

## МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ И ЕЁ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

В. Н. Манжай<sup>1,2</sup>, К. Б. Коновалов<sup>1</sup>, М. А. Казарян<sup>3</sup>

*Получена математическая зависимость, связывающая физико-химические свойства разбавленных растворов высокомолекулярных полимеров с приращением объемной скорости турбулентного течения раствора по сравнению с чистым растворителем. На основе полученной зависимости выведены граничные условия проявления эффекта Томса.*

**Ключевые слова:** турбулентное течение, агенты снижения гидродинамического сопротивления, эффект Томса, макромолекулярный клубок, динамическая и кинематическая вязкость, напряжение сдвига, объёмный расход жидкости.

Растворение полимера в жидкости сопровождается не только ростом вязкости, но и увеличением скорости турбулентного течения полимерного раствора по сравнению со скоростью течения исходного маловязкого растворителя. Это парадоксальное явление (эффект Томса), открытое в середине прошлого века, до настоящего времени не имеет общепризнанного теоретического обоснования. Первыми, кто занялся детальным изучением эффекта снижения гидродинамического сопротивления, были гидромеханики, которые рассматривали макромолекулы различной химической природы только как математические объекты, лишённые индивидуальных физико-химических свойств. Это позволило дать формальное количественное описание явления, но такой механистический подход является одной из причин отсутствия объяснения эффекта Томса.

Рассмотрим подробнее структуру макромолекулярной цепи, хаотично свернутой в рыхлый клубок, и её поведение в потоке. Объём макромолекулярного клубка с иммобилизованным в нем растворителем заполнен (пропитан) молекулами низкомолекулярно-

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Россия, Томск, пр-т Ленина, 30; e-mail: mang@ipc.tsc.ru.

<sup>2</sup> Институт химии нефти СО РАН, 634021 Россия, Томск, пр-т Академический, 4.

<sup>3</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

го растворителя таким образом, что каждое мономерное звено цепи находится в окружении десятков и даже сотен сравнимых с ним по размерам молекул растворителя. При этом на долю собственно полимерной цепи в объёме клубка приходится не более одного процента массы вещества. Мономерные звенья цепей и сольватирующие их частицы растворителя скоординированы силами межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего полимерная цепь выполняет как бы “армирующую” функцию микрофрагмента среды растворителя. Поэтому под действием внешнего сдвигающего напряжения происходит только деформация клубка без его разрушения, т.е. без появления поперечных пульсаций низкомолекулярной жидкости, характерных для турбулентного режима.

При течении раствора полимера макромолекулярные клубки с иммобилизованным растворителем одновременно участвуют как в поступательном, так и во вращательном движениях. Вращение является следствием качения клубков одного слоя по поверхности другого, что в макроскопическом масштабе проявляется в виде сдвигового течения. Макромолекулы при слоистом течении под действием силы трения со стороны обтекающих их слоёв жидкости не только непрерывно вращаются, но и деформируются, периодически запасая упругую энергию. Упругозапасаемая энергия клубков после их поворота и восстановления формы частично переходит в дополнительную кинетическую энергию поступательного движения вдоль оси цилиндрического канала. Таким образом, появляется приращение линейной скорости течения  $\Delta U$  слоев полимерного раствора по сравнению со скоростью движения слоев чистого растворителя. После умножения величины  $\Delta U$  на площадь поперечного сечения трубы  $S = \pi R_W^2$  получим объём цилиндра, который количественно равен  $\Delta Q = Q_P - Q_S$ , т.е. приращению (увеличению) объёмного расхода полимерного раствора  $Q_P$  по сравнению с объёмным расходом растворителя  $Q_S$ .

Используя теоретический аппарат гармонических колебаний, в соответствии с которым сила трения при вращении макромолекулы и её деформация изменяются по закону синуса, можно аналитически описать непрерывную совокупность деформаций – поворотов клубка и получить уравнение, связывающее гидродинамические параметры течения в трубе и физико-химические свойства разбавленных растворов полимеров [1–3]:

$$\Delta Q = \frac{S \cdot \tau_w \cdot \Psi}{\sqrt{\rho \cdot G}} \cdot \left[ 1 - \sqrt{\frac{G}{\tau_w}} \right]. \quad (1)$$

Принципиально важным является наличие в этом выражении величины  $G$ , характеризующей упругость макромолекулярных клубков, которая имеет энтропийную природу. Упругость макромолекулярной цепи  $G = kT/V_k$  зависит от температуры ( $T$ ) и

объёма её клубка ( $V_k$ ) с включенным растворителем, размеры которого определяются молекулярной массой полимера и химической природой растворителя. В известных к настоящему времени гидродинамических уравнениях, описывающих течение жидкостей, из физико-химических величин обычно присутствуют вязкость ( $\eta$ ) и плотность ( $\rho$ ), а в приведенном выражении для полимерных растворов появляется ещё и упругость. В уравнение также входят:  $\Psi = [\eta] \cdot C / (1 + [\eta] \cdot C)$  – объёмная доля макромолекулярных клубков в растворе, связанная с характеристической вязкостью  $[\eta]$  в конкретном растворителе и концентрацией полимера  $C$  [1, 3];  $\tau_w$  – напряжение сдвига на стенке цилиндрического канала.

Выражение (1) может быть переписано в развернутом виде

$$\Delta Q = S \cdot \frac{[\eta] \cdot C}{1 + [\eta] \cdot C} \cdot \tau_w \cdot \sqrt{\frac{V_k}{\rho \cdot kT}} \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{kT}{\tau_w \cdot V_k}} \right), \quad (2)$$

из которого следует, что эффект Томса будет наблюдаться (т.е. будет выполняться неравенство  $\Delta Q > 0$ ) только при положительном значении алгебраической суммы в круглой скобке уравнения (2). После проведения несложных математических преобразований может быть получена формула для расчета “порогового” напряжения сдвига ( $\tau_{\text{пор}}$ ), т.е. его минимального значения, при превышении которого раствор полимера будет течь быстрее растворителя

$$\tau_{\text{пор}} = \frac{kT}{V_k}. \quad (3)$$

Формула (3) позволяет прогнозировать начальные условия проявления эффекта в растворах того или иного полимерного образца. Как следует из формулы (3), значение  $\tau_{\text{пор}}$  тем меньше, чем больше объём полимерного клубка, или другими словами, чем больше молекулярная масса образца и чем выше характеристическая вязкость его растворов.

В условиях развитого турбулентного течения, т.е. при больших напряжениях сдвига, значительно превышающих “пороговое”,  $\tau \gg \tau_{\text{пор}}$ , уравнение (2) упрощается

$$\Delta Q = S \cdot \frac{[\eta] \cdot C}{1 + [\eta] \cdot C} \cdot \tau_w \cdot \sqrt{\frac{V_k}{\rho \cdot kT}} \quad (4)$$

и предсказывает рост приращения объёмного расхода при увеличении напряжения сдвига ( $\tau_w$ ) и при понижении температуры ( $T$ ), что экспериментально подтверждено на различных системах полимер-растворитель [4, 5]. Уравнение (4) также объясняет наличие максимума ( $\Delta Q_{\text{МАХ}}$ ) на кривой зависимости величины эффекта от концентрации ( $C$ ).

Наличие экстремума на кривой  $\Delta Q = f(C)$  является следствием того, что при увеличении концентрации полимера достигается значение  $\Psi = \frac{[\eta] \cdot C}{1 + [\eta] \cdot C} = 1$  (максимальная упаковка недеформированных клубков). При дальнейшем увеличении концентрации макромолекул в растворе клубки начинают сжимать друг друга и уменьшаться в объёме ( $V_k$ ), поэтому после некоторой концентрации ( $C_{\text{ОПТ.}}$ ) начинает уменьшаться и величина  $\Delta Q$ .

Результаты, представленные в статье, получены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-43-700866 р\_а.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. Н. Манжай, *Физико-химические аспекты турбулентного течения разбавленных растворов полимеров*. Дисс. на соискание степени докт. хим. наук (ТГУ, Томск, 2009).
- [2] Г. В. Несын, В. Н. Манжай, Ю. В. Сулейманова и др., *Высокомолекулярные соединения* **54**(1), 65 (2012).
- [3] В. И. Кленин, И. В. Федусенко, *Высокомолекулярные соединения* (СПб., М., Краснодар, Лань, 2013).
- [4] М. М. Гареев, Ю. В. Лисин, В. Н. Манжай, А. М. Шаммазов, *Противотурбулентные присадки для снижения гидравлического сопротивления трубопроводов* (СПб., Недра, 2013).
- [5] V. N. Manzhai, Yu. R. Nasibulina, A. S. Kuchevskaya, and A. G. Filimoshkin, *Chem. Eng. Process.: Process Intensification*, No. 80, 38 (2014).

Поступила в редакцию 6 июля 2017 г.