

Є. Ю. Таран, В. А. Каліон, Р. Я. Кондрат

## Реологічна модель розведеного розчину недеформівних вільнопротічних ланцюгових макромолекул

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

Отримано реологічні рівняння стану розведених розчинів недеформівних ланцюгових макромолекул у ньютонівському розчиннику. «Перлинне намисто» Сайто використовується як гідродинамічна модель макромолекул. Для виведення визначальних рівнянь напруженого стану в розчинах застосовується структурно-феноменологічний підхід. Поведінка таких розчинів у простій зсувній течії вивчається за допомогою одержаної реологічної моделі.

У даній роботі отримано визначальні рівняння для напруження в розведених розчинах недеформівних ланцюгових макромолекул полімерів з ньютонівськими розчинниками за допомогою структурно-феноменологічного підходу [1]. Макромолекули розчинів, що вивчаються, мають, здавалося б, дві суперечливі якості — вони проникні для розчинника і мають високий ступінь жорсткості. До таких макромолекул відносяться макромолекули целюлози та деяких її похідних — наприклад, тринітроцелюлози та етилцелюлози [2]. Підвищена жорсткість цих макромолекул ґрунтується на специфічних взаємодіях різної природи між ланками їх молекулярних ланцюгів [2].

Для гідродинамічного моделювання таких ланцюгових макромолекул у даній роботі використовується недеформівний “складаний метр” (або “перлинне намисто”) Сайто [3, 4], недеформівне у градієнтних течіях розчину.

Одержані визначальні рівняння для напруження у розчинах використовуються у даній роботі для вивчення їх реологічної поведінки у простій зсувній течії.

**Динаміка макромолекул. Зсувна в'язкість розведеного розчину.** “Складаний метр” Сайто [3, 4], який використовується для гідродинамічного моделювання недеформівних ланцюгових молекул у даній роботі, складається з  $2n + 1$  однакових бусинок, які пронумеровані від  $-n$  до  $n$  та з'єднані в жорстку систему за допомогою  $2n$  векторів зв'язку однакової довжини.

При цьому недеформівні макромолекули характеризуються величинами  $R$ ,  $P$ ,  $Q$  ( $P = Q$ ) [3]

$$R = \sum_{k=-n}^{+n} \rho_k^2, \quad P = \sum_{k=-n}^{+n} \eta_k^2, \quad Q = \sum_{k=-n}^{+n} \varsigma_k^2,$$

де  $(\rho, \eta, \varsigma)$  — координати  $k$ -ї бусинки модельної макромолекули в системі координат  $O\rho\eta\varsigma$ , яка зв'язана з головними осями інерції макромолекули.

Вибираючи початок лабораторної системи координат  $Oxyz$  (рис. 1) у центрі мас такої модельної макромолекули, Сайто [3] показав, що у наближенні Стокса рівняння руху недеформівного намиста у простій зсувній течії розчинника

$$v_x = Ky, \quad v_y = 0, \quad v_z = 0, \quad K = \text{const} \quad (1)$$

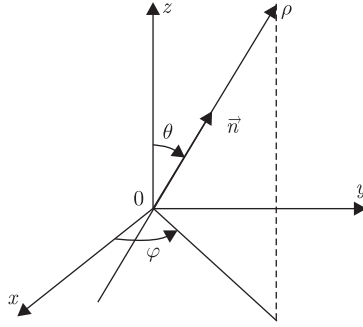


Рис. 1. Лабораторна система координат, початок якої збігається з центром мас модельної макромолекули

без урахування внутрішньомолекулярної гідродинамічної взаємодії та теплового ротаційного руху мають вигляд

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{K}{2} \left( 1 + \frac{R-P}{R+P} \cos 2\varphi \right), \quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{K}{4} \frac{R-P}{R+P} \sin 2\varphi \sin 2\theta. \quad (2)$$

У рівняннях (2)  $\varphi$  і  $\theta$  — азимутальний і широтний кути, які характеризують кутове положення осі  $O\rho$  у системі координат  $Oxyz$  (рис. 1);  $t$  — час.

Обчислення швидкості дисипації механічної енергії в одиниці об'єму розведеного розчину недеформівних ланцюгових вільнопротічних макромолекул дозволило Сайто [4] отримати вираз для ефективної в'язкості  $\mu_a^\perp$  такого розчину в течії (1)

$$\begin{aligned} \mu_a^\perp = & \mu_0 \left( 1 + n_0 \frac{\xi P}{2\mu_0} \right) + 3n_0 \xi (R-P) D_r \frac{\langle \sin 2\varphi \sin^2 \theta \rangle}{2K} + \\ & + \frac{1}{4} n_0 \xi \frac{(R-P)^2}{R+P} \langle \sin^2 2\varphi \sin^4 \theta \rangle + n_0 \xi \frac{P(R-P)}{R+P} \langle \sin^2 \theta \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

де  $D_r$  — коефіцієнт обертальної броунівської дифузії недеформівного вільнопротічного наміста,

$$D_r = \frac{kT}{\xi(R+P)}; \quad (4)$$

$\mu_0$  — в'язкість розчинника;  $n_0$  — кількість молекул розчиненого полімеру в одиниці об'єму розчину;  $\xi$  — стоксівський коефіцієнт поступального тертя у розчиннику бусинок наміста, яке моделює недеформівну макромолекулу;  $k$  — стала Больцмана;  $T$  — абсолютна температура; кутові дужки  $\langle \rangle$  означають осереднення у просторі можливих орієнтацій зважених недеформівних макромолекул.

У роботах [3, 4] враховується вплив обертального броунівського руху на ефективну в'язкість розведеного розчину недеформівних макромолекул, що розглядається.

Осереднення у (3) здійснюється [4] за допомогою функції розподілу  $F(\varphi, \theta)$  орієнтацій макромолекул за кутовими положеннями, яка визначається [3] з рівняння обертальної дифузії

$$D_r \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} \right] = \text{div}(\vec{\omega} F), \quad (5)$$

де  $\vec{\omega} = \{d\varphi/dt, d\theta/dt\}$  — вектор кутової швидкості макромолекули, координати якої визначаються співвідношеннями (2).

**Структурно-феноменологічне моделювання реологічної поведінки розведених розчинів недеформівних ланцюгових макромолекул.** Рівняння (2)–(5) та результати роботи [1] свідчать про те, що для виведення загальної математичної моделі реологічної поведінки розведеного розчину макромолекул Сайто такий розчин слід моделювати структурним континуумом з єдиним внутрішнім мікропараметром — одиничним вектором  $n_i$ , який характеризує орієнтацію недеформівної макромолекули:

$$n_x = \cos \varphi \sin \theta, \quad n_y = \sin \varphi \sin \theta, \quad n_z = \cos \theta. \quad (6)$$

За методикою структурно-феноменологічного вивчення розчинів полімерів [1] у ньютонівському розчиннику з в'язкістю  $\mu_0$ , визначальне рівняння для тензора напруження  $T_{ij}$  у градієнтних течіях розведених розчинів недеформівних ланцюгових макромолекул слід шукати у вигляді

$$T_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\mu d_{ij} + \mu_1 \left( \langle n_i n_j \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + \mu_2 d_{km} \langle n_k n_m n_i n_j \rangle + 2\mu_3 (d_{jk} \langle n_k n_i \rangle + d_{ik} \langle n_k n_j \rangle). \quad (7)$$

Структурно-феноменологічне рівняння, яке визначає обертальний рух зважених недеформівних макромолекул Сайто під дією гідродинамічних сил потоку, повинно мати вигляд [1]

$$\frac{dv_i}{dt} = \omega_{ik} n_k + \Lambda (d_{ik} n_k - d_{km} n_k n_m n_i). \quad (8)$$

У рівняннях (7), (8)  $p$  — тиск у ньютонівському розчиннику;  $d_{ij}$  — тензор швидкостей деформації,  $d_{ij} = 1/2(v_{i,j} + v_{j,i})$ , де  $v_{i,j}$  — тензор градієнта швидкості, кома в індексах означає диференціювання у напрямку координатної осі, яка позначена індексом, що йде за комою;  $\omega_{ik}$  — тензор вихору швидкості,  $\omega_{ik} = (1/2)(v_{i,k} - v_{k,i})$ ;  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера;  $\mu$ ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$ ,  $\Lambda$  — феноменологічні сталі, які потребують визначення.

Кутові дужки  $\langle \rangle$  у (7) означають осереднення у просторі орієнтацій вектора  $n_i$  за допомогою функції розподілу  $F$ , яка є розв'язком рівняння [1]

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n_i} \left( F \frac{\partial n_i}{\partial t} \right) = D_r \left( \Delta F - 2n_k \frac{\partial F}{\partial n_k} + n_k n_m \frac{\partial^2 F}{\partial n_k \partial n_m} \right). \quad (9)$$

У (9)  $D_r$  — коефіцієнт обертальної броунівської дифузії недеформівної макромолекули Сайто, визначений співвідношенням (4);  $\Delta$  — оператор Лапласа.

При структурно-феноменологічному вивченні розведеного розчину недеформівних макромолекул, який розглядається, феноменологічні сталі  $\mu$ ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$ ,  $\Lambda$  визначальних рівнянь (7), (8) знаходяться за допомогою результатів структурної (мікромасштабної) теорії. Так, порівняння рівнянь, які отримуються із (8) для течії (1) з урахуванням (6),

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{K}{2}(1 + \Lambda \cos 2\varphi), \quad \frac{d\theta}{dt} = K \Lambda \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \cos \varphi$$

з рівняннями руху (2), одержаними Сайто [3], дозволяє отримати сталу  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \frac{R - P}{R + P}. \quad (10)$$

При цьому рівняння динаміки недеформівної ланцюгової макромолекули Сайто (8) у довільній градієнтній течії без врахування теплового ротаційного руху набуває вигляду

$$\frac{dn_i}{dt} = \omega_{ik}n_k + \frac{R - P}{R + P}(d_{ik}n_k - d_{km}n_kn_mn_i). \quad (11)$$

Феноменологічні сталі  $\mu$ ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  реологічного рівняння (7) знаходяться з порівняння зсувної в'язкості, яка отримується за допомогою (7) для течії (1)

$$\mu_a^\perp = \frac{T_{xy}}{K} = \mu + \mu_1 \frac{\langle \sin 2\varphi \sin^2 \theta \rangle}{2K} + \mu_2 \frac{\langle \sin^2 2\varphi \sin^4 \theta \rangle}{4} + \mu_3 \langle \sin^2 \theta \rangle,$$

з виразом (3) для ефективної зсувної в'язкості розведеного розчину недеформівних ланцюгових макромолекул Сайто, який знайдено в рамках структурного підходу [4]. При цьому

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 \left( 1 + n_0 \frac{\xi P}{2\mu_0} \right), & \mu_1 &= 3n_0 \xi (R - P) D_r, \\ \mu_2 &= n_0 \xi \frac{(R - P)^2}{R + P}, & \mu_3 &= n_0 \xi \frac{P(R - P)}{2(R + P)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Підстановка (12) у (7) дозволяє записати остаточний вигляд тензора напружень у розведеному розчині недеформівних ланцюгових макромолекул Сайто у ньютонівській рідині

$$\begin{aligned} T_{ij} &= -p\delta_{ij} + 2\mu_0 \left( 1 + n_0 \frac{\xi P}{2\mu_0} \right) d_{ij} + 3n_0 \xi (R - P) D_r \left( \langle n_i n_j \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + \\ &+ n_0 \xi \frac{(R - P)^2}{R + P} d_{km} \langle n_k n_m n_i n_j \rangle + n_0 \xi \frac{P(R - P)}{2(R + P)} (d_{ik} \langle n_k n_j \rangle + d_{jk} \langle n_k n_i \rangle). \end{aligned} \quad (13)$$

Осереднення у (13) здійснюється за допомогою функції розподілу орієнтацій макромолекул за кутовими положеннями, яка визначається згідно з (9), (11) як розв'язок рівняння

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial n_i} \left\{ \left[ \omega_{ik}n_k + \frac{R - P}{R + P} (d_{ik}n_k - d_{km}n_kn_mn_i) \right] F \right\} = \\ = D_r \left( \Delta F - 2n_k \frac{\partial F}{\partial n_k} + n_k n_m \frac{\partial^2 F}{\partial n_k \partial n_m} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

**Реологічна поведінка розчину.** Реологічне рівняння стану (13) дозволяє досліджувати реологічну поведінку розведених розчинів недеформівних ланцюгових макромолекул Сайто в довільних градієнтних течіях. У даному розділі це рівняння використовується для вивчення простої зсувної течії (1) такого розчину. Функція розподілу орієнтацій макромолекул за кутовими положеннями  $F(\varphi, \theta)$  у простій зсувній течії (1), яка необхідна при

визначенні осереднюваних величин у (13), задовольняє рівняння (5), яке є частинним випадком рівняння (14) для течії (1). Підстановка компонентів вектора кутової швидкості  $\vec{\omega} = \{d\varphi/dt, d\theta/dt\}$ , які визначаються рівняннями (2), у (5) перетворює його на рівняння

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) = \alpha \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{R-P}{R+P} \cos 2\varphi \right) \frac{\partial F}{\partial \varphi} + \frac{1}{4} \frac{R-P}{R+P} \sin 2\theta \sin 2\varphi \sin \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} - \frac{1}{2} \frac{R-P}{R+P} \sin 2\varphi (3 \sin^3 \theta - 2 \sin \theta + 2) F \right], \quad (15)$$

де  $\alpha = K/D_r$ .

Розв'язок рівняння (15) знаходиться у вигляді подвійного ряду

$$F(\varphi, \theta) = \sum_{j=0}^{\infty} \left( \frac{R-P}{R+P} \right)^j \left[ \frac{1}{2} \sum_{n=0}^j a_{n0,j} P_{2n}(\cos \theta) + \sum_{n=1}^j \sum_{m=1}^n (a_{nm,j} \cos 2m\varphi + b_{nm,j} \sin 2m\varphi) P_{2n}^{2m}(\cos \theta) \right], \quad (16)$$

де  $P_{2n}(\cos \theta)$  — многочлени Лежандра;  $P_{2n}^{2m}(\cos \theta)$  — приєднані функції Лежандра. Для коефіцієнтів  $a_{n0,j}$ ,  $a_{nm,j}$ ,  $b_{nm,j}$  отримано [5] рекурентні співвідношення, які дозволяють визначити функцію розподілу  $F$  з довільним ступенем точності.

Мікροхарактеристики  $R$ ,  $P$ ,  $\xi$  модельної макромолекули Сайто в роботі виражаються через параметри  $a$  і  $p_0$ , які характеризують геометрію еліпсоїда обертання, гідродинамічно еквівалентного молекулярному намисту. Для цього використовуються рівності

$$\frac{R-P}{R+P} = \frac{p_0^2 - 1}{p_0^2 + 1}, \quad (17)$$

$$W_{\text{mol}} = W_e. \quad (18)$$

Рівність (17) одержується з (6) з урахуванням (7). Рівність (18) впливає з припущення, що коефіцієнт обертального тертя  $W_{\text{mol}}$  недеформівної макромолекули Сайто [3] дорівнює коефіцієнту обертального тертя  $W_e$  еквівалентного еліпсоїда у ньютонівському розчиннику з в'язкістю  $\mu_0$  [2].

Виконуючи осереднення у співвідношеннях, які визначають компоненти напруження  $T_{xy}$ ,  $T_{xx}$ ,  $T_{yy}$ ,  $T_{zz}$  у простій зсувній течії (1) розчину, з використанням трьох перших членів розвинення (16) для функції розподілу  $F(\varphi, \theta)$  отримаємо залежності приведенного інкременту ефективної зсувньої в'язкості  $\mu_a^\perp \equiv T_{xy}/K$  розчину та різниць нормальних напружень  $\sigma_1 \equiv T_{yy} - T_{zz}$  і  $\sigma_2 \equiv T_{xx} - T_{zz}$  у ньому від  $\alpha$  (рис. 2, 3). Тут  $\mu_a^\perp(0) = \mu_a^\perp|_{\alpha=0}$ ;  $\phi$  — об'ємна концентрація макромолекул у розчині.

Таким чином, застосування структурно-феноменологічного методу дозволило отримати у даній роботі реологічну модель розведених розчинів недеформівних ланцюгових макромолекул з ньютонівськими розчинниками. Визначальні рівняння побудованої моделі використовуються для дослідження реологічної поведінки таких розчинів у простій зсувній течії.

Проведені розрахунки свідчать, що розведені розчини, які вивчаються у роботі, виявляють псевдопластичну залежність ефективної в'язкості  $\mu_a^\perp$  розчину від швидкості зсуву  $K$

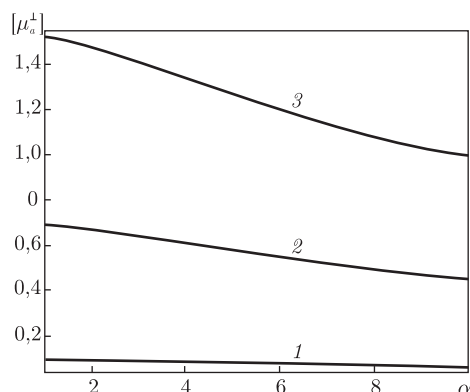


Рис. 2. Залежність  $[\mu_a^\perp]$  розведеного розчину у ньютонівському розчиннику недеформівних ланцюгових макромолекул від  $\alpha = K/Dr$ . Криві 1, 2, 3 відповідають значенням  $p_0 = 2, 4, 6$

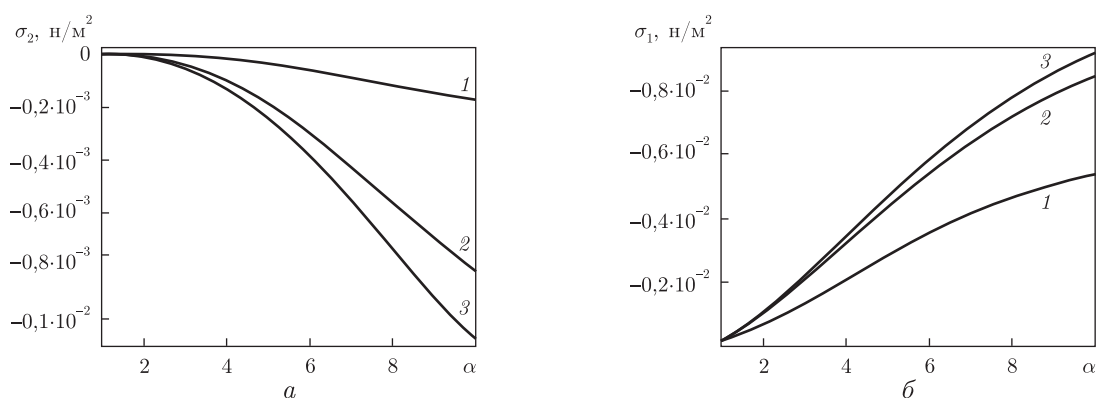


Рис. 3. Залежності  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$  в розведеному розчині ( $\phi = 0,01$ ) при абсолютній температурі  $T = 293K$  недеформівних ланцюгових макромолекул з ефективним радіусом  $r = 10^{-7}$  м від  $\alpha = K/Dr$ . Криві 1, 2, 3 відповідають значенням  $p_0 = 2, 4, 6$

(рис. 2) — вона зменшується зі збільшенням  $K$ . Обчислення показують також, що розведені розчини недеформівних ланцюгових макромолекул виявляють ефект Вайссенберга, про що свідчить наявність ненульових різниць нормальних напружень  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$  (рис. 3). Для розчинів, що розглядаються у роботі, цей ефект є результатом сумісної дії на зважені макромолекули як гідродинамічних сил, так і броунівського руху. Числові значення для  $[\mu_a^\perp]$ ,  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$  отримані вперше.

1. Таран Е. Ю. Структурно-феноменологическая реология разбавленных суспензий: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.02.05. — Харьков, 1994. — 346 с.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. — Москва: Наука, 1964. — 720 с.
3. Saito N. Viscosity of high polymer solutions. II. Rigid skein model // J. Phys. Soc. Japan. — 1949. — 4. — P. 85–88.
4. Saito N. The effect of the Brownian motion on the viscosity of solutions of macromolecules. II. Rigid chain molecules // Ibid. — 1951. — 6, No 2. — P. 302–314.
5. Peterlin A. Über die Viskosität von verdunnen Lösungen und Suspensionen in Abhängigkeit von Teilchenform // Z. Physik. — 1938. — 111. — P. 232–244.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 03.06.2013

Е. Ю. Таран, В. А. Калион, Р. Я. Кондрат

**Реологическая модель разбавленного раствора недеформируемых свободнопротекаемых цепных макромолекул**

*Получены реологические уравнения состояния разбавленных растворов недеформируемых цепных макромолекул в ньютоновском растворителе. В качестве гидродинамической модели макромолекул используется “жемчужное ожерелье” Сайто. Для получения определяющих уравнений напряженного состояния в растворах применяется структурно-континуальный подход. Поведение таких растворов в простом сдвиговом течении изучается при помощи полученной реологической модели.*

E. Yu. Taran, V. A. Kalion, R. Ya. Kondrat

**A rheological model of dilute suspension of undeformable free-drained chain macromolecules**

*A the rheological equations of state of the dilute solutions of undeformable chain macromolecules in a Newtonian solvent are obtained. The Saito pearl necklace is used as a hydrodynamical model of macromolecules. The structure-phenomenological approach is used to obtain the constitutive equations of a stressed state in solutions. The behavior of such solutions in a simple shearing flow is studied by the derived rheological model.*