

УДК 541.64:532.135

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ТЕЧЕНИИ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

© 2006 г. А. Я. Малкин

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Рассмотрена и критически обсуждена совокупность экспериментальных данных, касающихся проблем возникновения неустойчивости при течении растворов и расплавов полимеров. При этом под неустойчивостью понимаются как регулярные искажения формы поверхности струи, так и собственно турбулентность потока. Проанализированы и классифицированы внешние проявления и физические механизмы, определяющие наступление неустойчивости потока. Выделены следующие основные формы неустойчивости: мелкомасштабная регулярная дефектность поверхности, периодические колебания, по масштабу совпадающие с диаметром струи, явление периодического перехода скольжение–прилипание, автоколебания потока, срыв струи и крупномасштабная дефектность, переходящая в нарушения сплошности потока. Во всех случаях неустойчивость струи обусловлена высокой эластичностью полимерных жидкостей, что приводит к накоплению упругой энергии при деформировании, отдающейся в форме искажений потока. Поэтому общий критерий возникновения неустойчивости – некоторое критическое значение числа Вайссенберга. Решающими факторами, определяющими условия потери устойчивости потока, являются концентрация напряжений при выходе из канала, переход от ламинарного течения к проскальзыванию по твердой стенке (адгезионные разрывы) при некоторых критических условиях, механическое разрушение (когезионные разрывы) материала. При возникновении гистерезисных колебаний определенную роль играет также объемная упругость (и сжимаемость) расплава. Обсуждены также альтернативные механизмы, предлагавшиеся в литературе. Приведены примеры, иллюстрирующие возможность подавления дефектности струи, что важно для многих технологических процессов переработки полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Под неустойчивостью при течении полимерных жидкостей, т.е. растворов и расплавов, обычно понимают искажение поверхности струи, выходящей из канала, или отклонение от гладкой конфигурации линий тока. Происхождение этого термина связано с наблюдениями турбулентности, выполненными в классических работах Рейнольдса, который впервые дал строгое количественное описание перехода от ламинарного к неустойчивому течению¹ [1]. Фундаментальное понимание природы турбулентности основывается на объяснении его механизма как явления, при котором случайные возмущения обладают столь

E-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru (Малкин Александр Яковлевич).

¹ Термин “турбулентность”, как отмечает Ламб [2], был введен лордом Кельвином.

высокой инерционностью, что они не могут гаситься вязким сопротивлением при течении жидкости. В итоге это приводит к неконтролируемым трехмерным колебаниям скорости. Таким образом, определяющим фактором оказывается соотношение между силами вязкости и инерции. Количественно общепринятый подход к объяснению причин возникновения неустойчивого (турбулентного) течения выражается в использовании некоторого значения числа Рейнольдса, $Re = vD/\nu$ (v – характерная скорость, D – характерный геометрический размер и ν – кинематическая вязкость) как критического фактора, определяющего нижнюю границу перехода к турбулентному течению. Стандартное значение этой пороговой величины числа Рейнольдса для течения в гладкой цилиндрической трубе близко к 2100 [1, 2]. При течении жидкости между двумя коаксиальными цилиндрами, обусловленном вращением внутреннего цилиндра, критическое зна-

чение числа Рейнольдса при наступлении турбулентности (так называемой тейлоровской турбулентности) несколько зависит от соотношения радиусов цилиндров, но при больших по сравнению с радиусом внутреннего цилиндра зазорах близко к 41 [3, 4].

Изучению турбулентного течения низкомолекулярных жидкостей посвящены тысячи экспериментальных и теоретических исследований, которые в настоящее время дают достаточную для практических оценок и расчетов картину и соответствующие расчетные формулы.

Впервые неустойчивое течение расплавов полимеров было описано в работах [5, 6], а в работе [7] было показано, что неустойчивое течение расплава всегда возникает некоторой довольно узкой области напряжений сдвига, порядка 0,1–1 МПа. Это наблюдение само по себе уже никак не согласуется с критерием наступления классической турбулентности, поскольку наступление инерционной турбулентности определяется совершенно другими условиями. В последующих систематических исследованиях 50–60-х годов [8–19] было однозначно установлено, что рейнольдсовская турбулентность не адекватна явлениям, наблюдаемым при деформировании растворов и расплавов полимеров. Во-первых, вязкость жидкостей столь высока, что течение практически всегда происходит при значениях числа Рейнольдса не выше нескольких единиц. Это, конечно, на несколько порядков величины ниже критического значения числа Рейнольдса, твердо установленного в сотнях работ для множества низкомолекулярных жидкостей. Во-вторых, возникновению неустойчивости при течении полимерных сред не отвечает какое-либо фиксированное значение числа Рейнольдса. Наконец, в-третьих, сама форма зависимости критических условий от определяющих факторов иная, нежели предсказывается критерием Рейнольдса. Например, критическая скорость вовсе не пропорциональна обратному значению диаметру канала.

Более того, в действительности различные авторы термином “неустойчивость” течения полимерных жидкостей обозначают многие разнородные как по механизму, так и по внешнему проявлению эффекты, наблюдаемые как при течении в геометрических каналах различной конфигурации, так и при искажении гладкой поверхности

свободных струй. Все это потребовало радикального пересмотра теории возникновения неустойчивости при течении расплавов и растворов полимеров, основанного на выяснении механизма (или механизмов) этого явления.

Наконец, следует заметить, что интерес к изучению неустойчивого течения полимерных материалов носит не только академический интерес. Напротив, именно различные проявления неустойчивости ограничивают реальные возможности повышения скорости (и, следовательно, рентабельности) ряда крупнотоннажных технологических процессов. Поэтому в технологии переработки полимеров вопросу о возможности устранения или подавления неустойчивости уделяется огромное внимание, что подтверждается многочисленными публикациями и даже патентами, в которых делаются попытки решить указанную проблему.

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ НЕУСТОЙЧИВОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Прежде чем обсуждать механизмы неустойчивого течения полимерных жидкостей, целесообразно суммировать и попытаться классифицировать, какие внешние проявления исследователи трактуют как неустойчивость течения. При этом следует различать три основных геометрии течения: течение в канале (капилляре), ротационные течения между двумя коаксиальными цилиндрами или конусом и плоскостью, а также деформирование (растяжение) свободной струи. В настоящем обзоре речь будет идти только о внутреннем течении через цилиндрические и плоские каналы и внешнем виде струи, выходящей из таких каналов.

Существенно, что практически все исследователи, изучающие проблему неустойчивости течения полимерных материалов, не делают различия между действительно хаотичным (турбулентным) движением полимерной жидкости и ситуациями, когда искажения потока носят вполне регулярный характер. Во всех этих ситуациях авторы предпочитают говорить о “неустойчивости” потока, хотя колебания скорости и(или) внешнего вида струи могут иметь совершенно упорядоченный и регулярный характер.

Во многих случаях неустойчивость потока развивается следующим образом. Прямые визуаль-

ные наблюдения показывают, что при низких скоростях течения из капилляра при испытаниях в лабораторных условиях (или формующей насадке в реальном технологическом процессе) выходит гладкая и прозрачная струя. Это вполне естественно, поскольку расплав представляет собой полностью аморфный материал, в котором структурообразование, если и имеет место, то на уровне размеров меньше длины волны видимого света. При этом визуализация потока канала показывает, что линии тока внутри канала вполне прямолинейны, за исключением регулярных отклонений от линейности в заходной зоне и в узкой области вблизи выхода из канала.

Наиболее наглядно переход от стационарного потока к неустойчивому движению материала виден при использовании эффекта ДЛП в потоке. Этот эффект иллюстрирует рис. 1, на котором показаны две крайние ситуации – стационарный поток (рис. 1а) и неустойчивое течение (рис. 1б) с хаотическим перемещением материала внутри канала и столь же неопределенной картиной ДЛП в потоке.

Однако, как общее правило, переход от строго стационарного к совершенно неустойчивому потоку происходит не скачком, а развивается постепенно. Особенно характерная картина постепенного развития дефектов при повышении скорости течения наблюдается при экструзии линейного ПЭ. Так, вначале на поверхности струи образуется легкая дымчатость, делающая материал не вполне прозрачным (мутным). Дальнейшее повышение скорости приводит к возникновению вполне регулярных мелкомасштабных дефектов на поверхности струи – шероховатости, которую называют выразительным термином “акулья кожа”. Обнаруженное развитие поверхностных дефектов прекрасно иллюстрирует рис. 2 (воспроизведенный по работе [20]). Этот тип поверхностных дефектов является мелкомасштабным, поскольку амплитуда поверхностных искажений (высота “зубцов”) существенно меньше диаметра струи.

Описанная картина характерна и для многих других (хотя и не для всех) полимеров. Естественно, что с точки зрения технологии переработки полимеров возникновение “акульей кожи” крайне нежелательно, так как мелкомасштабная шероховатость, даже на ранней стадии ее возникно-

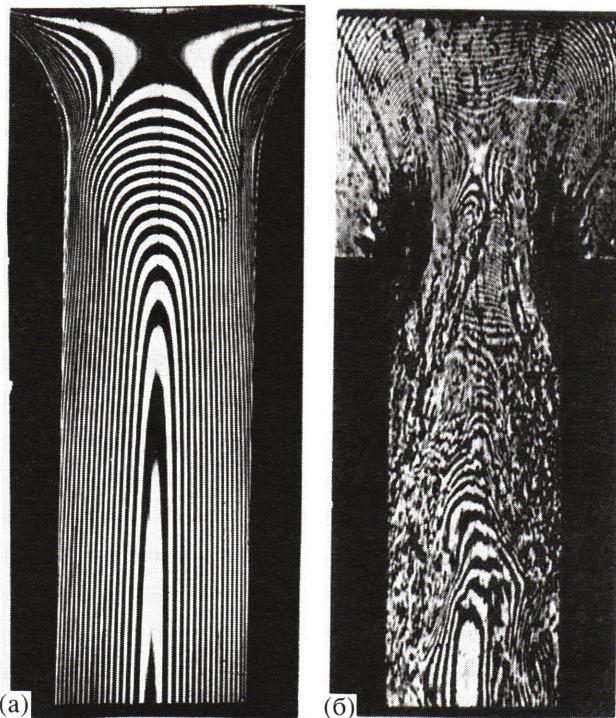


Рис. 1. Картина двойного лучепреломления при стабильном (а) и неустойчивом (б) движении расплава полимера (полибутиадиена) через капилляр. Фотографии лаборатории реологии полимеров ИНХС АН СССР, 1972 г.

вения, портит внешний вид изделия, в частности делает экструдируемые пленки недостаточно прозрачными и утратившими блеск.

Строгая периодичность поверхностных дефектов может носить также крупномасштабный характер. Пример явления такого рода показан на рис. 3. Оно состоит в своеобразном закручивании струи на выходе из канала и образовании поверхности спирали с шагом, сопоставимым по величине с диаметром струи. Иногда наблюдали просто поразительные по регулярности и форме периодические изменения формы экструдата, который ничем не напоминал цилиндрическую струю, а представлял собой нечто подобное винтовой лестнице. Авторы оригинальной работы для описания этого явления использовали выразительный термин “расщепление потока” [21] и трактовали его как резко выраженный предельный случай эффекта регулярной поверхностной периодичности.

Дальнейшее увеличение давления (или скорости течения) приводит к возникновению продоль-

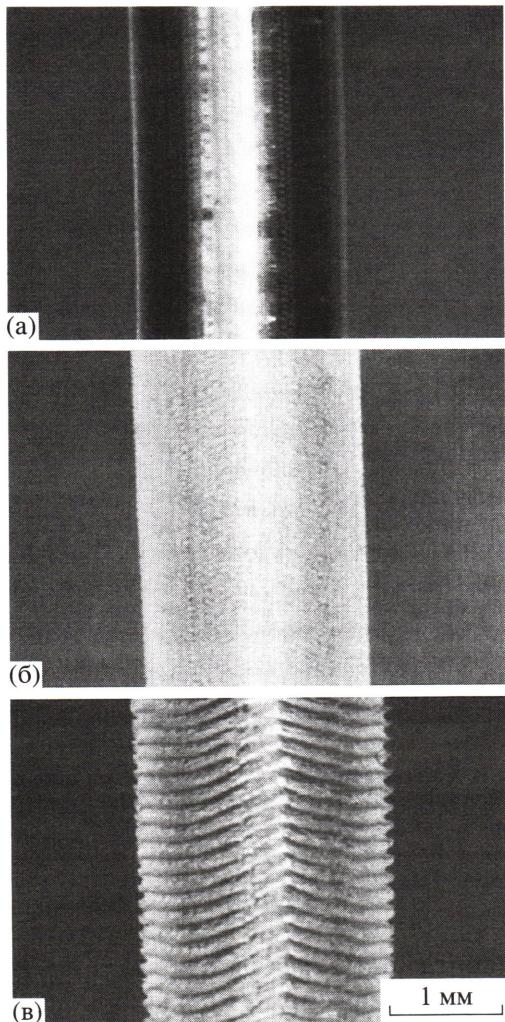


Рис. 2. Развитие поверхностных дефектов и появление “акульей шкуры” при выдавливании расплава линейного ПЭ из капилляра. Скорость сдвига: 8 (а), 16 (б) и 50 с⁻¹ (в). Т = 140°C. По: Miller E., Rothstein J.P. // Rheologica Acta. 2004. V. 44. № 2. P. 160. Fig. 1. Springer-Verlag. With kind permission of Springer Science and Business Media.

ной периодичности, выражющейся в скачках объемного расхода от большего к меньшему с соответствующим изменением диаметра струи. Этот эффект отождествлялся с периодическим переходом от регулярного течения с нулевой скоростью на стенке и выпуклым профилем скоростей по радиусу канала к пристенному скольжению с характерным практически плоским профилем скоростей. Соответственно это явление было названо прилипание–скольжение [22–26]. Прямые измерения подтвердили, что в таком режиме имеет место периодическое изменение продольной скорости, измеренной на оси канала [27].

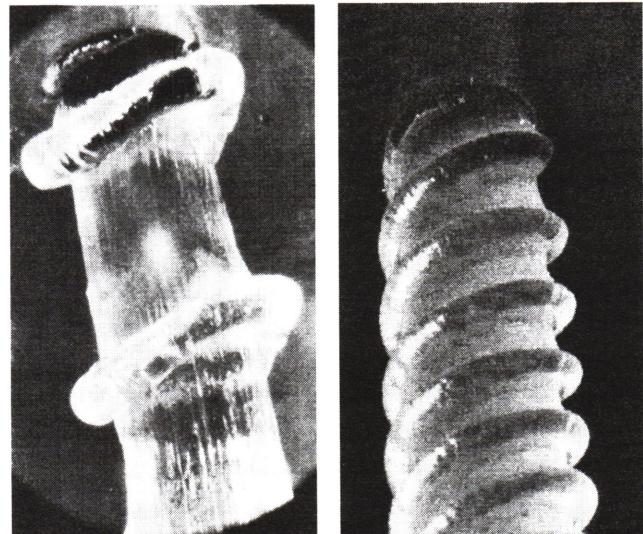


Рис. 3. Крупномасштабные периодические искажения поверхности струи, выходящей из канала. Reprinted from: El Kissi N., Piau J.-M., Toussaint F. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1997. V. 68. № 2. P. 271. With permission of Elsevier.

Скачки объемного расхода при течении полимеров через капилляры приводят к появлению многозначности измеряемых значений эффективной вязкости, или, иными словами, к возникновению неоднозначности кривой течения жидкости.

В принципе возможны различные режимы измерения эффективной вязкости на капиллярном приборе. Так может поддерживаться постоянное давление в цилиндре вискозиметра или задаваться постоянный средний объемный расход. Последнее реализуется при фиксированной скорости движения поршня в цилиндре вискозиметра. Как указывалось выше, это, однако, не гарантирует постоянства мгновенных значений объемного расхода, что трактуется как одна из форм неустойчивости течения.

При продавливании полимерного расплава через капилляр в режиме постоянной скорости движения поршня в цилиндре вискозиметра на кривых течения появляются разрывы (вертикальная ветвь при постоянном напряжении сдвига на стенке) и возникают периодические колебания объемного расхода (автоколебания), так что образуется типичная гистерезисная петля. Впервые этот эффект был описан в работе [28] и затем эффект появления гистерезисных петель на кривых течения детально исследовался в работах [29–33]. Из

более поздних работ, посвященных этому явлению, отметим публикации [34–37].

Характер автоколебаний при выдавливании расплава из капилляра показан на рис. 4. При анализе рисунка следует иметь в виду, что под скоростью сдвига имеется в виду нормализованный объемный расход, т.е. величина $4Q/\pi R^3$, где Q – истинный объемный расход и R – радиус цилиндрического канала. Поэтому использование обоих терминов (скорость сдвига и объемный расход) в данном случае имеет эквивалентное значение, хотя в действительности сдвиг как таковой может отсутствовать, если доминирующим механизмом становится пристенное скольжение.

Если в эксперименте задается постоянным давление, то по мере увеличения давления измеряемые значения объемного расхода (и соответственно величины эффективной скорости сдвига, показанные на рис. 4) перемещаются вдоль ветви кривой $0A$. В точке B объемный расход увеличивается скачком с переходом на верхнюю ветвь до точки C . Затем по мере дальнейшего роста давления экспериментальные точки ложатся на ветвь CM . Если же, начиная с точки C , давление уменьшается, то измеряемые значения объемного расхода ложатся на верхнюю ветвь CD , а по достижении точки D значения объемного расхода вновь перемещаются к точке A и затем продолжают уменьшаться вдоль нижней ветви по кривой $A0$.

Периодические колебания мгновенных значений объемного расхода в неустойчивом режиме течения происходят и в режиме постоянной скорости движения поршня в вискозиметре, т.е. в режиме заданной постоянной средней скорости сдвига. Как уже говорилось, мгновенное значение объемного расхода в этом случае осциллирует между верхней и нижней ветвями на гистерезисной петле. При этом истинное давление также изменяется в режиме автоколебаний с частотой, увеличивающейся по мере повышения эффективной скорости сдвига, а в отдельных случаях возникают двойные гистерезисные петли [37]. При этом имеет место вполне четкое однозначное соответствие между измеряемыми значениями давления и точками на гистерезисной петле.

Положения точек на гистерезисной кривой непосредственно связаны с внешним видом искажений поверхности струи. Так, струя оказывается вполне гладкой, если течение отвечает нижней

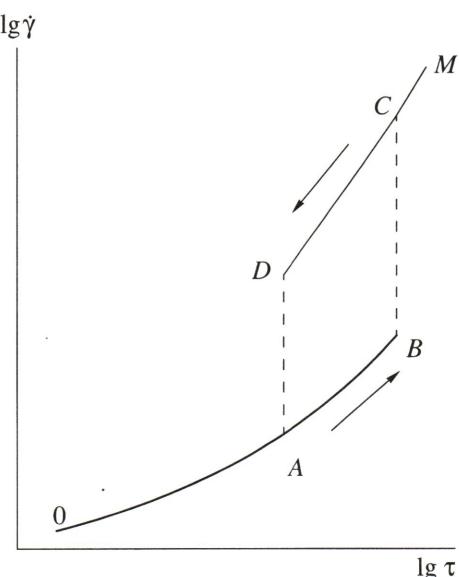


Рис. 4. Гистерезисная петля, образующаяся при измерении кривых течения расплавов некоторых полимеров. Пояснения в тексте.

ветви кривой – области $0A$. Если же течение происходит в области AB , то наблюдаются периодические дефекты типа “акульей кожи”. За пределами гистерезисной кривой при высоких давлениях возникают сильные искажения струи, рассматриваемые ниже. Однако в некоторых специальных случаях (например, при экструзии ПТФЭ) при высоких давлениях, превышающих область автоколебаний, иногда вновь образуется гладкая струя без видимых искажений поверхности.

Довольно своеобразный случай автоколебаний был описан в работе [38]. Такой автоколебательный режим возникал при поддержании постоянного давления (но не объемного расхода) тогда, когда скольжение было возможно только на половине капилляра. Соответствующим образом изменялся и внешний вид струи.

При исследовании реологических свойств монодисперсных (или близких к ним) полимеров был обнаружен новый тип неустойчивости, названный “срывом” [39–45]. Этот эффект состоит в резком, в некоторых случаях катастрофическом возрастании объемного расхода при незначительном повышении давления. Характер получаемых при этом кривых течения показан на рис. 5. Принципиальными особенностями наблюдаемой картины является практически ньютоновское течение вплоть до достижения некоторого критиче-

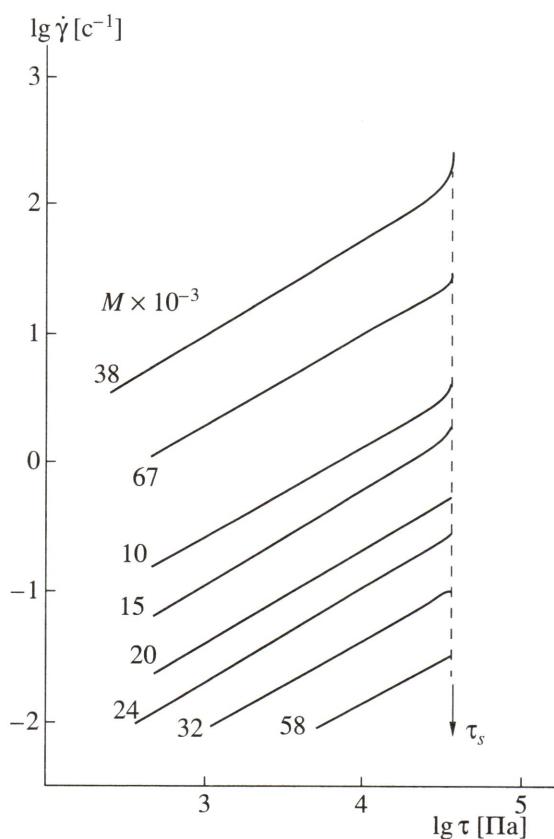


Рис. 5. Кривые течения полибутадиенов различной ММ (указана у прямых) [40].

ского напряжения сдвига τ_s и затем очень резкое увеличение объемного расхода вдоль штриховой линии. Как видно, критическое напряжение сдвига не зависит от ММ и соответственно от вязкости расплава. Скачок эффективной скорости сдвига (и объемного расхода) при постоянном напряжении τ_s для высокомолекулярных образцов превышает четыре десятичных порядка (т.е. возрастает более, чем в 10000 раз).

Кажется очевидным, что это явление связано со скольжением основной массы материала по каналу, причем непринципиально, происходит ли истинное скольжение расплава по твердой стенке (адгезионный разрыв) или разрыв образуется внутри слоя полимера вблизи стенки (когезионный разрыв). Впрочем, известны и иные объяснения эффекта срыва [46–48], которые будут более детально обсуждаться в следующем разделе. Пока лишь констатируем, что скачкообразный рост объемного расхода при постоянном давлении (“срыв” потока) представляет собой одну из форм

неустойчивости потока расплавов и концентрированных растворов полимера.

Заметим также, что хотя гистерезисные петли на кривых течения, получаемых в режиме прилипание–скольжение, как общее правило, также связывают с пристенным скольжением, отождествление автоколебаний с обсуждавшимся выше эффектом “срыва” не вполне адекватно. В действительности переход от стационарного течения к режиму пристенного скольжения (срыву) совсем не обязательно сопровождается осцилляциями объемного расхода. Таким образом, в общем случае срыв следует рассматривать как иное явление, обусловленное своим механизмом, отличным от механизма гистерезисных колебаний объемного расхода.

При дальнейшем повышении скорости течения возникают нерегулярные искажения потока, т.е. в сущности именно это явление наиболее строго соответствует термину “турбулентность”. То, что происходит внутри канала капилляра, показано на рис. 1б. Отчетливо видна совершенно хаотическая картина деформирования, характерная для неустойчивого течения, в строгом смысле этого термина. Как следствие, на выходе из капилляра строгая периодичность колебаний нарушается, и форма струи становится нерегулярной, как показано на рис. 6.

Более того, напряжения, действующие при высоких скоростях деформирования, оказываются столь большими, что в конечном счете разрывают массу струи. В некоторых случаях разрывы на струе, возникающие вследствие неустойчивости потока, принимают очень причудливые формы, как показано на рис. 7 для ПВХ. Интересно отметить, что разрывы возникают не только на выходе из канала, но и непосредственно внутри канала. Последнее было доказано прямым экспериментом: в расплав вводили окрашенный материал, и при достаточно больших скоростях на оси потока появлялись разрывы в окрашенной струйке [9], как схематично показано на рис. 8 (впрочем, это практически единичное экспериментальное наблюдение такого рода).

Таким образом, можно выделить следующие формы неустойчивости, понимаемой в указанном выше широком смысле этого термина: поверхностная шероховатость, переходящая в мелкомасштабные периодические искажения формы струи

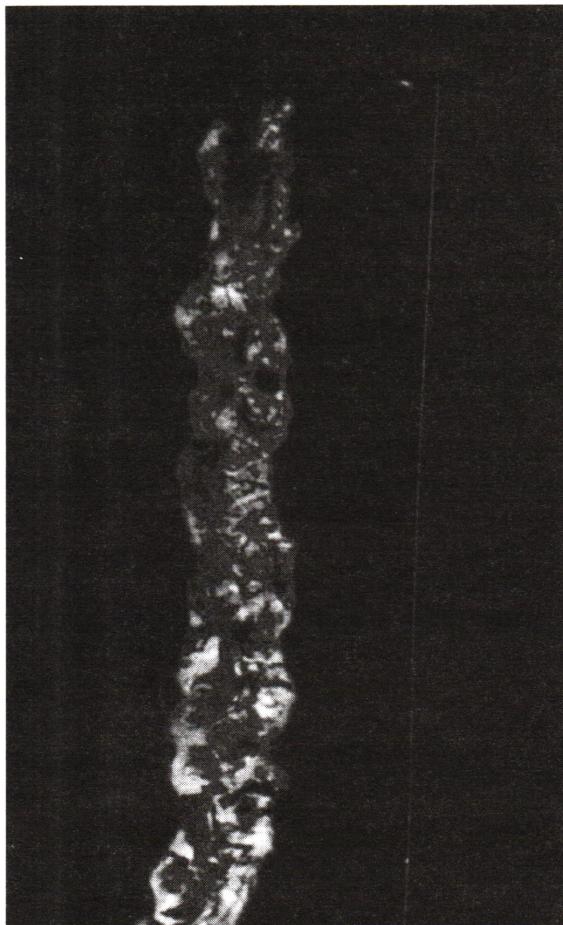


Рис. 6. Нерегулярные искажения струи эластомера при высокой скорости течения.

типа “акулья кожа”; крупномасштабная периодичность спирального типа с шагом, соизмеримым с диаметром струи; периодическое прилипание–проскальзывание, связанное с возникновением автоколебаний (гистерезисных петель на кривых течения); скачкообразный рост объемного расхода при некотором критическом напряжении сдвига – срыв; собственно неустойчивое течение, приводящее к возникновению нерегулярных искажений на поверхности струи и ее разрывам.

При этом следует обратить особое внимание на два физических явления, которые стоят в центре обсуждения проблемы возникновения неустойчивости – пристенное скольжение и разрывы.

МЕХАНИЗМЫ НЕУСТОЙЧИВОГО ТЕЧЕНИЯ

В настоящее время обсуждаются различные, в том числе весьма экзотические, физические ме-

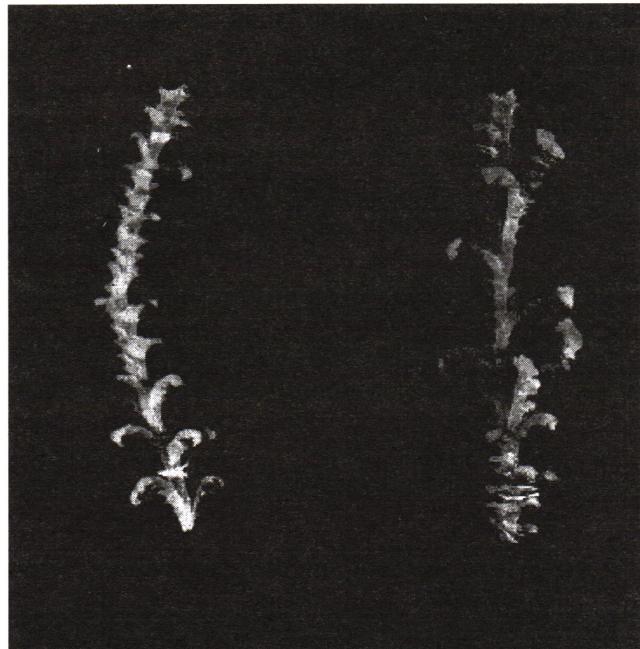


Рис. 7. Разрывы струи ПВХ при высокой скорости экструзии, обусловленные неустойчивостью потока. Фотографии сделаны в лаборатории релогии Института нефтехимического синтеза РАН.



Рис. 8. Характер разрыва струи при течении в неустойчивом режиме внутри канала.

ханизмы возникновения описанных выше форм неустойчивости потока полимерной жидкости. Вряд ли правомерно пытаться искать единый механизм неустойчивости, хотя одну общую особенность реологических свойств любых полимерных жидкостей, для которых наблюдали различные формы неустойчивости, следует все же сразу выделить. Это – их упругость. Существование упругости приводит к возможности накопления внутренней энергии при течении, которая может выделяться в различных формах, порождая эффекты, не свойственные течению обычных низкомолекулярных жидкостей.

В ранних работах [5, 49, 50], посвященных изучению особенностей течения полимерных жидкостей, делались попытки рассматривать неустойчивость течения полимерных жидкостей как аналог инерционной турбулентности. Однако очень скоро прямые экспериментальные наблюдения

[7, 51] доказали, что речь должна идти о совершенно различных явлениях, и неустойчивость при деформировании полимеров может возникать при значениях числа Рейнольдса порядка 10^{-16} [52]. Самое главное, что не существует какого-либо одного конкретного значения числа Рейнольдса, достижение которого отвечало бы за появление неустойчивого течения. Поэтому стало очевидным, что неустойчивость обсуждаемого здесь типа не имеет ничего общего с классической рейнольдсовской турбулентностью.

Впрочем, если речь идет о течении относительно разбавленных маловязких растворов полимеров с высокой ММ, инерционная турбулентность может развиваться в том же диапазоне скоростей, что и неустойчивость, характерная для упругих полимерных жидкостей [17, 18, 53].

Таким образом, достигнуто общее понимание того, что неустойчивость при течении полимерных жидкостей обусловлена их упругостью (высокоэластичностью), накладывающейся на вязкое течение [54–57]. Именно по этому обсуждаемый комплекс явлений был назван эластической турбулентностью (может быть, точнее релаксационной турбулентностью) [57–61], а также сформулирован безразмерный критерий наступления неустойчивости, непосредственно следующий из размерного анализа простейшего уравнения движения вязкоупругой жидкости [58, 59, 62]. Этот критерий, за которым впоследствии утверждалось общепринятое название критерий Вайссенберга, Wi , представляет собой безразмерное произведение скорости деформации $\dot{\gamma}$ на характерное время релаксации λ :

$$Wi = \dot{\gamma}\lambda$$

Эта величина фигурирует в многочисленных последующих работах как мера упругости текущей полимерной жидкости. И именно она прежде всего определяет устойчивость потока вязкоупругой среды. Аналогом критерия Вайссенберга является часто фигурирующее в работах по реологии различных сред число Деборы De , под которым понимают отношение времени релаксации к характерному времени процесса течения, t , т.е. $De = \lambda/t$. Однако величина t не определяется однозначно, и в этом отношении число Деборы –

скорее, некоторый качественный (или даже философский) критерий относительной скорости процесса. Под t естественно понимать обратную скорость сдвига, и тогда число Деборы очевидным образом переходит в более удобный для конкретных расчетов критерий Вайссенберга.

Между тем, в ранних работах величина Wi не сопоставлялась с механизмом и конкретными проявлениями неустойчивости, лишь констатировалось, что указанная мера упругости жидкости ответственна за обсуждаемое явление. Анализ ранних работ, в которых количественно исследовались условия наступления неустойчивости при течении в круглых каналах, показал, что конкретное значение критической величины критерия Вайссенберга Wi_c составляет $\approx 3–7$ [63]. Если добавить, что по своему физическому смыслу величина критерия Вайссенберга может быть непосредственно отождествлена с обратимыми деформациями, накапливаемыми при течении, то роль упругости как базового явления, определяющего механизм неустойчивости при течении полимерных жидкостей, становится вполне очевидной.

Однако констатацией указанного факта ситуация отнюдь не исчерпывается, поскольку использование величины Wi_c как характеристики перехода от стабильного к неустойчивому течению дает лишь грубую качественную оценку явления. Эта величина удобна при теоретическом анализе явления. Но, как уже отмечалось выше, возможны различные проявления неустойчивости, и более того, сам процесс во многих случаях развивается не как критическое явление, а постепенно. Следовательно, необходимо понять конкретные механизмы проявления неустойчивости различных типов.

Мелкомасштабные периодические колебания

Физический механизм возникновения мелкомасштабной периодичности (мутности, переходящей в “акулью кожу”), по всей видимости, связан с особенностями действия напряжений при выходе из канала. Действительно, это место – точка сингулярности, т.е. разрыва потока (рис. 9). Течение в канале осуществляется в направлении стрелки F . Внутри канала имеет место течение с обычным выпуклым профилем A (в случае нью-

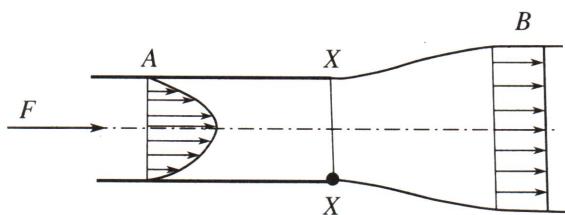


Рис. 9. Перестройка профиля скоростей от выпуклого A к плоскому B при выходе из канала.

тоновской жидкости – пуазейлевый профиль) и выполняется стандартная гипотеза прилипания, т.е. пристенное скольжение отсутствует, и скорость на стенке канала равна нулю. На некотором расстоянии от выходного сечения XX профиль скоростей становится плоским B . Более того, если внутри канала доминируют касательные напряжения, то в свободной струе действуют только нормальные (растягивающие) напряжения. Таким образом, в сечении XX происходит радикальная перестройка профиля скоростей и соответственно напряжений. Именно в этом смысле X – точка сингулярности.

На самом деле перестройка профиля скоростей и реорганизация поля напряжений начинаются на некотором удалении от выходного сечения, на что непосредственно указывает картина ДЛП, снятая по всей длине канала [64, 65; 66, рис. 4.31b]. Кроме того, прямое измерение осевого распределения нормальных напряжений показывает [66, рис. 4.38], что они зарождаются существенно раньше до выхода из канала, на расстоянии по крайней мере в несколько поперечных размеров канала, причем даже максимум нормального напряжения достигается до выходного сечения из канала. Таким образом, события, приводящие к неустойчивости потока, развиваются на некотором расстоянии до выхода из канала. Тем не менее, именно выход потока из канала служит первичным источником возмущений. Именно в этом смысле оправдана трактовка возмущений рассматриваемого типа как “неустойчивость на выходе” и ее понимание как следствия концентраций напряжений в выходном сечении канала.

Прямая связь между упругими свойствами материала, выраженным через критерий Вайссенберга, и интенсивностью периодических поверхностных искажений струи была установлена в ра-

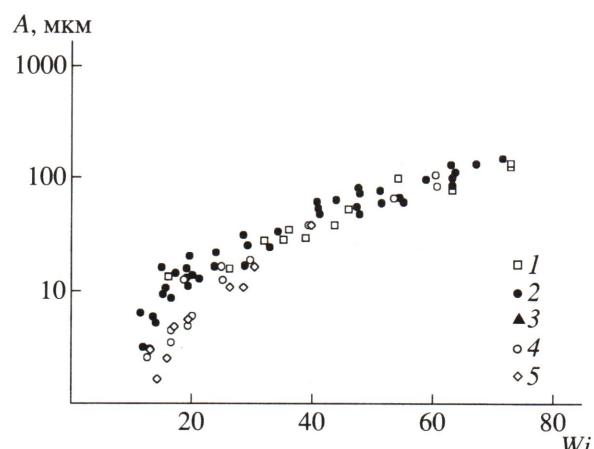


Рис. 10. Зависимость амплитуды периодических колебаний (“зубцов”) при образовании “акульей кожи” от числа Вайссенберга при 130 (1), 140 (2), 150 (3), 160 (4) и 170°C (5) По: Miller E., Rothstein J.P. // Rheologica Acta. 2004. V. 44. № 2. P. 160. Fig. 1. Springer-Verlag. With kind permission of Springer Science and Business Media.

боте [20], в которой измеряли амплитуду колебаний (высоту зубцов) в зависимости от критерия Вайссенберга. Обобщенная зависимость амплитуды A от Wi (по экспериментальным данным работы [20]) показана на рис. 10. Очевидно, что значения Wi действительно определяют размеры поверхностных искажений на струе. Судя по данным цитируемой работы, шероховатость становится сколько-нибудь различимой при значениях Wi порядка 10, так что это значение Wi можно принять за количественный критерий наступления указанного явления. Естественно, что точное количественное значение критической величины Wi_c зависит от способа определения характерного времени релаксации (аналогично тому, как, например, величина критического значения числа Рейнольдса зависит от того, что понимается под характерным размером: определяется он как радиус или как диаметр трубы). Тем не менее, полученное критическое значение Wi_c близко к результатам ранних работ, согласно которым $Wi_c \approx 3-7$ [63].

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что мелкомасштабные поверхностные дефекты при течении традиционных термопластов появляются при касательных напряжениях (вычисленных для точек на стенке канала) порядка $\tau_c \approx 0.1-0.3$ МПа. Обычные значения модуля упругости G расплавов по-

лимеров равны $\sim 0.01\text{--}0.03$ МПа [66]. Тогда можно выполнить следующие очевидные преобразования:

$$Wi = \dot{\gamma}\lambda = \frac{\tau \eta}{\eta G} = \frac{\tau}{G}$$

Последнее отношение представляет собой упругие деформации, накапливаемые при течении γ_{el} . Тогда можно видеть, что критические упругие деформации, отвечающие наступлению неустойчивости рассматриваемого типа, составляют $\gamma_{el} \approx \tau_c/G \approx 3\text{--}10$. Такая оценка вполне согласуется с приведенными выше значениями Wi_c .

Вместе с тем, резкость проявления поверхностных дефектов определенно зависит от материала, из которого выполнен канал, и качества (гладкости) его поверхности. Например, мелкомасштабные дефекты можно почти полностью устраниТЬ, если заменить стальной канал на медный [67, 68], т.е. определенную роль играет взаимодействие полимера с материалом поверхности канала, с которым он контактирует. В этом отношении важными факторами оказываются такие технологические приемы, как сглаживание выхода из капилляра и уменьшение шероховатости его поверхности [69]. С этой же целью в перерабатываемый материал добавляют стабилизирующие добавки, например фторполимеры, подавляющие наступление мелкомасштабных дефектов на выходе из канала [70]. Аналогичным образом действуют добавки нитрида бора, введение которых в расплав позволяет эффективно повысить скорость экструзии [71, 72].

Цитируемые экспериментальные результаты часто трактуют как следствие возникновения локального эффекта пристенного скольжения вблизи выхода из канала, приводящего к возбуждению колебаний [67, 73–77]. Существование периодического скольжения вблизи выхода из канала было подтверждено прямым экспериментом, в котором использовали высокоскоростное измерение профиля скоростей [78].

В особенности часто эффект периодического пристенного проскальзывания связывали с течением линейного ПЭ (наиболее популярного объекта исследований неустойчивости при течении расплавов полимеров). Довольно очевидно, что адгезионное разрушение на границе полимер–стенка является непременным условием скольже-

ния [79]. Позднее было показано, что наступление слабого скольжения обязательно связано с разрушением расплава под действием растягивающих напряжений у выхода из канала, хотя в такой модели явления предположение о пристенном скольжении как непременной причине мелкомасштабной периодичности не обязательно [80].

Однако существует и иная точка зрения. Так, в работах [81–85] утверждалось, что эффект образования мелкомасштабных периодических поверхностных дефектов не связан с пристенным скольжением, а возникновение таких дефектов связано с переходом от прилипания к скольжению непосредственно на выходе из канала [86]. Впрочем, довольно очевидно, что сам факт возникновения “зубцов” на поверхности обусловлен разрывами материала, о чем говорилось, начиная с первых работ, в которых наблюдалась мелкомасштабная периодичность дефектов [86, 87]. Позднее механизм образования периодических зубцов на поверхности струи как следствие адгезионных разрывов был подтвержден экспериментально [88]. Известны также и количественные оценки концентрации напряжений в выходном сечении канала, показывающие, что растягивающие напряжения вполне могут превысить предел прочности расплава [89]. Впрочем, вопрос об относительной роли адгезионных или когезионных разрывов продолжает активно дискутироваться в литературе.

Резюмируя дискуссию о возможности перехода от течения к скольжению при образовании мелкомасштабных поверхностных дефектов, необходимо сказать, что в любом случае этот переход (если он и существует) реализуется в узкой зоне вблизи выхода из канала. Сказанное непосредственно подтверждается данными по инвариантности результатов измерения кривой течения по отношению к размерам канала. Если бы эффект скольжения был существенным, такая инвариантность не могла бы иметь место.

Итак, можно предложить следующую картину возникновения мелкомасштабных дефектов на выходе из канала. Выходящая струя “зацепляется” за выходную кромку, а растягивающие напряжения вытягивают материала из канала. Когда напряжения (и соответствующие упругие деформации) достигают некоторого критического

уровня, материал отрывается от стенки и выходит из канала. Затем процесс повторяется в автоколебательном режиме. Таким образом, источником колебаний служит периодическое накопление упругой энергии в пристенных областях потока и ее периодическое высвобождение. Периодичность процесса отрыва (с пристенным скольжением вблизи выхода из канала) была продемонстрирована прямым экспериментом [90]. Также прямым экспериментом было показано [91, 92], что пульсации скорости вблизи выхода происходят с той же частотой, что и образующиеся дефекты струи после выхода из канала, т.е. между этими явлениями существует непосредственная связь.

В сущности, очень близкий по физической природе механизм деформирования реализуется при трении твердой поверхности по поверхности резины. Хорошо известно, что в этом случае также образуются адгезионные контакты, разрушающие при некоторой критической деформации, и на поверхности резины появляются периодические возмущения [86, 93].

Однозначному отнесению причин возникновения мелкомасштабной дефектности к выходному сечению канала до некоторой степени противоречат данные работы [94], в которой было замечено влияние относительной длины канала на момент возникновения обсуждаемого эффекта.

Как уже говорилось, появление поверхностных дефектов имеет негативные последствия для технологии переработки полимеров широко распространенным методом экструзии, ограничивая желаемый рост производительности оборудования. Поэтому естественны многочисленные попытки преодоления обсуждаемого эффекта. Наиболее популярны такие очевидные технологические решения, как подбор геометрии канала (формующей головки), материала поверхности, введения в расплав модифицирующих добавок, предположительно адсорбирующихся на поверхности канала. Кроме того, неоднократно предлагались различные варианты регулирования температуры пристенной зоны потока, причем предлагалось как охлаждать стенки канала [95, 96], так и нагревать пристенные области расплава [20]. Очевидно, что влияние температуры на образование дефектов следует искать в рамках критерия Вайссенберга, поскольку входящее в него

характерное время релаксации зависит от температуры.

Неустойчивость течения при образовании гистерезисных петель на кривых течения

Возможность автоколебательного режима в общем случае обусловлена сочетанием двух факторов – накоплением потенциальной (в данном случае упругой) энергии и ее высвобождением в условиях пониженного сопротивления. Как этот общий механизм автоколебаний в механических системах реализуется при мелкомасштабных колебаниях, описано выше. Могут быть и иные схемы реализации автоколебательного режима деформаций полимерных систем. Так, например, при одноосном растяжении полимеров возможность автоколебаний при образовании шейки связана с накоплением упругой энергии и ее отдачей вследствие резкого возрастания податливости из-за температурного скачка [97–100]. Ниже общий механизм автоколебаний будет обсуждаться применительно к появлению гистерезисных петель на кривых течения.

Неоднозначность кривых течения, выраженная в форме образования гистерезисных петель, подробно описана выше. Механизм этого явления состоит в том, что под давлением поршня расплав полимера сжимается в цилиндре, так что в объеме накапливается упругая энергия. В отличие от уже обсуждавшегося случая накопления энергии при сдвиговых упругих деформациях, это – энергия объемного сжатия, а не сдвиговых деформаций. Накопленная энергия периодически резко высвобождается, приводя к ускоренному движению расплава через капилляр. Считается, что выброс энергии происходит вследствие перехода от течения к скольжению, причем существенно, что сопротивление скольжению значительно ниже, чем течению. Хотя сжимаемость расплава при обычно используемых давлениях невелика, определяющую роль играет соотношение объемов цилиндра и капилляра, так что даже не очень большое сжатие в цилиндре большого диаметра становится очень заметным при переходе в капилляр с относительно малым диаметром.

Такие представления об автоколебательном режиме выдавливания расплава через капилляр предлагались уже в первых работах, в которых были обнаружены гистерезисные петли на кри-

вых течения [31–33], а осциллирующие профили скоростей с переходом от стационарного классического течения к ярко выраженному скольжению наблюдали в прямом эксперименте [101]. Соответствующая модель автоколебаний, названная “емкостной”, была впервые предложена в работе [102], количественно исследована в работах [34, 103], впоследствии была детально исследована и промоделирована в работе [104].

Вместе с тем было неоднократно замечено (см. например, работу [105]), что обсуждаемый эффект в сильной степени зависит от природы материала. В этом отношении впечатляющим выглядит различие в поведении линейного и разветвленного ПЭ. Так, при экструзии разветвленных полиолефинов возникающая продольная периодичность в форме гладкая струя–искаженная поверхность не связана с автоколебаниями и появлением неоднозначности кривой течения. В отличие от течения линейных ПЭ при экструзии разветвленных ПЭ скольжение отсутствует [106]. Зависимость объемного расхода от давления может быть монотонной. Но и в таком случае характерный эффект состоит в появлении высокочастотных колебаний давления, измеренных на входе в капилляр. Они никак не отражаются на усредненном давлении, измеряемом по усилию, действующему на поршень, и соответственно не отражаются на измеряемой кривой течения [105]. Но они обнаруживаются при использовании высокочастотного датчика давления. Таким образом, возможность развития автоколебаний, помимо всего прочего, связана и с особенностями реологических свойств конкретного материала. По-видимому, возможность возникновения автоколебаний (в форме гистерезисных петель), скорее всего, неразрывно связана с межфазными явлениями – скольжением по стенке канала [46]. На это отчетливо указывает, в частности, влияние природы и качества поверхности канала на характер пристенного скольжения [107]. Поэтому для характеристики обсуждаемого явления иногда используют общий термин “поверхностная неустойчивость”.

Срыв потока

Резкое возрастание объемного расхода (или средней скорости экструзии), названное срывом, было обнаружено при исследовании реологических свойств монодисперсных полимеров [39–45].

Тогда же было предложено физическое объяснение этого явления как перехода от течения к скольжению, обусловленного эффектом вынужденной высокоэластичности.

Смысл объяснения состоит в использовании представления о зависимости физического (релаксационного) состояния линейного полимера от частоты воздействия (деформации). Действительно, хорошо известно, что если линейный полимер подвергается периодическим колебаниям, то при возрастании частоты происходит последовательный переход из текучего в высокоэластичное состояние [66, 108]. Далее существует известная аналогия между изменением модуля потерь при увеличении частоты и касательного напряжения при повышении скорости сдвига [109, 110]. При сопоставлении частотных зависимостей компонент динамического модуля и скоростной зависимости касательного напряжения было обнаружено, что максимум механических потерь (отвечающий указанному выше переходу из текучего в высокоэластическое состояние) соответствует напряжению срыва τ_s . Это является косвенным свидетельством того, что моменту срыва соответствует указанный переход. Количественная модель обсуждаемого явления, основанная на предлагаемой концепции релаксационного перехода, была развита в работах [111–113].

Физика обсуждаемого явления основывается на представлении о существовании в расплавах и концентрированных растворах гибкоцепных полимеров сетки зацеплений (переплетений) с некоторыми характерными временами жизни узлов, t^* . Под этой величиной также можно понимать максимальное время релаксации в спектре. Если характерное время деформации, очевидным образом определяемое как обратная скорость деформации $\dot{\gamma}^{-1}$, больше t^* , то макромолекулярные цепи имеют достаточно время для того, чтобы проскользнуть относительно друг друга в узлах зацеплений. Если деформирование происходит достаточно быстро, чтобы этого не произошло, то сетка зацеплений ведет себя как аналог сетки химических узлов, т.е. полимер находится в вынужденном высокоэластическом состоянии. В таком состоянии течение оказывается невозможным, и образец ведет себя как квазиштатный эластомер, для которого единственная возможность пройти через капилляр состоит в проскальзыва-

ния материала как единого целого вдоль стенки. Именно этим обусловлен срыв.

Указанный переход происходит не в объеме материала, а лишь в узкой пристенной области, где действуют максимальные напряжения и реализуется условие $\dot{\gamma}^{-1} < t^*$. Очевидно, что условие сохранения текучего состояния $\dot{\gamma}^{-1} > t^*$ эквивалентно следующему критериальному неравенству $De < 1$, где $De = t^* \dot{\gamma}$ – число Деборы.

Как уже говорилось выше, срыв при течении гибкоцепных полимеров наступает при некотором критическом напряжении порядка 0.1–0.3 МПа. Однако критерием наступления неустойчивого течения является все же не критическое напряжение, а характерное значение числа Вайссенберга (или Деборы). Если взять полимеры совершенно другого типа, то и критическое напряжение оказывается иным. Так, при исследовании течения полифосфазенов, которые являются жесткоцепными полимерами, было найдено [114], что критическое напряжение, при котором происходит срыв потока, составляет всего 0.009 МПа, т.е. намного ниже, чем для типичных эластомеров. По-видимому, это объясняется низким значением модуля упругости расплавов таких полимеров. Действительно, высокоэластичность определяется плотностью физической сетки зацеплений, а количество таких межмолекулярных контактов в полифосфазенах (из-за высокой жесткости цепи) невелико.

Совместное рассмотрение срыва как релаксационного перехода и автоколебаний с последовательной сменой режимов течения и скольжения может быть представлено в рамках единой феноменологической модели, которая дает качественно адекватное представление об этих явлениях [115].

Хотя описанная выше картина перехода в вынужденное высокоэластическое состояние представляется вполне наглядной, в работах [46–48, 116] обсуждался совершенно иной механизм срыва. Авторы цитируемых работ трактуют эффект срыва как некий аналог предела текучести, обусловленный переходом от системы перепутанных макромолекул к системе, в которой зацепления отсутствуют (*Entanglement-disentanglement transition (EDT)*). При этом происходит катастрофичес-

кое снижение вязкости, выглядящее при течении через капилляр как срыв потока.

Теоретическая возможность такого перехода предсказывается некоторыми молекулярно-кинетическими моделями [117, 118], согласно которым при некотором критическом напряжении происходит переход клубок-ориентированная макромолекула, эквивалентный указанному выше явлению EDT, поскольку в предельно ориентированном полимере зацепления отсутствуют. В таком подходе обсуждаемый эффект по своей физической природе носит не поверхностный, а объемный характер, и лишь благодаря неоднородности поля напряжений в капилляре, EDT внешне выглядит как межфазное явление.

Авторы цитируемых работ полагают, что прямым экспериментальным доказательством объемного характера EDT служат данные, полученные при сдвиге между двумя плоскопараллельными плоскостями (где поле напряжений в принципе однородно) в режиме деформирования с заданным постоянным напряжением. Однако ранние эксперименты, выполненные в работе [119], однозначно показали, что и в таком режиме деформирования происходит постепенный, развивающийся во времени отрыв полимера от стенки прибора, причем тем более кратковременный (резкий), чем выше приложенное напряжение. В итоге полимер отделяется от твердой металлической поверхности как резиновая перчатка, снимаемая с руки. Данный эффект непосредственно наблюдался в прямом эксперименте при деформировании расплава между конусом и плоскостью. Поэтому механизм EDT, предложенный для объяснения эффекта срыва, представляется сомнительным.

В то же время высказывалась точка зрения, согласно которой вблизи стенки может образовываться маловязкий слой благодаря механодеструкции макромолекул [120], хотя прямые доказательства такого эффекта отсутствуют.

Все же объяснение срыва как проявления поверхностного скольжения представляется наиболее вероятным физическим механизмом обсуждаемого явления. На то, что срыв является поверхностным, а не объемным явлением прямо указывает эффект электризации струи, возникающей как следствие внешнего трения диэлектрика (расплава полимера), скользящего по капилля-

ру [45, 121–124]. Впрочем, электризацию струи наблюдали еще до наступления срыва в режиме малоамплитудных периодических возмущений (обычно относимых к выходу из канала), причем интенсивность электризации возрастала по мере усиления поверхностных дефектов [125].

При дальнейшем повышении давления (за областью срыва), как общее правило, возникают крупномасштабные искажения струи. Однако в некоторых случаях струя вновь становится гладкой, что имеет несомненное технологическое значение. В этой области, иногда называемой сверхэкструзионной и наблюданной, например для ПТФЭ [126], все же, скорее всего, происходит не истинное течение, а выдавливание материала из канала в режиме регулярного скольжения. В этой ситуации использование понятие о “неустойчивом течении” теряет смысл, поскольку имеет место не течения, а стационарное скольжение.

Крупномасштабные искажения струи – турбулентное течение

При дальнейшем повышении скорости деформирования (или приложенного давления) возникает то, что действительно с полным основанием может быть названо эластической турбулентностью, как это показано на рис. 1б, 6 и 7. Сначала появляются крупномасштабные нерегулярные искажения струи, чему отвечают нерегулярные колебания скорости потока внутри канала. Затем дефекты могут стать столь значительными, что они просто разрывают струю (как на рис. 8), и в некоторых случаях полимер вылетает из канала в виде отдельных кусочков. Именно поэтому при описании таких дефектов используют такие выразительные термины как разрушение расплава или крупномасштабное разрушение расплава.

По-видимому, образование крупномасштабных дефектов тесно связано с возникновением области повышенных напряжений на входе в канал из-за радикальной перестройки профиля скоростей и существования точек сингулярности (острых кромок на входе в канал). Наличие зон повышенных напряжений на входе в канал было неоднократно отмечено при наблюдении за потоком методом ДЛП в потоке [82, 127, 128]. При сравнительно небольших скоростях деформирования эти избыточные напряжения релаксируют по мере продвижения материала вдоль канала.

При более высоких скоростях (и соответственно напряжениях) нарушения сплошности потока, возникшие на входе в канал, затем распространяются по всей его длине и проявляются в форме крупномасштабных дефектов струи.

Интересно отметить, что устранение этой заходной опасной области путем использования так называемого бесконечного капилляра позволяет практически устраниить крупномасштабные дефекты. Такой эффект наблюдался в следующем модельном эксперименте. Капилляр заполнялся расплавом, затем полимер выдерживался в канале достаточно долго, чтобы отрелаксировали напряжения, возникшие при заполнении канала, и после этого расплав выдавливается из канала [129].

Столь же наглядно влияние входа в канал на возникновение нерегулярности потока было продемонстрировано путем варьирования геометрической формы при переходе от большего к меньшему сечению – от цилиндра к капилляру [130]. Методом киносъемки потока было показано, что наличие острой заходной кромки сопровождается периодическими колебаниями линий тока, непосредственно отражающимися на возникновении крупномасштабной периодической дефектности струи. Увеличение заходного угла приводило к сглаживанию колебаний и соответственно возрастанию критической скорости течения. Организация плавного входа в капилляр при отсутствии острого угла вообще позволяла устраниить периодические колебания вплоть до очень высоких скоростей течения.

Роль входа в канал в возникновении крупномасштабных дефектов несомненна, вследствие чего их иногда называют “входной неустойчивостью” в противоположность мелкомасштабной неустойчивости, которую привязывают к выходу из канала. У входа в канал возникает сложное пространственное распределение напряжений, так что критической является их некоторая комбинация – критерий разрушения, хотя, возможно, определяющую роль играют растягивающие напряжения [131]. Доминирующим фактором может быть также адгезионное разрушение. На это указывают результаты модельных экспериментов, в которых было показано соответствие между результатами измерения усилия при отделении полимера от твердой поверхности и характером

возникновения крупномасштабных дефектов струи [132].

Таким образом, казалось бы, единственным способом воздействия на крупномасштабные дефекты (безусловно, являющиеся крайне вредными с технологической точки зрения) следует искать в улучшении конструкции формующих каналов – устранении резких изменений сечения, увеличении относительной длины и т.п. Однако оказалось, что возможен и иной путь, связанный с модификацией реологических свойств расплава. Было показано, что введение небольших количеств нитрида бора способствует подавлению крупномасштабных дефектов [133]; этот эффект был объяснен тем, что в такой композиции уменьшается возможность растяжения расплава, а именно, растягивающие деформации, по мнению авторов цитируемой публикации, ведут к дефектам такого рода.

Крупномасштабные дефекты струи, безусловно, связаны с пристенным скольжением, что подтверждается измерениями профиля скоростей, который становится плоским [67, 73–75, 106].

Можно констатировать, что крупномасштабные дефекты обусловлены двумя конкурирующими и накладывающими явлениями – пристенным скольжением и механическим разрушением материала.

Пристенное скольжение и образование разрывов

Гипотеза об отсутствии скольжения на твердой стенке канала при течении любой жидкости является одним из фундаментальных представлений гидродинамики любых жидкостей. Именно это граничное условие принимается за очевидное при решении любых конкретных задач динамики жидкостей. Между тем, именно при обсуждении механизмов неустойчивости различного типа, и в особенности связанного с возникновением автоколебаний, равно как и срыва, центральную роль играет представление о возможности скольжения расплава по твердой стенке канала. То, что пристенное скольжение в принципе возможно, не исключалось еще Навье, основоположником современной гидродинамики. Он ввел в рассмотрение уравнение для скорости пристенного скольжения v_w , записываемое как

$$\eta v_w = b \tau_w,$$

где η – вязкость, τ_w – касательное напряжение на стенке канала и b – некоторый характерный масштаб. Таким образом, предполагалось, что скорость скольжения линейно зависит от напряжения, а сам эффект определяется некоторым геометрическим размером b .

Хотя это уравнение оставалось неиспользованным на протяжении полутора веков, в последнее время к нему обратился интерес многих исследователей, трактующих полученные результаты в терминах записанного соотношения, и прежде всего с точки зрения оценки геометрического параметра b .

Переход от течения к скольжению при некоторых условиях деформирования растворов и расплавов полимеров представляется довольно очевидным явлением, что было подтверждено многочисленными работами. В этих публикациях (например, [67, 75, 76, 106, 134–142]) либо использовали капилляры различного диаметра, что позволяло вычислить эффективную скорость скольжения (по стандартному методу Муни [143]), либо непосредственно измеряли профили скоростей в канале. Во всяком случае, сам факт эффективного скольжения расплава по стенке капилляра представляется вполне доказанным экспериментально. Соответственно при трактовке полученных данных предлагались различные законы внешнего трения, либо линейные как в приведенной выше формуле Навье, либо аналогичные используемым в трибологии [144–148].

Вместе с тем, эффективное скольжение может происходить различным образом, а именно, возможны три физически различные ситуации [149]. Это действительно скольжение жидкости по твердой стенке (нарушение адгезионного контакта); образование разрыва внутри жидкости со скольжением одного слоя материала по другому (вследствие когезионного разрыва); выделение маловязкого пристенного соля, так что фактически никакого скольжения не возникает, но имеет место резкое изменение градиента скорости – от очень большого в пристенной области к существенно меньшему в объеме материала.

Вряд ли стоит сомневаться, что при выходе из канала возникает когезионный разрыв, поскольку расплав отделяется от канала. Что же касается конкуренции адгезионного и(или) когезионного разрывов, следует заметить, что величины крити-

ческих напряжений, приводящих к разрушению связей обоих типов, близки по величине. Следовательно, по-видимому, реализуемый в том или ином случае механизм носит иногда случайный характер в зависимости от конкретных свойств полимера, природы поверхности и т.п.

Скольжение как следствие адгезионного разрыва особенно характерно для высоконаполненных материалов, в которых оно возникает при переходе через предел текучести. Одним из механизмов макроскопического пристенного скольжения может быть возникновение в непосредственной близости от стенки канала тонкого слоя, обедненного твердым наполнителем, либо просто чистого расплава (вообще без наполнителя). Естественно, что вязкость такого слоя много меньше, чем наполненного полимера в объеме. Именно в таком слое возникает наибольшая скорость сдвига, обеспечивающая основную часть объемного расхода. Внешне это выглядит как эффект макроскопического скольжения, хотя в действительности здесь имеет место просто течение по маловязкому слою, вообще без разрыва сплошности [150, 151].

Поскольку когезионный или адгезионный разрыв происходят в очень тонком слое вблизи стенки, попытки прямого измерения радиального распределения скоростей (предпринятые, например в работах [136, 152–154]), выполненные даже с использованием весьма изощренных методов, вряд ли могут дать однозначный ответ о тонких явлениях, происходящих в узкой пристенной зоне.

Возможно, более плодотворными являются оценки величины характерного размера b в уравнении Навье. Было показано, что при низких скоростях течения значение b составляет величины порядка долей микрона (“слабое скольжение”), в то время как при наступлении кажущегося макроскопического скольжения величина b достигает сотен микрон (“сильное скольжение”) [136, 152, 155, 156]. При этом указывалось, что срыв потока (подробно описанный выше и трактуемый как следствие релаксационного перехода при высоких скоростях деформации) происходит либо непосредственно на стенке, либо на характерном масштабе порядка одного радиуса макромолекуллярного клубка [157].

Существование некоторого характерного размера области вблизи стенки также рассматрива-

лось как возможность перехода клубок–выпрямленная цепь, что обсуждалось выше согласно модели EDT [116–118, 158]. Согласно этой модели, скольжение должно рассматриваться как некоторый кажущийся эффект.

В ряде работ также отмечалось, что взаимодействие полимера со стенкой носит кинетический характер и может рассматриваться как аналог некоторого квазихимического процесса [155, 159]. Предлагаемая кинетическая модель в сущности означает, что имеет место конкуренция процессов разворачивания цепи и ее отрыва от стенки.

Более ожидаемо образование специфического пристенного слоя при течении полимерных растворов. В данном случае вполне вероятно образование области, обедненной полимерами, вплоть до существования слоя, состоящего из чистого растворителя. Такой эффект иногда объясняют радиальной миграцией макромолекул в направлении к центру канала, что создает маловязкий пристенный слой [160–163] с последующим кажущимся проскальзыванием по этому слою. Можно также предполагать, что аналогичный эффект возникает при течении полидисперсных полимеров: предположительно может возникнуть своеобразное фракционирование в потоке с выделением низкомолекулярных фракций вблизи стенки канала.

Таким образом, довольно трудно сказать, какой физический механизм реализуется в том или ином конкретном случае, выражаемом общим термином “пристенное скольжение”. Вместе с тем, несомненно, что взаимодействие полимера с твердой стенкой и переход к скольжению тесно связаны с неустойчивостью потока. Поэтому неоднократно предлагались различные способы модификации поверхности – от замены обычно используемых стальных каналов на капилляры, изготовленные из различных материалов с варьируемой поверхностной энергией, до поверхностной обработки канала с использованием низкоэнергетических жидкостей (силанов, различных фторированных соединений). Такая обработка облегчала скольжение и способствовала устранению мелкомасштабных дефектов [24, 147, 148]. Конечно, качество обработки внутренней поверхности канала также играет определенную роль в возбуждении колебаний, поскольку шеро-

ховатость сама по себе является концентратором напряжений.

Обсуждение проблемы показывает, что переход от течения к скольжению связан с образованием разрывов сплошности (если не считать ситуации с выделением маловязкого приповерхностного слоя). Более того, появление разрывов струи при высоких скоростях деформирования представляется несомненным. Последнее прекрасно видно на многочисленных фотографиях струй, например на рис. 7. Поэтому вопрос о механизме и критериях разрушения полимерных жидкостей заслуживает специального рассмотрения в рамках обсуждаемой проблемы.

Механизм разрушения расплавов обсуждался во многих работах. По-видимому, разрушение расплава можно связать с описанным выше эффектом перехода в вынужденно-эластическое состояние при высоких скоростях деформирования. Тогда расплав, в котором существует стабильная (во временном масштабе эксперимента) сетка зацеплений, становится подобным сбитому эластомеру. Соответственно разрушение расплава может трактоваться с тех же позиций, что и разрушение резин. Вопрос о прочностных свойствах резин подробно рассмотрен в монографии [163]. Для целей настоящего рассмотрения наиболее важными представляются результаты исследования разрушения резин в работе [164], в которой была построена так называемая “огибающая Смита”. Она явно продемонстрировала существование зависимости предела прочности (разрушающего напряжения) эластомеров от скорости деформации.

Детальные исследования разрушения линейных полимеров при их одноосном растяжении выше температуры стеклования [165–168] показали, что их прочность определяется теми же факторами, что и резин. При этом были установлены два фундаментальных факта [169]: во-первых, предел прочности расплавов (как и резин) зависит от скорости деформации; во-вторых, высокоэластическое разрушение становится возможным при превышении некоторых критических значений растягивающего напряжения σ^* , близкого в очень многих случаях к 0.18 МПа. При увеличении скорости деформации разрушающее напряжение возрастает.

Довольно затруднительно дать прямые количественные оценки сдвиговой прочности расплава. Однако можно воспользоваться непосредственными оценками прочности расплава, полученными при растяжении полимерных струй, которые были приведены выше. Так, можно применить хорошо известное из механики сплошных сред соотношение между растягивающим напряжением σ и максимальным касательным напряжением τ_{\max} [170], а именно:

$$\tau_{\max} = \sigma/2$$

Тогда можно ожидать, что разрушение расплава становится принципиально возможным при касательных напряжениях порядка $\sigma^*/2 \approx 0.1$ МПа, что и наблюдается экспериментально как начало мелкомасштабных нарушений поверхности. Поэтому количественные оценки подтверждают вероятность разрушения расплава при достаточно высоких скоростях деформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре рассмотрены основные экспериментальные наблюдения, связанные с проявлениями и условиями возникновения неустойчивого течения растворов и расплавов полимеров. При этом под “неустойчивым течением” понимаются любые отклонения от строго прямолинейного (ламинарного) течения, даже если эти отклонения происходят в строго периодическом режиме и по существу являются установившимися колебаниями.

Основная физическая причина неустойчивости – то, что расплавы и растворы полимеров являются вязкоупругими средами, при течении которых в материале накапливаются упругие деформации. Вследствие накопления и релаксации упругой энергии при некоторых критических условиях возникает мелкомасштабная периодическая дефектность струи. По мере увеличения скорости деформации происходит усиление регулярных колебаний, которые в итоге переходят в автоколебания, срыв потока и, в конечном счете, в разрывы потока с возникновением истинно турбулентного движения внутри канала. Местом возникновения мелкомасштабных искажений струи является выход из канала, представляющий собой сингулярную точку концентрации напряжений. При повышении скорости возмущение распространяется

раняется вглубь канала и проявляется в виде возникновения пристенного скольжения. При еще больших скоростях первичные возмущения, которые появляются у входа в канал (поскольку заходная зона также является областью концентрации напряжений) не успевают отрелаксировать при прохождении расплава через канал и служат источником крупномасштабных дефектов и(или) разрушения материала на выходе из канала. Гистерезисные колебания могут быть связаны с объемной упругости и сжимаемостью расплава в большом объеме цилиндра вискозиметра.

Выяснение принципиальных причин возникновения неустойчивого течения расплавов полимеров способствовало предложению ряда технологических приемов, позволивших смягчить или устраниТЬ дефектность экструдируемого материала. К их числу относится прежде всего варьирование геометрической формы потока путем организации оптимального входа и выхода из капилляра, варьирование качества и природы поверхности, контактирующей с расплавом, введение в расплав определенных технологических добавок.

Развитие неустойчивости при течении расплавов и растворов полимеров связано с такими фундаментальными механизмами, как упругость материала, переход из текучего в вынужденно-эластическое состояние при высоких скоростях деформации, нарушение адгезионного контакта со стенкой, разрушении когезионных связей (разрывы в материале).

В настоящем обзоре рассмотрена прежде всего совокупность экспериментальных фактов и глобальные физические причины неустойчивости. За рамками рассмотрения остался анализ гидродинамических уравнений, которые могли бы предсказать границы устойчивости. Это связано с тем, что выбор реологических уравнений состояния полимерной жидкости остается дискуссионным и достаточно произвольным делом. В зависимости от того, какие определяющие уравнения положены в основу построения гидродинамической модели течения, могут быть получены самые разнообразные результаты. Соответствие между выбором реологического уравнения состояния, комплексом экспериментальных характеристик материала и оценкой границ устойчивого течения является вполне самостоятельной задачей, требу-

ющей отдельного анализа. Этот вопрос рассматривается в обзоре [171], где, в частности,дается анализ проблемы устойчивости течения жидкостей различного класса в разных геометриях течения. Однако вне зависимости от выбора конкретного реологического уравнения состояния материала граница устойчивости зависит от величины критерия Вайссенберга как меры упругости полимерной жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reynolds O. // Phil Trans. 1883. V. 174. P. 935.
2. Ламб Г. Гидродинамика. М.; Л.: Гостехиздат, 1947.
3. Taylor G.I. // Phil. Trans. A. 1923. V. 223. P. 289.
4. Taylor G.I. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1935. V. 151. P. 494.
5. Nason H.K. // J. Appl. Phys. 1945. V. 16. P. 338.
6. Mooney M. // J. Colloid Sci. 1947. V. 2. № 1. P. 69.
7. Spenser R.S., Dillon R.E. // 1949. V. 4. P. 241.
8. Tordella J.P. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. P. 454.
9. Clegg P.L. // Rheology of Elastomers / Ed by Mason P., Wookey N. New York: Pergamon Press, 1957.
10. Tordella J.P. // SPE J. 1957. V. 12. № 2. P. 36.
11. Clegg P.L. // Plast. Inst. Trans. J. 1958. V. 26. P. 151.
12. Bagley E.B., Birks A.M. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. P. 556.
13. Bagley E.B., Schreiber H.P. // Trans. Soc. Rheol. 1961. V. 5. P. 341.
14. Tordella J.P. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 215.
15. Banbow J.J., Lamb P. // SPE Trans. 1963. V. 3. № 1. P. 7.
16. Tordella J.P. // J. Polym. Sci. C. 1966. V. 15. P. 495.
17. Виноградов Г.В., Манин В.Н. // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. С. 784.
18. Vinogradov G.V., Manin V.N. // Kolloid Z. Z. Polymere. 1965. V. 201. P. 93.
19. Tordella J.P. // Rheology. Theory and Applications / Ed. by Eirich F.R. New York: Acad. Press, 1969. V. 5.
20. Miller E., Rothstein J.F. // Rheol. Acta. 2004. V. 44. № 2. P. 160.
21. Fernandez M., Santamaria A., Miños-Escalona A., Mendez L. // J. Rheol. 2001. V. 45. № 2. P. 595.

22. Petrie C.J.S., Denn M.M. // Amer. Inst. Chem Eng. J. 1976. V. 22. P. 209.
23. Denn M.M. // Ann. Rev. Fluid Mech. 1990. V. 22. № 1. P. 13.
24. Piau J.-M., El Kissi N., Toussaint F., Mezghani A. // Rheol. Acta. 1995. V. 34. № 1. P. 40.
25. Wang S.-Q., Drda P.P. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 2627.
26. Wang S.-Q., Drda P.P. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 673.
27. Robert L., Demay Y., Vergnes B. // Rheol. Acta. 2004. V. 43. № 1. P. 89.
28. Bagley E.B., Cabott I.M., West D.C. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 109.
29. Metzger A.P., Hamilton C.W., Merz E.H. // SPE Trans. 1963. V. 3. № 1. P. 21.
30. Metzger A.P., Hamilton C.W. // SPE Trans. 1964. V. 4. № 1. P. 107.
31. Lupton I.M. // Chem. Eng Progr. Sympos. Ser. 1964. V. 60. № 1. P. 17.
32. Lupton I.M., Regester J.W. // Polym. Eng Sci. 1965. V. 5. P. 235.
33. Myerholtz R.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1967. V. 11. P. 687.
34. Molenaar J., Koopmans R.J. // J. Rheol. 1994. V. 38. № 1. P. 99.
35. Adewale K.P., Leonov A.I. // Rheol. Acta. 1997. V. 36. № 2. P. 110.
36. Ranganathan M., Mackley M.R., Spitteler P.H.J. // J. Rheol. 1999. V. 43. № 2. P. 443.
37. Robert L., Vergnes B., Demay Y. // J. Rheol. 2000. V. 44. № 5. P. 1183.
38. Wang S.-Q., Plucktaveesak N. // J. Rheol. 1999. V. 43. № 2. P. 453.
39. Виноградов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 294.
40. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Яновский Ю.Г., Борисенкова Е.К., Ярлыков Б.В., Бережная Г.В., Шамалов В.П., Шалганова В.Г., Юдин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425.
41. Winogradow G.W., Malkin A.Ja., Jarlykow B.W., Borisenkowa E.K., Blinova N.K. // Plaste und Kautschuk. 1972. B. 19. № 12. S. 907.
42. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Yanovski Yu.G., Borisenkova E.K., Yarlykov B.V., Berezhnaya G.V. // J. Polym. Sci. A-2. 1972. V. 10. № 6. P. 1061.
43. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Blinova N.K., Sergeyev S.I., Zabugina M.P., Titkova L.V., Yanovski Yu.G., Shalganova V.G. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. № 11. P. 1231.
44. Vinogradov G.V. // Pure Appl. Chem., Macromol. Chem. 1974. V. 39. № 1–2. P. 115.
45. Vinogradov G.V., Protasov V.P., Dreval V.E. // Rheol. Acta. 1984. V. 23. № 1. P. 46.
46. Yang X., Wang S.-Q., Halasa A., Ishida H. // Rheol. Acta. 1998. V. 37. № 5. P. 415.
47. Taradia P., Wang S.-Q. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 198301.
48. Taradia P., Wang S.-Q. // Proc. Ann. Eur. Rheol. Conf. Grenoble, 2005. P. 35.
49. Westover R.E., Maxwell B. // SPE J. 1957. V. 13. № 8. P. 27.
50. Westover R.E., Maxwell B. // SPE J. 1957. V. 13. № 8. P. 62.
51. Metzner F.B. // Ind. Eng Chem. 1958. V. 50. P. 1577.
52. Tordella J.P. // Trans. Soc. Rheol. 1957. V. 1. P. 203.
53. Ram F., Tamir F. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. P. 2751.
54. Bagley E.B. // Trans Soc. Rheol. 1961. V. 5. P. 355.
55. Schott H. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 3791.
56. Barnett S.M. // Polym. Eng Sci. 1967. V. 7. P. 168.
57. White J.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. P. 1129.
58. White J.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. P. 2339.
59. Малкин А.Я., Леонов А.И. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. № 2. С. 380.
60. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Leonov A.I. // Kolloid Z. 1963. V. 191. № 1. P. 25.
61. Pearson J.R.A., Petrie C.J.S. // Proc. Fourth Int. Rheol. Congr. 1964. V. 3. P. 265.
62. Tokita N., White J.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. P. 1011.
63. Малкин А.Я., Леонов А.И. // Успехи реологии полимеров / Под ред. Виноградова Г.В. М.: Химия, 1970.
64. Vinogradov G.V., Insarova N.I., Boiko V.V., Borisenkova E. K. // Polym. Eng Sci. 1972. V. 12. P. 323.
65. Vinogradov G.V. // Rheol. Acta. 1973. V. 12. P. 357.

66. Виноградов Г.И., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
67. Ramamurthy A.V. // J. Rheol. 1986. V. 30. № 2. P. 337.
68. Ghanta V.G., Ruse B.L., Denn M.M. // J. Rheol. 1999. V. 43. № 2. P. 435.
69. Arda D.R., Mackley M.R. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2005. V. 126. № 1. P. 47.
70. Kharchenko S.B., McGuigan P.M., Migler K.B. // J. Rheol. 2003. V. 47. № 6. P. 1523.
71. Yip R., Hatzikiriakos S.G., Clere T.M. // J. Vinyl Additive Technol. 2000. V. 6. № 2. P. 113.
72. Rosenbaum E.E., Randa S.K., Hatzikiriakos S.G., Stewart S.W., Henry D.L., Buckmaster M. // Polym. Eng Sci. 2000. V. 40. N. 1. P. 179.
73. Smoluk G.R. // Plast. Eng. 1964. P. 115.
74. Blyler L.L., Hart A.C. // Polym. Eng Sci. 1970. V. 10. P. 193.
75. Kalika D.S., Denn M.M. // J. Rheol. 1987. V. 31. P. 815.
76. Hatzikiriakos S.G., Dealy J.M. // J. Rheol. 1992. V. 36. P. 703.
77. Hatzikiriakos S.G. // Int. Polym. Proces. 1993. V. 8. № 1. P. 135.
78. Mizunuma H., Takagi H. // J. Rheol. 2003. V. 47. № 3. P. 737.
79. Anastasiadis S.H., Hatzikiriakos S.G. // J. Vinyl Additive Technol. 1998. V. 8. № 1. P. 7.
80. El Kissi N., Piau J.-M. // J. Rheol. 1994. V. 38. № 5. P. 1447.
81. Wang S.-Q., Drda P.A., Inn Y.W. // J. Rheol. 1996. V. 40. № 5. P. 875.
82. Legrand F., Piau J.-M. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1998. V. 77. N. 1. P. 123.
83. Inn Y.W., Wang S.-Q., Shaw M.T. // Macromol. Symp. 2000. V. 148. P. 65.
84. Migler K.B., Lavalée C., Dillon M.P. // J. Rheol. 2001. V. 45. № 2. P. 565.
85. Cogswell F.N. // Polym. Eng Sci. 1972. V. 12. № 1. P. 64.
86. Howells E.B., Benbow J.J. // Plast. Trans. J. 1962. V. 30. P. 240.
87. Cogswell F.N. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1977. V. 2. № 1. P. 37.
88. Venet C., Vergnes B. // J. Non-Newton. Fluid. Mech. 2000. V. 93. № 1. P. 117.
89. Rutgers R., Mackley M. // J. Rheol. 2000. V. 44. № 5. P. 1319.
90. Brizitsky V.I., Vinogradov G.V., Isayev A.I., Podolsky Yu.Ya. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 1. P. 25.
91. Piau J.-M., El Kissi N., Mezghani F. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1995. V. 59. № 1. P. 11.
92. El Kissi N., Piau J.-M., Toussaint F. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1997. V. 68. № 2. P. 271.
93. Яновский Ю.Г., Иванова Л.И., Френкин Э.И. // Механика полимеров. 1970. № 3. С. 530.
94. Moynihan R.H., Baird D.G., Ramanathan R. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1990. V. 36. № 1. P. 255.
95. Chung C.I. Extrusion of Polymers. Theory and Practice. Munich: Hanser, 2000.
96. Santamaría A., Fernández M., Sanz E., Lafuente P., Muñoz-Escalona A. // Polymer. 2003. V. 44. P. 2473.
97. Кечекьян А.С., Андрианова Г.П., Каргин Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2424.
98. Андрианова Г.П., Попов Ю.В., Арутюнов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2311.
99. Andrianova G.P., Arutyunov B.A., Popov Yu.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 1139.
100. Баженов С.Л., Родионова Ю.А., Кечекьян А.С., Рогозинский А.К. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1131.
101. Robert L., Demay Y., Vergnes B. // Rheol. Acta. 2004. V. 43. № 1. P. 89.
102. Pearson J.R.A. Mechanical Principles of Polymer Melt Processing. Oxford: Pergamon Press, 1966.
103. Каракин А.В., Леонов А.И. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1968. № 3. С. 110.
104. Durand V., Vergnes B., Agassant J.F., Benoit E., Koopmans R.J. // J. Rheol. 1996. V. 40. № 3. P. 383.
105. Van Doelder J., Koopmans R., Dees M., Mangnus M. // J. Rheol. 2005. V. 49. № 1. P. 113.
106. Münstedt H., Schmidt M., Wassner E. // J. Rheol. 2000. V. 44. № 2. P. 413.
107. Wang S.-O., Drda P.A. // Rheol. Acta. 1997. V. 36. № 2. P. 128.
108. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит. 1963.
109. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Yanovsky Yu.G., Dzyura E.A., Schumsky V.F., Kulichikhin V.G. // Rheol. Acta. 1969. V. 8. № 4. P. 490.

110. Яновский Ю.Г., Малкин А.Я. // Успехи реологии полимеров / Под ред. Виноградова Г.В. М: Химия, 1970.
111. Leonov A.I. // Rheol. Acta. 1976. V. 15. № 1. P. 85.
112. Leonov A.I. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1987. V. 25. № 1. P. 1.
113. Leonov A.I., Srinivasan A. // Rheol. Acta. 1991. V. 30. № 1. P. 14.
114. Борисенкова Е.К., Васильев Г.В., Куличихин В.Г., Купцов С.А., Тур В.Р. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1823.
115. Adewale K.P., Leonov A.I. // Rheol. Acta. 1997. V. 36. № 2. P. 110.
116. Taradia P., Wang S.-Q. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 9083.
117. McLeish T.C.B., Ball R.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. P. 1735.
118. Cates M.E., McLeish T.C.B., Marrucci G. // Europhys. Lett. 1993. V. 21. P. 451.
119. Малкин А.Я., Ярлыков Б.В. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 930.
120. Lyngaae-Jorgensen J., Marcher B. // Chem. Eng Commun. 1985. V. 32. P. 117.
121. Dreval V.E., Vinogradov G.V., Protasov V.P. // Proc. IX Int. Congr. Rheol. / Ed. by Mena B., García-Rejón A., Rangel-Nafaile C. Mexico: Univ. Nacional, 1984. V. 3. P. 185.
122. Pérez-González J. // J. Rheol. 2001. V. 45. № 4. P. 845.
123. Pérez-Trejo L., Pérez-González J., Vargas de L., Moreno E. // Wear. 2004. V. 257. P. 329.
124. Pérez-González J. // J. Rheology. 2005 (in press).
125. Tonon S., Levernhe-Gerbier A., Flores F., Allal A., Guerret-Picourt C. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2005. V. 126. № 2–3. P. 63.
126. Tordella J.P. // Trans. Soc. Rheol. 1963. V. 7. P. 231.
127. Vinogradov G.V., Insarova N.I., Boiko B.B., Borisenkova E.K. // Polym. Eng Sci. 1972. V. 12. № 3. P. 323.
128. Han C.D., Drexler L.H. // J. Polym. Sci. 1973. V. 17. P. 2329.
129. Metzner A.B., Carley E.L., Park I.K. // Mod. Plastics. 1960. V. 37. № 11. P. 133.
130. Combeaud C., Demay Y., Valette R., Vergnes B. // Proc. Ann. Eur. Rheol. Conf. Grenoble, 2005. P. 179.
131. Kim S., Dealy J.M. // Polym. Eng Sci. 2002. V. 42. P. 482.
132. Sentmanat M., Multiawan E.B., Hatzikiriakos S.G. // Rheol. Acta. 2004. V. 44. N. 1. P. 1.
133. Sentmanat M., Hatzikiriakos S.G. // Rheol. Acta. 2004. V. 43. № 6. P. 624.
134. Hatzikiriakos S.G., Dealy J.M. // J. Rheol. 1992. V. 36. P. 845.
135. Hatzikiriakos S.G., Dealy J.M. // J. Rheol. 1991. V. 35. P. 497.
136. Awati K.M., Park Y., Weisser E., Mackay M.E. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2000. V. 89. № 1. P. 117.
137. Migler K.B., Hervet H., Legér I. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. № 3. P. 287.
138. Kalyon D.M., Gevgilili H. // J. Rheol. 2003. V. 47. № 3. P. 683.
139. El Kissi N., Piau J.-M. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1990. V. 37. № 1. P. 55.
140. Brochard-Wyart F., Gay C., Gennes de P.G. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 377.
141. Baudez J.C., Rodts S., Chateau X., Coussot P. // J. Rheol. 2004. V. 48. № 1. P. 49.
142. Gevgilili H., Kalyon D.M. // J. Rheol. 2001. V. 45. № 1. P. 1.
143. Mooney M. // J. Rheol. 1931. V. 2. P. 210.
144. Moore D.F. The Friction and Lubrication of Elastomers. New York: Pergamon Press, 1972.
145. Malkin A.Ya., Baranov A.V., Vickulenkova N.E. // Rheol. Acta. 1993. V. 32. № 2. P. 150.
146. Piau J.-M., El Kissi N. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1994. V. 54. P. 121.
147. Piau J.-M., El Kissi N. // Proc. XI Intern. Congr. Rheol. Brussels: Elsevier, 1992. P. 70.
148. Chen Y., Kalyon D.A., Bayramli E. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. P. 1169.
149. Denn M.M. // Ann. Revs Fluid Mech. 2001. V. 33. P. 265.
150. Yilmazer U., Kalyon D.A. // J. Rheol. 1989. V. 33. P. 1197.
151. Aral B.K., Kalyon D.A. // J. Rheol. 1994. V. 38. № 4. P. 957.
152. Leger L., Paphael B., Hervet H. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 138. P. 185.
153. Britton M.M., Callaghan P.T. // J. Rheol. 1997. V. 41. № 6. P. 1365.

154. Britton M.M., Mair R.V., Lambert R.K., Cal-laghan P.T. // J. Rheol. 1999. V. 434. № 4. P. 897.
155. Joshi Y.N., Lele A.K., Mashelkar A.K. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2000. V. 89. № 3. P. 303.
156. Wise G.M., Denn M.M., Bell A.T. // Am. Inst. Chem. Eng J. 1998. V. 44. P. 701.
157. Wise G.M., Denn M.M., Bell A.T., Mays J.W., Hong K., Iatrou H. // J. Rheol. V. 44. N. 3. P. 549.
158. Brochard F., Gennes de P. G. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 3033.
159. Hill D.F. // J. Rheol. 1998. V. 42. N. 3. P. 581.
160. Cohen Y., Metzner A.B. // Am. Inst. Chem Eng Symp. 1982. V. 78. Ser. 212. P. 77.
161. Tirrel M., Malone M.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 1569.
162. Muller-Mohnssen H., Lobl H.P., Schauerte W. // J. Rheol. 1987. V. 31. P. 323.
163. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.; Л.: Химия, 1964.
164. Smith T.L. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. P. 3597.
165. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Volosevitch V.V., Shatalov V.P., Yudin V.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. № 9. P. 1721.
166. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Volosevitch V.V. // Appl. Polym. Symp. 1975. № 27. P. 47.
167. Курбаналиев М.К., Борисенкова Е.К., Виноградов Г.В., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 12. С. 912.
168. Малкин А.Я., Виноградов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 227.
169. Malkin A.Ya., Petrie C.J.S. // J. Rheol. 1997. V. 41. № 1. P. 1.
170. Malkin A.Ya. Rheology – Fundamentals. Toronto; Scarborough: ChemTech Publ., 1994.
171. Larson R.G. // Rheol. Acta. 1992. V. 31. № 3. P. 213.

Instability in Flow of Polymer Solutions and Melts

A. Ya. Malkin

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The existing experimental data concerning the problem of instability during the flow of polymer solutions and melts is considered and critically discussed. The instability is understood as both regular distortions of the jet surface shape and turbulence of the flow as such. The visual manifestations and physical mechanisms determining the development of flow instability are analyzed and classified. The following principal forms of instability are distinguished: small-scale regular surface defects, periodic oscillations with the scale of the jet diameter, the slip–stick periodic transition phenomenon, self-oscillations of the stream, jet spurt, and large-scale distortions passing into stream discontinuities. In all cases, the instability of the jet is due to rubbery elasticity of polymer fluids, a property which causes storage of elastic energy during deformation with its subsequent release in the form of stream distortions. Therefore, the general criterion for the onset of instability is a certain critical value of the Weissenberg number. The key factors determining the loss of the flow stability are concentration of stresses at the channel outlet, transition from streamline flow to slip along a solid wall (adhesive ruptures) under certain critical conditions, and mechanical fracture (cohesive ruptures) of the material. In the appearance of hysteresis oscillations, bulk elasticity and compressibility of the melt also play a certain role. Alternative mechanisms proposed in the literature are also discussed. Examples illustrating the possibility of suppressing jet distortions are given; this suppression is important for many industrial applications in polymer processing.