

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19020091152276

UDC_____

廈門大學

硕士学位论文

蠕虫状胶束溶液的 FENE-p 数值模拟

FENE-p Simulations of Wormlike Micellar Solutions

杨 华 森

指导老师姓名: 张 颖 教授

专业名称: 应用数学

论文提交时间: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予时间: 2012 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012年6月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的
研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表
的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规
范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()
课题(组)的研究成果,获得()课题(组)
经费或实验室的资助,在()实验室完成。

(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,
未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

2012年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2012 年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

胶束高分子间的互相缠结导致蠕虫状胶束溶液展现出粘弹性。并且在没有流场下，溶液中的胶束高分子还会不断地发生断裂和聚合。实验结果表明，在不同流场中，蠕虫状胶束溶液呈现出复杂的流变行为。因此，数学模拟是研究蠕虫状胶束溶液的一种重要的方法。

本文首次提出了 Finitely Extensible Nonlinear Elastic-Peterlin (FENE-p) 下蠕虫状胶束溶液断裂聚合的宏观模型，在 Vasquez-Cook-McKinley (VCM) 模型中采用预平均化的非线性 FENE-p 弹簧张力代替原有的线性虎克弹簧张力，并在均匀应变速率场和泰勒-库艾特剪切流中对建立的宏观模型所描述的行为进行了数值模拟。

数值计算结果表明，在稳态简单剪切中，剪切应力应变速率曲线是非单调的，该模型可以描述在蠕虫状胶束溶液中经常观察到的剪切变稀现象。模拟结果还显示系统的特鲁顿比值在小的拉伸速率下是常数。当拉伸速率足够大时，系统的特鲁顿比值随拉伸速率的增大先增后减，也就是说，在拉伸下系统先拉伸增稠后拉伸变稀。

采用 Crank-Nicolson (C-N) 格式对泰勒-库艾特剪切流进行模拟。模拟显示该算法依赖于步长，不适用于研究瞬态剪切。在稳态剪切流下，该模型展示剪切应力和剪切速率曲线中具有唯一的应力平台。流场内剪切速度的空间分布随给定的平均剪切速率变化。在适当的剪切速率范围内，该剪切速度的空间分布是分段光滑的，在此范围之外，速度场沿着流场的径向呈线性分布。

关键词：蠕虫状胶束溶液；流变；控制方程；数值模拟

Abstract

Entanglements among micellar polymers result in a viscoelastic behavior of the wormlike micellar solutions. Also, the micellar polymers in a solution without motion break and reform continuously. Experimental results indicate that a wormlike micellar solution exhibits a complex rheological behavior in flow fields. Therefore, the mathematical simulation is an important method to study wormlike micellar solutions.

In this work, a macroscopic model for wormlike micellar solutions with scission and reforming of micellar polymers was given first time by replacing the Hookean spring force in the Vasquez-Cook-Mckinley (VCM) model with the pre-averaged nonlinear FENE-p spring force. Then, numerical simulations of the model in homogeneous strain rate fields and under the Taylor-Couette shear flow were performed to demonstrate the behaviors of the model.

The numerical simulations show that the curve of the shear stress and the shear strain rate in the steady simple shear is non-monotonic, which implies that the model may be able to describe the shear thinning phenomenon often observed in a wormlike micellar solutions. The simulation results also show that the Trouton ratio of the system is constant when the extension rate is small. When the extension rate is large enough, the Trouton ratio increases first, then decreases, as the extension rate increases, i.e., the system is thickening first and then thinning under extension.

The Crank-Nicolson (C-N) format is used in simulating the Taylor-Couette shear flow. The simulation reveals that the algorithm relies on the step length, which indicates that the algorithm is not suitable for the transient shear flow. In the case of the steady shear flow, the model demonstrates a unique stress plateau in the curve of shear stress and shear rate. The spatial distribution of shear velocity of the flow varies with the given average shear rate. In a range of moderate shear rates, the distribution is piecewise smooth spatially. Out of this range, the velocity field is linearly distributed along the radial direction of the flow.

Key words: Wormlike Micelles; Rheology; Governing Equation; Numerical Simulation

目 录

摘要	I
ABSTRACT	II
第一章 引言	1
1.1 蠕虫状胶束溶液	1
1.1.1 研究背景	1
1.1.2 流变实验结果	1
1.2 模型研究进展	2
1.2.1 结构模型	2
1.2.2 连续介质力学模型	3
1.2.3 剪切带的界面动力学	5
1.3 本文研究内容	5
第二章 预备知识	7
2.1 符号	7
2.2 流体基本方程	8
2.3 蠕虫状胶束溶液系统	9
2.4 珠簧哑铃模型	10
2.5 位形分布函数方程	13
2.6 流场	15
第三章 FENE-P 下胶束断裂聚合模型	17
3.1 控制方程	17
3.2 无量纲化	18
第四章 数值试验	22
4.1 理想流场	22
4.1.1 简单剪切流	22

4.1.2 单轴拉伸流	26
4.2 泰勒-库艾特剪切流场.....	29
4.3 两种弹簧张力下模型数值比较.....	39
4.4 本章小结	40
结论与展望	42
参考文献.....	43
致谢	46

厦门大学博硕士学位论文摘要库

TABLE OF CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Wormlike Micellar Solutions.....	1
1.1.1 Research Background.....	1
1.1.2 Rheological Experimental Results.....	1
1.2 Progress in Modelling	2
1.2.1 Structural Model.....	2
1.2.2 Continuum Model.....	3
1.2.3 Interfacial Dynamics of Shear Banding	5
1.3 Research Contents of This Work	5
Chapter 2 Preliminaries.....	7
2.1 The Symbols.....	7
2.2 Basic Fluid Equations	8
2.3 Wormlike Micellar Solution System.....	9
2.4 Beads-Spring Dumbbell Theory	10
2.5 Equation of Configurational Distribution Function	13
2.6 Flow Field.....	15
Chapter 3 Scission and Reforming Macroscopic Model for Wormlike Micellar Solutions with FENE-p Spring Force.....	17
3.1 Governing Equations	17
3.2 Non-dimensionalization	18
Chapter 4 Numerical Study.....	22

4.1 Ideal Flow Field	22
4.1.1 Simple Shear Flow	22
4.1.2 Uniaxial Extentional Flow	26
4.2 Taylor-Couette Shear Flow Field	29
4.3 Comparison in the Numerical Result of the Model with Two Spring Forces	39
4.4 Summary	40
Conclusions and Prospects	42
References	43
Ackowlegments	46

第一章 引言

1.1 蠕虫状胶束溶液

1.1.1 研究背景

蠕虫状胶束是由表面活性剂溶于水溶液中形成，也被称为“活性”聚合物。它如同常规高聚物一样，分子之间的互相缠结使溶液有了粘弹性，但又有别于其他高聚物——一般情况下，聚合物一旦合成其粒径大小就不会发生变化，但蠕虫状胶束会随着溶液条件(浓度，盐度，温度和流场等)的变化发生断裂和聚合反应，甚至在平衡状态(无外界因素影响，宏观性质保持不变)下，其分子间仍可发生反应^[1]。因此蠕虫状胶束溶液既表现出高分子的静力学性质，又表现出可逆的断裂聚合反应动力学性质。

蠕虫状胶束溶液由于其独特的流变性能已经被广泛应用于工业生产和日常生活中^[2,3]。在石油开采中，蠕虫状胶束溶液可以作为压裂液。由于其在接触碳氢化合物后会变回球形状胶束，粘弹性降低，更有利于流体流出，因此较之传统聚合物压裂液，残留物更少，更能有效的保证渗透系数，从而提高石油产量。在家居用品和个人护理产品生产，蠕虫状胶束溶液可以作为添加物使用，较之其他粘弹性流体添加物，它能够表现出更好的减阻和增稠的效果。在日常生活中，蠕虫状胶束溶液可以作为社区冷热流体输送的减阻剂，它的柔性以及伸长结构使其在流动过程中能减少湍流的产生。传统的聚合物减阻剂容易降解，导致减阻效果的降低，而蠕虫状胶束作为活性聚合物拥有动态缔合结构，可以通过分离和重组重新获得粘弹性，从而保证减阻效果。此外，蠕虫状胶束溶液在三次采油，药物缓释等方面也有所应用。

1.1.2 流变实验结果

绝大部分的蠕虫状胶束溶液的流变表征研究工作是在商业流变仪上的稳态，瞬态和动态三种模式下测试的。特别地，小振幅振荡实验可用来表征材料的平衡态结构和本征特性。低频到中频的小振幅实验数据表现出单松弛时间的麦克斯韦(Maxwell)行为，而在高频处有所偏差^[4]。稳态剪切的情形更为复杂，大部分蠕虫状

胶束溶液呈很强的剪切变稀，通常有一个应力平台。许多研究用剪切带(shear banding)来解释强剪切变稀，流体分成有不同剪切速率的带状区域，使得虽然应力是连续的，但剪切速率是不连续的^[5]。原位同步对流场不同的空间点进行速度测试和双折射测试^[6,7]，都验证了剪切带的存在。瞬态剪切的剪切带结构的变化，近年来也已经有部分研究工作^[8]。

实验结果表明蠕虫状胶束溶液在不同流场下表现出复杂的流变行为，而其应用价值的实现在于流变性能的发挥，因此，对系统在不同流场下流变行为的进一步研究可以开发应用潜力和提高应用效果。模拟实验是研究复杂流体在流场下流变行为的重要方法^[9]，而建立一个能有效描述蠕虫状胶束流变行为的模型是模拟实验开展的先决条件。

1.2 模型研究进展

蠕虫状胶束溶液系统模型的研究已经引起了学者们的广泛关注，并取得了一定进展，主要可以分为结构模型和连续介质模型。早期的蠕虫状胶束溶液系统模型是微观的结构模型，但结构模型在预测系统宏观流变行为时存在一些缺陷。因此，研究者们考虑在已有的经典高分子模型基础上加入反应机理，建立宏观的连续介质力学模型，下面将就其发展过程作一个简要概述。

1.2.1 结构模型

最早研究蠕虫状胶束溶液流变行为的结构模型，是由 Cate 及其合作者利用统计力学理论建立的，他引入反应动力学解释蠕虫状胶束的可逆分离和重组的动态过程^[10]。在他的模型中有两个时间参数，胶束分子断裂所需时间 λ_{break} 和胶束解缠结所需时间 λ_{rep} ，在小振幅振荡剪切(SAOS)流场下，当 $\lambda_{break} = \lambda_{rep}$ 时，蠕虫状胶束溶液在低频区呈现 Maxwell 行为，在高频区呈现 Rouse 行为^[11]。虽然 Cate 的模型与蠕虫状胶束溶液的一些实验现象有较好的一致性，特别是在线性变形下，但其模型无法体现在稳定剪切下加载的应力过冲现象，主要原因在于 Cates 模型缺少完整的本构方程理论^[8]。

更精细的结构模型需要结合分子动力学模拟或者布朗动力学模拟，Boek 等模拟

出周期边界的一盒子内的蠕虫状活性胶束的片段的平衡态性质，可以预测平均胶束直径，弹性模量和持续长度^[12]。但用分子模型的模拟很难预测更大时间和空间尺度的宏观流变行为，Martin Kroger 提出了不依赖具体化学组成的 FENE-C 模型，蠕虫状胶束用珠子来描述，珠子之间的弹簧可以断裂，不在同一弹簧的两个珠子可以结合，形成 FENE 关系的弹簧力。在此基础上的分子动力学和布朗动力学模拟的结果见文献^[13]。

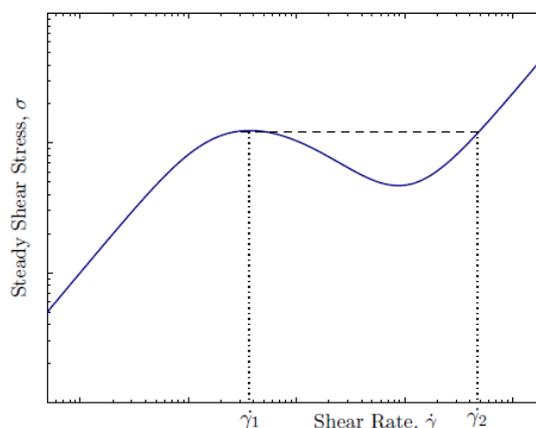
1.2.2 连续介质力学模型

在理性力学框架下，建立蠕虫状胶束状的本构方程的思想是在已有的高分子溶液宏观模型或者高分子网络模型基础上，考虑胶束的断裂和聚合的反应机理，进行修正。

Palierne 在弹性链哑铃模型^[14]方程基础上加入断裂和聚合项，并结合网络结构理论对蠕虫状胶束溶液进行了研究^[13,15]。Bautista 等人在共形变麦克斯韦 (Co-deformational Maxwell) 本构方程^[14]基础上发展了一种单组分的模型，得出非单调的流体曲线(flow curve)，以此来解释剪切带的存在^[16]。这个模型在稳态剪切和小振幅振荡剪切中与实验结果能很好的吻合，但是目前还没有其在非均匀流场中的研究报告，而在理想拉伸流场下，Boek 等人证实了在某一临界拉伸速率之上，此模型的结果变得不稳定^[17]。

上述提及的剪切带是许多理论和实验研究的重要对象，一般情况下，通过得到非单调的流体曲线的模型可以预测剪切带，如图 1.1 所示。

图 1.1 稳态下剪切应力和应变速率之间关系^[18]



实验表明^[18], 在 $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c < \dot{\gamma}_2$ 区域内, 由于剪切带的存在会出现类似于图中虚线所示的平台。在这条曲线上斜率小于 0 的范围里, 剪切速率的小扰动将导致模型解不稳定, 因此在这个不稳定区域内系统也希望得到类似于斜率大于 0 的稳定解。如果加入无惯性项的动量方程限制, 此区域内剪切应力的值相等^[18]。进一步研究发现, 剪切带是由于流场内速度分布不均匀所产生的^[19]。因此, 许多得到非单调流体曲线的模型又被进一步考虑非均匀场的数值研究。

Olmsted 和他的合作者考虑了一种基于 Johnson-Segalman 本构方程的模型^[20], 他们对包含和不包含扩散项的模型都进行了数值分析研究^[21-26], 但此模型中数密度(number density)是常数。数密度为变量的模型已经有 Cook 等人对其进行了数值研究^[27]。这些模型在理想流场假设条件下, 都能得到非单调的流体曲线(flow curve)。在非均匀流场的假设条件下, 引入粘性溶剂的应力, 包含扩散项的模型得到的流体曲线在某个剪切速率范围内会出现唯一的应力平台。数值分析还表明, 如果模型中没有扩散项, 那么模型得到的流体曲线其应力平台将与流体的加载历史有关^[22]。虽然 JS 模型的数值结果和实验定性研究的结果相一致, 但此模型不是直接从胶束系统的微观结构得到应力的数值。而且在有限拉伸流的研究中, JS 模型会得到粘度的奇异解, 若是在快速应变变化(rapid step strain)下, 还会有悖物理的负阻尼现象^[14]。能得到非单调流体曲线的模型还有 PEC(Partially Extending Convected)模型^[28]和 Giesekus 模型^[29,30], 有关它们在非均匀流场下的数值研究结果与 JS 模型数值结果相似。这些模型都是单组分模型, 即在蠕虫状胶束系统中始终只有一种高分子和牛顿流体溶剂存在, 当剪切速率较大时, 溶剂的粘度成为影响胶束溶液系统粘度的主导因素, 这与实际情况明显不符。事实上, 在蠕虫状胶束系统中应力的大小主要取决于不同组分之间的互相作用^[31]。由于这个原因, Vasquez, Cook 和 Mckinley 在 Cate 可逆断裂理论的基础上结合了哑铃模型理论, 建立了双组分的蠕虫状胶束溶液系统断裂聚合模型——VCM 模型^[32]。模型将虎克弹簧下的哑铃模型理论和离散的 Cate 断裂聚合动力学相结合, 建立了应力应变速率本构方程, 在理想流场下得到了非单调的流体曲线, 并作了进一步的数值结果分析^[33]。然而, VCM 模型中所用的哑铃模型理论是建立在线性的虎克弹簧张力下, 哑铃(链)可以被无限拉伸, 导致在高拉伸速率下拉伸粘度无限增大^[34], 显然这会影响到 VCM 模型的正确性, 所以可以考虑用非线性的弹簧理论来建立模型。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库