жидкости при ее втекании в каплю. Поэтому естественно предположить, что величина напряжения пропорциональна вязкости жидкости и скорости ее втекания в каплю  $v_0$ :

$$\sigma_x \sim \mu_0 v_0, \text{ где } v_0 = -\frac{2l da}{a dt}, \quad l \text{ – длина нити. Иначе го-}$$

воря,  $\sigma_x = 3\gamma(l, \dots) \frac{\mu_0 da}{a dt}$ ,  $\gamma(l, \dots)$  – коэффициент пропорциональности, зависящий по крайней мере от длины нити. С учетом этого уравнение (8) преобразуется к виду

$$1 + \frac{3\mu da}{\alpha dt} = \frac{1}{2\alpha} \frac{a_s^4}{a^3} \sum_i G_i A_{is} \exp\left(-\frac{t - t_s}{\theta_i}\right), \quad (11)$$

где  $\mu = (1 + \gamma)\mu_0$ .

Предполагая коэффициент  $\gamma$  постоянным, получим линейный закон утончения нити ньютоновской вязкой жидкости ( $G_i \rightarrow 0$  или  $\theta_i \rightarrow 0$ )

$$a = a_s - \frac{\alpha}{3\mu} (t - t_s) \quad (12)$$

Имеющиеся многочисленные экспериментальные данные подтверждают предсказываемые формулами (10) и (12) законы утончения нити: экспоненциальный для упругой маловязкой жидкости и линейный для вязкой жидкости. Это подтверждает правомерность предположений, сделанных при выводе уравнения (11). На основе данного уравнения можно построить процедуру определения реологических констант жидкости  $\mu/\alpha$ ,  $G_i/\alpha$ ,  $\theta_i$  по экспериментально измеряемой зависимости диаметра нити от времени методами регрессионного анализа.

## АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим случай полимерной жидкости с одним временем релаксации. Пусть имеется экспериментально измеренная зависимость диаметра нити от времени. Задача состоит в том, чтобы найти константы уравнения (11), соответствующие наилучшему приближению решения уравнения к экспериментальным точкам. Для выполнения регрес-

сионного анализа "моднодисперсный" вариант уравнения (11) удобно представить в форме

$$a^3 + \frac{3\mu}{\alpha} a^3 \frac{da}{dt} = \frac{a_s^4}{2\alpha} G A_s \exp\left(-\frac{t-t_s}{\theta}\right)$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$F = -C \left( \exp\left(-\frac{t-t_s}{\theta}\right) - 1 \right), \quad (13)$$

где

$$F = B(a^4 - a_s^4) + \int_{t_s}^t a^3 dt, \quad (14)$$

$$B = \frac{3\mu}{4\alpha}, \quad C = \frac{G\theta A_s a_s^4}{2\alpha}$$

Интегрируя уравнение (13) и комбинируя его с исходным выражением, получим

$$W(t) = \int_{t_s}^t F dt + \theta F - Ct = 0 \quad (15)$$

Для упрощения регрессионного анализа и повышения точности ограничимся случаем, когда величина  $B$  известна, а определению подлежат параметры  $\theta$  и  $C$ , характеризующие упругие свойства раствора. Если бы зависимость  $a = a(t)$ , а, следовательно, и  $F = F(t)$ , были точно известны, то в качестве значений  $\theta$  и  $C$  следовало бы выбрать такие, при которых равенство (15) выполняется для любых  $t$ . Однако мы имеем лишь экспериментально измеренную зависимость  $a_k, t_k$ , содержащую ошибки измерения. В связи с этим входящая в соотношение (15) величина  $F$  может быть рассчитана лишь приближенно. Основная идея данного регрессионного анализа состоит в нахождении величин  $\theta$  и  $C$ , обеспечивающих наилучшее приближенное выполнение равенства (15). Для оценки качества приближения используется  $\chi^2$ -статистика

$$Y = \frac{1}{N-2} \sum_{k=1}^{k=N} \frac{W_k^2(\theta, C)}{(\Delta W_k)^2}, \quad (16)$$

где  $W_k$  рассчитывается по экспериментальной зависимости  $a_k, t_k$  в соответствии с соотношениями (14) и (15) для данного набора дискретных моментов измерения  $t_k$ ;  $N$  – число экспериментальных точек;  $N-2$  – число степеней свободы;  $\Delta W_k$  – априорная точность определения  $W_k$ .

В качестве значений  $\theta$  и  $C$  выбираются значения, минимизирующие функционал (16).

Величины  $\Delta W_k$  рассчитываются в предположении, что основной источник экспериментальных ошибок – ошибка измерения диаметра нити  $\Delta a$ , являющаяся постоянной для данного прибора. Детальный анализ показывает, что погрешность определения  $\Delta W_k$  определяется главным образом членом  $\theta F$  в уравнении (15). Это утверждение следует из процедуры сглаживания ошибок интегрированием, а также из близости порядков величин  $\theta$  и  $t_N$  [18]. Следовательно,

$$\begin{aligned} (\Delta W_k/\theta)^2 &= (\Delta F_k)^2 = (4Ba_k^3\Delta a)^2 + \\ &+ (4Ba_s^3\Delta a)^2 + \sum_1^k \left( 3a_j^2 \frac{t_N}{N} \Delta a \right)^2 = \\ &= (\Delta a^2) \left[ (4Ba_k^3)^2 + (4Ba_s^3)^2 + \left( \frac{t_N}{N} \right)^2 \sum_1^k (3a_j^2)^2 \right] \end{aligned} \quad (17)$$

В эксперименте интервал времени между последовательными измерениями диаметра нити постоянен  $\Delta t = t_N/N$ . Из условий минимума величины  $Y$

$$\frac{\partial Y}{\partial \theta} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial Y}{\partial C} = 0$$

имеем систему линейных уравнений

$$\begin{cases} \theta \left[ \sum_1^N \frac{F_k^2}{(\Delta F_k)^2} \right] + C \left[ \sum_1^N \frac{-t_k F_k}{(\Delta F_k)^2} \right] = -\sum_1^N \frac{t_k \int_{t_s}^{t_k} F dt}{(\Delta F_k)^2} \\ \theta \left[ \sum_1^N \frac{-t_k F_k}{(\Delta F_k)^2} \right] + C \left[ \sum_1^N \frac{t_k^2}{(\Delta F_k)^2} \right] = \sum_1^N \frac{t_k \int_{t_s}^{t_k} F dt}{(\Delta F_k)^2} \end{cases} \quad (18)$$

Коэффициенты системы (18) вычисляются из экспериментально измеренной зависимости  $a_k, t_k$ . Решение этой системы дает значения  $\theta$  и  $C$ , обеспечивающие наилучшее приближение.

### ПРЕДЫСТОРИЯ ДЕФОРМАЦИИ ЖИДКОСТИ В НИТИ

Из формулы (14) следует, что для вычисления величины модуля упругости  $G$  (или  $G/\alpha$ ) недостаточно определить лишь значения  $C$  и  $\theta$ . Необходимо также знать величины  $A_s$  и  $a_s$ , отвечающие моменту  $t_s$ . Удобно выбрать состояние  $t_s, a_s, A_s$  соответствующим равновесному состоянию однородной нити, когда внутренние реологические силы уравновешиваются исключительно капилляр-

ными силами. Предположим, что жидкий мостик (а затем и нить) формируются в результате растяжения капли жидкости между двумя пластиинами (дисками). Начальный диаметр жидкого элемента  $D_0$ . Момент времени  $t = 0$  соответствует началу процесса растяжения. При этом величину  $A_i$ , можно определить, используя соотношение (3). Но если предыстория деформации (т.е. времененная зависимость минимального диаметра мостика от начала деформирования вплоть до формирования однородной нити) известна, то может быть получена более точная формула. Действительно, поиск решения уравнения (6) в виде  $A_i = \gamma(t)\exp(-t/\theta_i)a^4(t)$  ведет к следующему выражению:

$$A_i = \frac{\left(D_0^4 + \frac{1}{\theta_i} \int_0^t a^4(\tau) \exp\left(\frac{\tau}{\theta_i}\right) d\tau\right) \exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right)}{a^4} \quad (19)$$

Формула (19) справедлива не только для больших, но и для любых значений  $A_i$ . Это позволяет определить величины  $A_i$  в процессе неравновесного перехода капля (образец) – мостик – нить, когда инерционные и внешние движущие силы существенны. Из уравнения (19) следует, что при постепенном изменении  $a$  ( $D_0^4/a^4 - 1)\exp(-t/\theta_i) < A_i < D_0^4/a^4$ ). При расчетах более удобна преобразованная форма уравнения (19)

$$A_i = 1 - \frac{\exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right)}{a^4} \int_0^t \exp\left(\frac{\tau}{\theta_i}\right) \frac{da^4}{d\tau} d\tau \quad (20)$$

### КОНЕЧНАЯ РАСТЯЖИМОСТЬ МАТЕРИАЛА

Уравнения (8)–(10) предсказывают бесконечное время жизни нити полимерной жидкости. Однако в реальности время жизни полимерной нити конечно и лишь в несколько раз превосходит время релаксации (см., например, ниже рис. 6, 7). Для объяснения этого факта были предложены два возможных механизма. Первый связан с конечной упругой растяжимостью макромолекулы [10, 15], второй – с механической деструкцией макромолекул при большом растяжении [18]. В настоящее время невозможно однозначно определить, какой из механизмов является преобладающим. Здесь рассмотрим только первый и для простоты ограничимся случаем жидкости с одним временем релаксации, хотя данный анализ может быть легко обобщен на случай полидисперсной жидкости.

Чтобы учесть конечную растяжимость материала, умножим последние члены уравнений (1) и (2) на некоторую функцию  $f(A)$ , равную единице всюду за исключением окрестности предельного значения  $A = A_\infty$ , где она резко возрастает и влияние конечной растяжимости становится существенным. Тогда уравнения (5) и (6) могут быть преобразованы к виду ( $A \gg 1$ )

$$\frac{2\alpha}{a} = -\frac{6\mu}{a} \frac{da}{dt} + GAf(A)$$

$$\frac{d}{dt} \ln(Aa^4) = -\frac{1}{\theta} f(A)$$

Исключение отсюда функции  $f(A)$  приводит к уравнению, справедливому для любого  $A$ :

$$\frac{2\alpha}{a} = -\frac{6\mu}{a} \frac{da}{dt} - G\theta A \frac{d}{dt} \ln(Aa^4) \quad (21)$$

Предположим далее, что влияние конечной растяжимости (функция  $f$  отличается от единицы) проявляется только в достаточно узком диапазоне значений  $A$  ( $A_1, A_\infty$ ),  $A_\infty - A_1 \ll A_\infty$ . Тогда в уравнении (21) при  $A \in (A_1, A_\infty)$  можно положить  $A = A_\infty$ . В результате получаем уравнение утончения нити аналогичное уравнению для ньютоновской вязкой жидкости

$$\frac{da}{dt} = -\frac{\alpha}{3\mu + 2G\theta A_\infty} = -\frac{\alpha}{3\mu_{\text{эфф}}}, \quad (22)$$

где  $\mu_{\text{эфф}} = \mu + \frac{2}{3} G\theta A_\infty$  – эффективная вязкость при больших  $A_\infty$ , многократно превосходящая исходную.

Таким образом, утончение нити описывается уравнением (8) если  $A < A_\infty$ , и уравнением (22), если  $A = A_\infty$ . Существенно, что это немедленно ведет к разрыву за конечное время.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследованы растворы полиакриламида (ПАА) с  $M = 1.1 \times 10^7$  и степенью гидролиза 19%. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду ( $W$ ), глицерин ( $G_0, G_1, G_2$ ), водно-глицериновые смеси ( $GW_2, GW_3$ ). Сдвиговую вязкость исследуемых жидкостей измеряли на ротационном вискозиметре "Реотест-2". Все эксперименты проводили при  $18.5\text{--}21^\circ\text{C}$ .

Слежение за эволюцией мостика осуществляли двумя способами. Для анализа общей картины распада мостика применяли запись видеоизображения в память компьютера с последующей программной обработкой. В основном же с помощью разрабо-

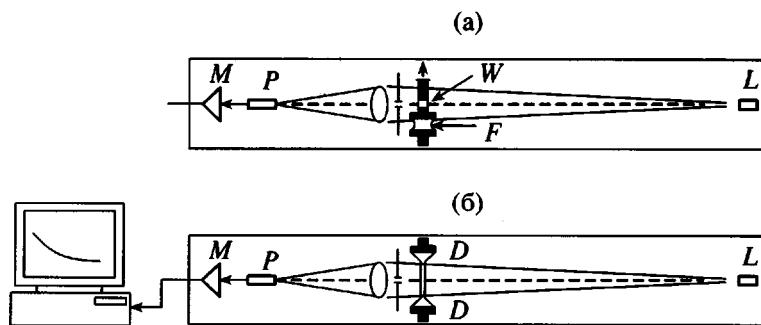


Рис. 3. Принципиальная схема прибора “микроРЕОТЕСТЕР”: а – исходное положение при сведенных дисках  $D$ , б – положение после разведения дисков,  $F$  – исследуемая жидкость между дисками,  $W$  – отверстие в штоке для регистрации момента начала движения верхнего диска,  $L$  – источник света,  $P$  – приемник света,  $M$  – предварительный усилитель.

тного авторами прибора “микроРЕОТЕСТЕР” фиксировали лишь изменение минимального (срединного) диаметра мостика. Принципиальная схема прибора показана на рис. 3.

Прибор работает следующим образом. Образец исследуемой жидкости  $F$  помещается в зазор между двумя круглыми дисками (в данной работе использовали диски диаметром 6 мм). Затем верхний диск отводится вверх и фиксируется на некотором расстоянии от нижнего диска. В результате этого мостик теряет устойчивость, формируется жидккая нить, которая затем начинает утончаться под действием капиллярных сил. Конструктивно устройство состоит из измерительного модуля, соединенного с персональным компьютером.

Диаметр нити определяется по степени перекрытия нитью светового потока. Для этого применена оптико-электронная система, состоящая из источника освещения  $L$ , щели, линзы, фотодиода  $P$  с предварительным усилителем  $M$ . В качестве светового источника могут быть использованы миниатюрные лампы накаливания, светодиоды, лазерные диоды. В держателе верхнего диска имеется окно, которое пропускает световой поток при сведенных дисках, позволяя определить момент начала растяжения образца (движения верхнего диска), а также оценить точность измерения диаметра, связанную с шумами электроники. Для автоматической обработки данных электрический сигнал с фотоприемника посредством аналого-цифрового преобразователя вводится в персональный компьютер. Разработанное программное обеспечение позволяет проводить в автоматическом режиме сравнение получаемой экспериментальной зависимости с теоретическими предсказаниями для жидкостей различного реологического поведения, выбор наиболее адекватной реологической модели и определение ее реологических констант.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенный выше теоретический анализ основан на предположении, что величина  $\mu/\alpha$  известна для каждого растворителя. Чтобы ее определить, предварительно исследовали утончение нитей чистого растворителя (глицерина и водно-глицериновых смесей). В согласии с формулой (12) зависимости диаметра нити от времени оказались линейными (типичный результат показан на рис. 4). В связи с этим экспериментальные данные аппроксимировали уравнением (12), а величину  $\mu/\alpha$  находили методом регрессионного анализа. Здесь и далее степень адекватности теории эксперименту определялась критерием  $\chi^2$

$$\chi^2 = \frac{1}{N-v} \sum_1^N \frac{(a(t_k) - a_k)^2}{(\Delta a)^2}, \quad (23)$$

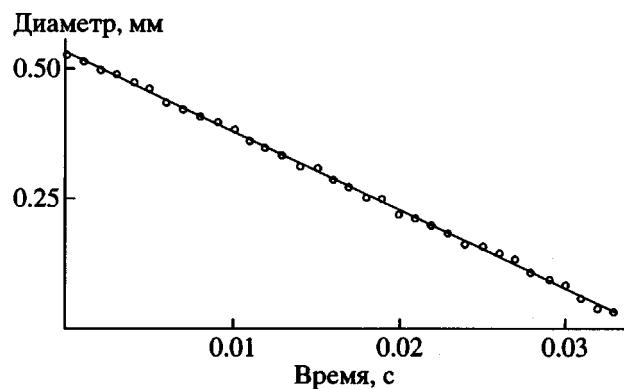


Рис. 4. Пример результатов тестирования глицерина G2. Зависимость диаметра нити от времени. Кружки – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация моделью Ньютона ( $\chi^2 = 0.23$ ,  $\mu/\alpha = 22.04$  с/м; среднее из 32 измерений значение  $\mu/\alpha = 24.38 \pm 3\%$ ).

где  $N$  – число анализируемых экспериментальных точек;  $v$  – число констант, определяемых в процессе регрессии (в случае формулы (12),  $v = 2$ );  $a(t_k)$  и  $a_k$  –

соответственно теоретические и экспериментальные значения диаметра нити в одни и те же моменты времени  $t_k$ ;  $\Delta a$  – точность измерения диаметра.

Результаты экспериментов дают следующие значения величины  $\mu/\alpha$

Жидкость	G0	G1	G2	GW2	GW3
$\mu/\alpha$ , с/м	$28.5 \pm 4\%$	$32.7 \pm 2\%$	$24.3 \pm 3\%$	$13.0 \pm 3\%$	$18.0 \pm 3\%$

Здесь и ниже точность результатов определяли как меру разброса экспериментальных точек (диаметров нити), и она не связана с ошибками при приготовлении растворов, их деградации и т.п.

Литературные значения поверхностного натяжения и вязкости глицерина таковы:  $\alpha = 0.0647$  Н/м,  $\mu_0 = 14.7$  Пас. Наши измерения на ротационном вискозиметре вязкости ряда образцов глицерина дали значения 12.5, 13.0, 14.5 Пас при 21°C. Расхождение со справочными данными можно отнести к высокой гигроскопичности глицерина, а также к более высокой температуре измерения. Следовательно, принимаем, что для глицерина  $\mu_0/\alpha = 19.3 - 22.4$  с/м.

Так как скорость втекания в каплю прямо пропорциональна длине нити, естественно предположить зависимость получаемых результатов от длины нити. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты с нитями различной длины. Результаты в виде зависимости отношения вязкости  $\mu$ , измеряемой по распаду мостика, и  $\mu_0$  показаны на рис. 5. За длину нити принималось расстояние между апексами верхней и

нижней капель после распада нити. Несмотря на значительный разброс данных, отчетливо видна тенденция к сближению значений вязкости по мере уменьшения длины нити. Это косвенно подтверждает предложенный выше механизм замедления распада нити вязкой жидкости.

Представленные выше значения  $\mu/\alpha$  раствора-тия использовали затем для обработки экспериментов с растворами полимеров. Следует отметить, что из-за низкой вязкости и, следовательно, преобладания инерционных сил, не удается сформировать нити из чистой воды. Для воды известны следующие значения констант:  $\mu = 0.001$  Пас,  $\alpha = 0.071$  Н/м, тогда  $\mu/\alpha = 0.0141$  с/м.

Типичные кривые утончения нитей полимерных растворов показаны на рис. 6, 7. Во всех случаях наблюдается участок быстрого утончения, который соответствует неравновесному режиму, когда капиллярные силы уравновешиваются инерционными силами, а упругие напряжения еще не успели развиться. Также имеется участок достаточно медленного утончения. Это равновесное утончение соответствует ситуации, когда капиллярные силы уравновешены внутренними напряжениями в жидкости, а инерционные силы несущественны из-за замедления всего процесса. Точка  $t_s$ ,  $a_s$  выбирается как одна из экспериментальных точек  $t_k$ ,  $a_k$  на равновесной ветви кривой. Чтобы в регрессионном анализе участвовало максимальное число экспериментальных точек, момент  $t_s$ ,  $a_s$  следует выбирать близко к точке перехода от неравновесного к равновесному участку кривой утончения нити. Для этого использовали процедуру сканирования (последовательного перебора) всех экспериментальных точек, и за точку  $t_s$ ,  $a_s$ , принимали ту последнюю точку в последовательности  $t_k$ ,  $a_k$ , для которой наклон экспериментальной кривой  $a(t)$  больше соответствующего наклона для чистого раствора-тия,  $da/dt = -\alpha/(3\mu)$ . Оказалось, что результаты тестовых вычислений для различного выбора точек  $t_s$ ,  $a_s$  на равновесной ветви кривой различаются незначительно. На рис. 6, 7 точки  $t_s$ ,  $a_s$  отмечены кружками.

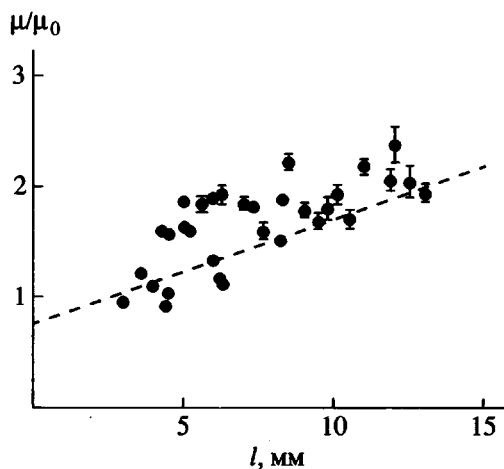
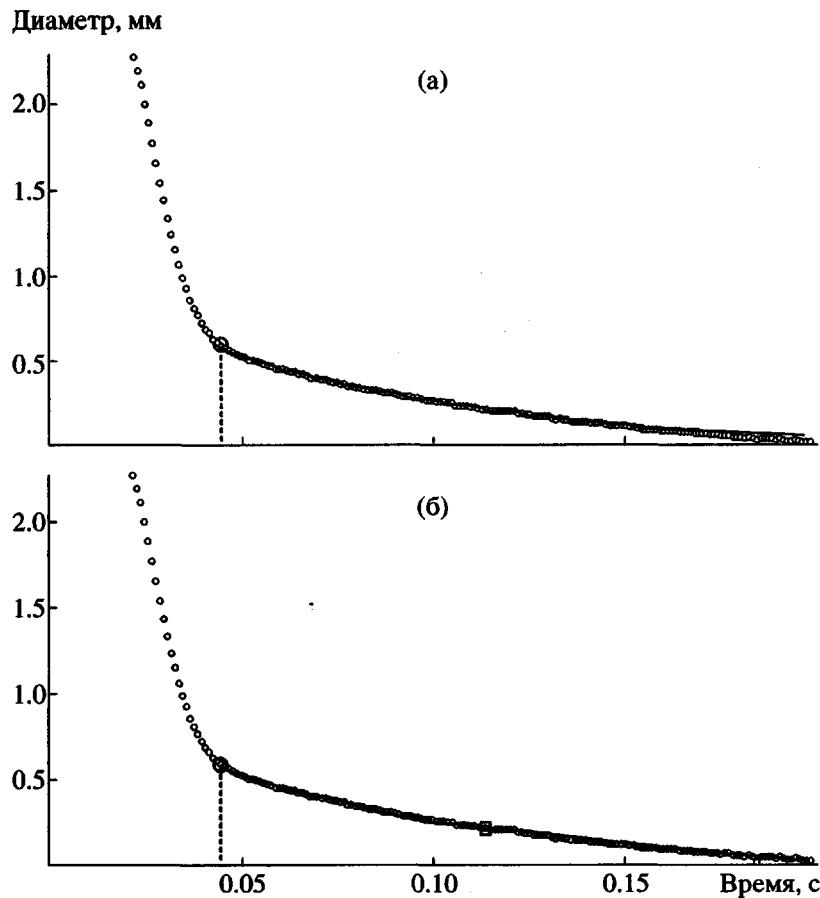


Рис. 5. Отношение вязкости глицерина  $\mu$ , определенной по утончению нити, к сдвиговой вязкости  $\mu_0$ , измеренной на ротационном вискозиметре, в зависимости от длины нити  $l$ . Штриховая прямая – аппроксимация линейной функцией.



**Рис. 6.** Пример результатов тестирования раствора ПАА в воде ( $c = 100 \text{ млн}^{-1}$ ) без учета (а) и с учетом (б) конечной растяжимости. Зависимость диаметра нити от времени. Кружки – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация моделью Олдройда, штриховая прямая – используемая в алгоритме обработки кривая утончения нити чистого растворителя (воды). Большим кружком отмечена точка начала равновесной стадии утончения. На кривой рисунка (б) прямоугольником показана точка  $t_f$ ,  $a_f$  перехода в область конечной растяжимости. Результат обработки:  $\chi^2 = 4.47$  для (а) и  $\chi^2 = 1.05$  для (б),  $\theta = 0.023 \text{ с}$ ,  $G/\alpha = 1.067 \text{ м}^{-1}$ , предельная растяжимость  $\sqrt{A_\infty} = 90.8$ .

Таким образом, процедура вычислений включала обработку массива данных  $t_k, a_k$  ( $t_k \in [t_s, t_N]$ ) при помощи уравнений (14), (17), (18) и определение величин  $\theta$  и  $C$ . Затем, чтобы найти  $A_s$ , данные  $t_k, a_k$  ( $t_k \in [0, t_s]$ ) численно интегрировали и обрабатывали с использованием уравнения (20). Уравнение (14) давало величину модуля упругости  $G$ .

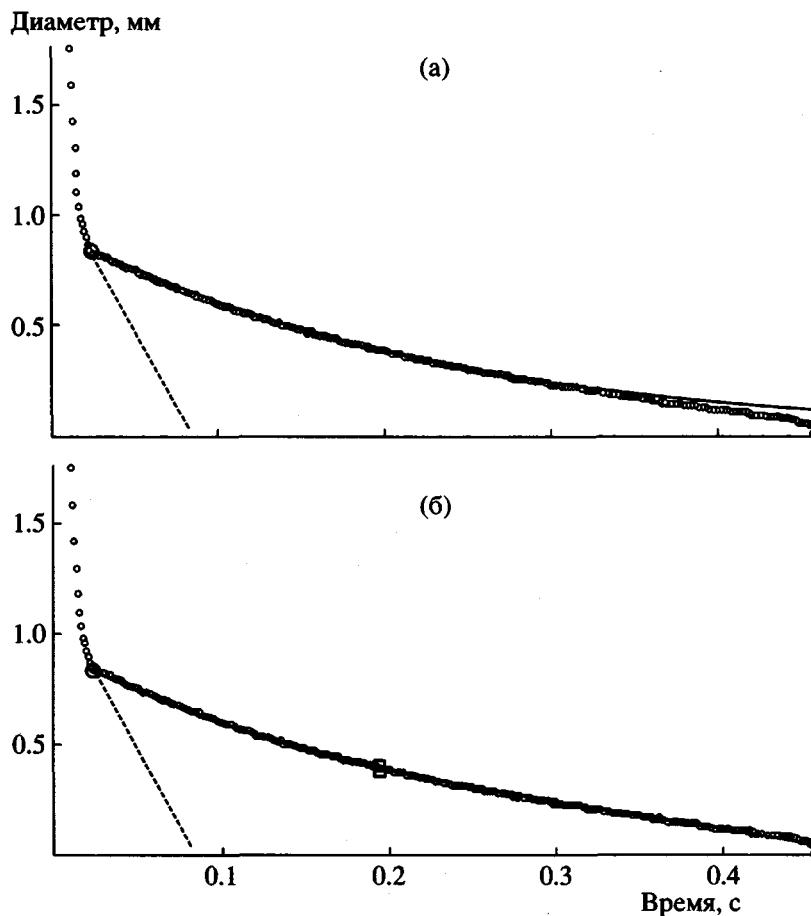
Чтобы учесть эффекты конечной растяжимости упругой структуры полимерного раствора, использовали уравнение (22). Предполагалось, что имеется некоторая точка  $t_f, a_f$  ( $t_f \in [t_s, t_N]$ ), такая, что утончение нити соответствует “монодисперсному” варианту уравнения (8) для  $t \in [t_s, t_f]$  и уравнению (22) для  $t \in [t_f, t_N]$ , т.е.  $A(t_f) = A_\infty$ . Анализ данных при  $t \in [0, t_f]$  давал величины  $\theta, G, A_s, t_s, a_s$ . Затем, интегрируя уравнение (8), можно оп-

ределить  $a(t_f)$ , соответствующую последней точке аппроксимирующей кривой.

Экспериментальные точки в диапазоне  $t_k \in [t_f, t_N]$  аппроксимировали зависимостью, вытекающей из уравнения (22)

$$a = a_f - \frac{\alpha}{3\mu + 2G\theta A_f} (t - t_f)$$

Получаемую таким способом общую аппроксимирующую зависимость ( $t \in [t_s, t_N]$ ) сравнивали с экспериментальными данными в соответствии с уравнением (23). Сканирование (последовательный перебор) точек в интервале  $t_f \in [t_s, t_N]$  позволяет найти время  $t_f$ , обеспечивающее минимальное значение  $\chi^2$  в уравнении (23). Принималось, что именно эта точка является точкой перехода к конечной растяжимости. Рисунки 6б, 7б демонст-



**Рис. 7.** Пример результатов тестирования раствора ПАА в глицерине ( $c = 5 \text{ млн}^{-1}$ ) без учета (а) и с учетом (б) конечной растяжимости. Зависимость диаметра нити от времени. Кружки – экспериментальные точки; сплошная линия – аппроксимация моделью Олдройда, штриховая прямая – используемая в алгоритме обработки кривая утончения нити чистого растворителя (глицерин G2). Большим кружком отмечена точка начала равновесной стадии утончения. На кривой рисунка (б) прямоугольником показана точка  $t_f$ ,  $a_f$  перехода в область конечной растяжимости. Результат обработки:  $\chi^2 = 8.03$  для (а) и  $\chi^2 = 1.66$  для (б),  $\theta = 0.077 \text{ с}$ ,  $G/\alpha = 0.906 \text{ м}^{-1}$ , предельная растяжимость  $\sqrt{A_\infty} = 69.8$ .

рируют результат обработки эксперимента с учетом эффектов конечной растяжимости. При этом использованы те же экспериментальные данные, что и показанные на рис. 6а, 7а. Уменьшение величины  $\chi^2$  указывает на явное улучшение соответствия теории эксперименту при учете эффектов конечной растяжимости. В частности, заметно улучшается аппроксимация последних экспериментальных точек на кривой утончения нити.

Из представленных выше данных видно, что уравнения (1) и (2) модели Олдройда позволяют

достаточно хорошо описать экспериментальные данные по утончению нитей. Поэтому следя за процессом утончения нитей растворов ПАА в вязком растворителе, можно вычислить реологические константы модели. Результаты таких исследований в виде зависимости времени релаксации от концентрации полимера в растворе показаны на рис. 8. Экспериментальные данные могут быть аппроксимированы степенным законом  $\theta = Kc^n$ . Значения параметра  $n$  для исследуемых жидкостей табулированы:

Растворитель	G0	G1	G2	GW2	GW3	W
$n$	$0.85 \pm 0.06$	$0.77 \pm 0.05$	$0.89 \pm 0.03$	$0.85 \pm 0.05$	$0.84 \pm 0.05$	$0.83 \pm 0.02$

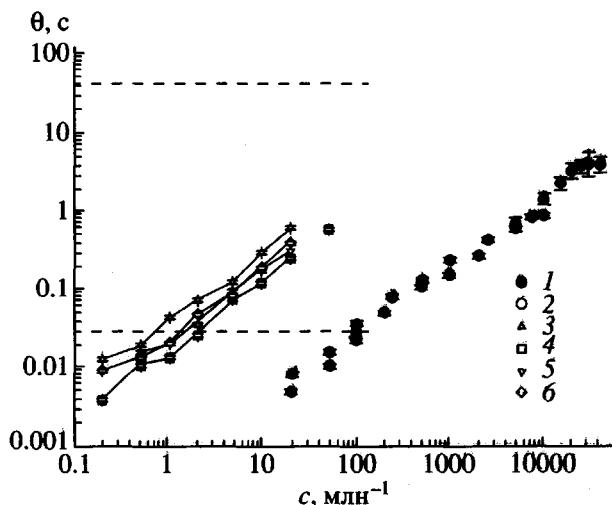


Рис. 8. Зависимость времени релаксации  $\theta$  от концентрации  $c$  раствора ПАА в воде  $W$  (1), в глицерине  $G0$  (2),  $G1$  (3),  $G2$  (4) и в водно-глицериновой смеси  $GW2$  (5),  $GW3$  (6). Штриховые кривые – теоретические значения, рассчитанные по формуле  $\theta = \pi\mu z_0^3/kT$  для раствора ПАА в глицерине (верхняя кривая) и в воде (нижняя кривая).

Интересно отметить, что даже для очень разбавленных растворов время релаксации зависит от концентрации. Это означает, что имеет место взаимодействие между макромолекулами, хотя молекулярные клубки удалены друг от друга (оценка концентрации, при которой клубки начинают перекрываться, дает для используемого ПАА значение  $c = 100$  млн $^{-1}$ ).

Зависимость времени релаксации от вязкости растворителя оказалась значительно слабее ожидаемой (согласно молекулярной теории, время релаксации раствора прямо пропорционально вязкости растворителя). Так, вязкость глицерина превышает вязкость воды в 1000 раз, а время релаксации растворов на основе глицерина больше времени релаксации водных растворов только ~10 раз. Существует также большое расхождение между экспериментально наблюдаемыми и теоретическими величинами времени релаксации.

Зависимость модуля упругости от концентрации полимера показана на рис. 9. Видна зависимость модуля от вязкости растворителя и весьма слабая зависимость от концентрации. Это также противоречит молекулярным теориям, которые предсказывают линейную зависимость модуля от концентрации и его независимость от вязкости растворителя.

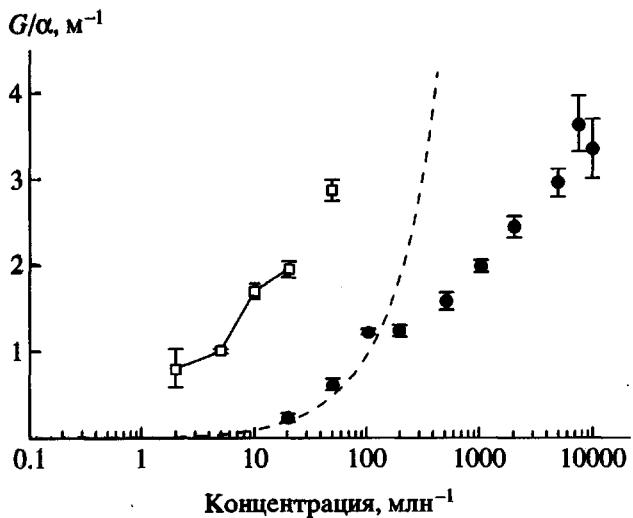


Рис. 9. Зависимость отношения модуля упругости  $G$  к поверхностному натяжению  $\alpha$  от концентрации раствора ПАА в воде  $W$  (темные точки) и в глицерине  $G2$  (светлые точки). Штриховая кривая – результат расчета по формуле  $G = 3nkT$  и  $\alpha \approx 0.066$  Н/м.

Для диапазона концентраций от 0.5 до 500 млн $^{-1}$  значения предельной растяжимости  $\sqrt{A_\infty}$  лежат в узком диапазоне от 50 до 90, что соответствует теоретическим оценкам.

Полученные в настоящей работе величины времени релаксации и модуля упругости по порядку величины совпадают с результатами других экспериментов авторов [14]. Некоторые расхождения могут быть связаны с различной природой используемых растворителей (глицерина и воды) или наличия у полимерной системы релаксационного спектра, по-видимому, по-разному проявляющегося в различных течениях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Базилевский А.В., Воронков С.И., Ентов В.М., Рожков А.Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 336.
- Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н. А.с. 1318845 СССР// Б.И. 1987. № 23. С. 144.
- Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N. // Proc. Golden Jubilee Meeting of the British Society of Rheology and Third European Rheology Conference. Edinburgh, UK, 1990. P. 41.
- Базилевский А.В., Ентов В.М., Карпов А.В. Лerner М.М., Швецов И.А. // Препр. ИПМ АН СССР. 1991. № 485. 42 с.

5. Базилевский А.В., Рожков А.Н., Фаустова М.Е. // Пульмонология. 1992. № 4. С. 17.
6. Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N. // Biorheology. 1992. V. 29. № 1. P. 157.
7. Kolte M.I., Szabo P. // J. Rheology. 1999. V. 43. № 3. P. 609.
8. McKinley G.H., Tripathi A. // J. Rheology. 2000. V. 44. № 3. P. 653.
9. Liang R.F., Mackley M.R. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1994. V. 52. P. 387.
10. Entov V.M., Hinch E.J. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1997. V. 72. P. 31.
11. Hinch E.J. // Phys. Fluids. 1977. V. 20. № 10. Pt 2. P. 22.
12. Entov V.M. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1999. V. 82. P. 167.
13. Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н. // Изв. АН СССР. Механика жидкостей и газов. 1985. № 2. С. 3.
14. Bazilevsky A., Entov V., Rozhkov A. // Proc. Fourth Eur. Rheology Conf. "Progress and Trends in Rheology IV". Darmstadt, Steinkopff, 1994. P. 466.
15. Рожков А.Н. // Инж.-физ. журн. 1983. Т. 45. № 1. С. 72.
16. Bazilevsky A., Rozhkov A., Stavitsky A. // Proc. Fourth Eur. Rheology Conf. "Progress and Trends in Rheology IV". Darmstadt, Steinkopff, 1994. P. 468.
17. Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N., Yarin A.L. // Proc. Golden Jubilee Meeting of the British Society of Rheology and Third European Rheology Conference. Edinburgh, UK, 1990. P. 44.
18. Базилевский А.В., Ентов В.М., Лернер М.М., Рожков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 474.

## Failure of an Oldroyd Liquid Bridge as a Method for Testing the Rheological Properties of Polymer Solutions

A. V. Bazilevskii, V. M. Entov, and A. N. Rozhkov

*Institute for Problems of Mechanics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Vernadskogo 101, Moscow, 117526 Russia*

**Abstract**—The rheological properties of polymer solutions were studied by monitoring the failure of the liquid bridge (thinning filament). The behavior of the liquid subjected to a deformation in a bridge (filament) was modeled by the Oldroyd general equation of state, which takes into account nonlinear effects, ultimate expandability, and relaxation spectrum. A procedure and a corresponding algorithm were developed for determining rheological constants from experimental data on the time dependence of the filament diameter. The thinning of filaments of polymer solutions with various viscosities of the solvent were experimentally studied. Solutions of polyacrylamide with  $M = 1.1 \times 10^7$  were studied in the concentration range from 0.5 to 30000 ppm. The solvents were water and water-glycerin mixtures. It was established that the rheological behavior of the liquids under study is closely described by the Oldroyd model with a single relaxation time. The dependences of the relaxation time and modulus of elasticity on the concentration of polymer and on the solvent viscosity were obtained. The experimental data were found to contradict the predictions of the molecular-kinetic theory.