

УДК/UDC 62/66

DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-3-44-54

Оригинальная научная статья

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ПОЛИМЕРНОЙ ЖИДКОСТИ

Каримов А.Р.<sup>1,2,\*</sup>, Талейсник М.А.<sup>3</sup>, Савенкова Т.В.<sup>3</sup>, Аксенова Л.М.<sup>4</sup>, Герасимов Т.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

<sup>3</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт кондитерской промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup> Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Москва, Россия

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

расплав, полимеры, число Рейнольдса, уравнение Навье-Стокса, азимутальная завихренность, диссипация

С целью определения характера процессов динамического полимерного потока с простыми химическими реакциями в двумерной цилиндрической геометрии в рамках гидродинамического описания выбраны объекты — расплав сахара и высокомолекулярная фракция глютенина муки, которые исследовались на ротационном реометре HAAKE RotoVisco 1 и анализаторе влагосодержания OHAUS MB25. Рассмотрена нелинейная динамика вязкого течения сжимаемой, однородной жидкости с химическими реакциями. Получено нестационарное точное решение пуазейлевского типа. Это решение используется, чтобы исследовать влияние вязкости и химических реакций первого порядка на характеристики неравновесных динамических состояний системы. Приведенные результаты совместных исследований специалистов ВНИИ кондитерской промышленности и НИЯУ «МИФИ» являются продолжением работ по формированию структур в пищевых дисперсных системах и указывают на то, что подобные особенности могут также проявляться в реальных потоках полимерных жидкостей в различных промышленных установках.

Original scientific paper

# PHYSICAL AND CHEMICAL FEATURES OF DYNAMIC OF POLYMERIC FLUID

Alexander R. Karimov<sup>1,2</sup>, Mikhail A. Taleysnik<sup>3</sup>, Tat'yana V. Savenkova<sup>3</sup>, Larisa M. Aksenova<sup>4</sup>, Timofei V. Gerasimov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute for High Temperatures RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Moscow Engineering Physical Institute and Leading, Moscow, Russia

<sup>3</sup> All-Russian Scientific Research Institute of Confectionery Industry — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Moscow, Russia

<sup>4</sup> V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

melt, polymers, Reynolds number, Navier-Stokes equation, azimuthal vorticity, dissipation

In order to determine the nature of processes of the dynamic polymer flow with simple chemical reactions in two-dimensional cylindrical geometry, objects — a sugar melt and a high molecular weight fraction of glutenin of flour — were chosen in the hydrodynamic description, which were investigated on a rotational rheometer HAAKE RotoVisco 1 and the Moisture Analyzer OHAUS MB25. The nonlinear dynamics of a viscous flow of a compressible, homogeneous liquid with chemical reactions is considered. A nonstationary exact solution of the Poiseuille type is obtained. This solution is used to investigate the effect of viscosity and chemical reactions of the first order on the characteristics of the nonequilibrium dynamic states of the system. The present results of the joint research of the specialists of the All-Union Research Institute of the Confectionery Industry and the MEPhI are a continuation of the work on the formation of structures in food disperse systems and indicate that similar features can also be manifested in real flows of polymer liquids in various industrial installations.

## 1. Введение

Динамика полимерных расплавов и растворов в цилиндрической геометрии представляет интерес для различных технических приложений. В частности, полимерные расплавы используются в химических и пищевых технологиях [1,2,3,4,5,6,7,8]. В качестве характерных примеров использования полимерных сред в пищевой промышленности, в т.ч. кондитерской, можно указать эмульсии, суспензии, инвертные и концентрированные сахарные сиропы, в состав которых входят дисперсные частицы твердой фазы. К этому же классу полимерных сред относится вафельное тесто с набухшей высокомолекулярной фракцией муки — глютен белка и амилопектин крахмала.

При этом, движение потоков полимерной жидкости, как правило, рассматривается в несжимаемом приближении,

пренебрегая возможными изменениями плотности и состава полимерной среды [2,7,8]. Однако, в полимерных средах могут проходить физико-химические процессы, постоянно меняющие состав потока, например инверсия сахарозы при получении инвертного сиропа, где происходят кинетические реакции разрыва и слияния полимерных цепочек. В этом случае приближение несжимаемости является неприемлемым, и поток следует рассматривать как сжимаемую среду [2,6,7].

Целью работы является определение характера процессов динамического полимерного потока с простыми химическими реакциями в двумерной цилиндрической геометрии в рамках гидродинамического описания.

Общим свойством таких потоков является нестационарный и нелинейный характер гидродинамических

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Каримов А.Р., Талейсник М.А., Савенкова Т.В., Аксенова Л.М., Герасимов Т.В. Физико-химические особенности динамики полимерной жидкости. *Пищевые системы*. 2018;1(3): 44–54. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-3-44-54

FOR CITATION: Karimov A.R., Taleysnik M.A., Savenkova T.V., Aksenova L.M., Gerasimov T.V. Physical and chemical features of dynamic of polymeric fluid. *Food systems*. 2018; 1(3): 44–54. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-3-44-54

и кинетических процессов, что определяет высокую чувствительность данных течений к внешним факторам, включая возмущения в начальных и граничных условиях. Другими словами говоря, даже незначительные внешние возмущения могут привести к сильным изменениям в динамике системы. Это обстоятельство определяет границы формирования допустимых динамических состояний в потоке, что может обеспечить управление технологическими потоками получения в пищевых системах [9,10].

Чтобы выявить данную особенность, целесообразно аналитически рассмотреть простейшую нелинейную динамику полимерной жидкости, при этом, сравнивается формирование структуры потока с простейшими физико-химическими превращениями со случаем потока, в котором учтены только эффекты нелинейности и сжимаемости.

**2. Материалы и методы**

Объектом рассмотрения явились расплав сахара и высокомолекулярная фракция глютеина муки, которые исследовались на ротационном реометре HAAKE RotoVisco 1 (Thermo Scientific, Германия) и анализаторе влагосодержания OHAUS MB23 (OHAUS Corporation, США).

**3. Результаты и обсуждение**

**3.1 Физико-химические свойства полимерных жидкостей**

Полимерами называют большие молекулы, построенные из повторяющихся строительных блоков — мономеров, соединенных химическими связями в единую цепочку. Данным макромолекулам присуща развитая внутренняя структура и наличие различных степеней свободы, которые задают основные макроскопические свойства полимерных жидкостей. Именно это определяет уникальные физико-химические свойства полимерных жидкостей и специфику их течений, что позволяет отнести данные среды к классу так называемых неньютоновских жидкостей. Следуя работам [7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19], на качественном уровне рассмотрим основные физические характеристики таких сред.

Так, с ростом скорости полимерной жидкости происходит значительное уменьшение ее вязкости. Данные среды характеризуются вязкоупругими свойствами: например, если растянуть полимерный расплав и разрезать его посередине, то половинки сократятся практически до первоначального состояния. Проявление такой высокой степени эластичности означает, что при течении полимеров происходит вынужденное изменение расположения атомов (такой процесс принято называть конформацией) и изменение числа сцеплений между ними. Указанные свойства обусловлены особенностями строения полимеров, состоящих из огромного числа атомов, соединенных в длинные цепочки, которые могут определенным образом соединяться друг с другом, свиваться в клубки и наоборот при определенных условиях такие надмолекулярные образования могут вытягиваться в цепочки. Согласно теории Ребиндера в данных системах образование цепочек из ряда мономеров молекул, как правило, осуществляется за счет агрегируемости частиц твердой фазы по углам и ребрам в цепочках макромолекул, в которых молекулярные силы сцепления, а значит и потенциальная энергия достигают своих локальных максимумов [1,16,19]. Без внешних воздействий на масштабах, больших персистентной длины (персистентная длина — это длина выпрямленной полимерной молекулы), любой полимер сильно изгибается вследствие теплового движения отдельных сегментов. Поэтому форму полимерной макромолекулы в общем случае можно охарактеризовать, как случайный

клубок со сложной внутренней динамической структурой [18].

В работах Ребиндера [1] показано, что в структурированных системах при любой скорости течения, протекают два противоположных процесса — разрушение и восстановление структуры. Итоговой характеристикой, описывающей равновесное состояние между этими процессами в установившемся потоке, является эффективная вязкость. Основное, наиболее существенное, для проведения массовых процессов следствие возникновения и разрыва в высоконаполненных твердой фазой дисперсных системах — это изменение их структурно-механических свойств, характеризующее резкой зависимостью вязкости, модуля упругости, характерных времен релаксации от скорости деформации (или скорости изменения объема системы), т.е. в итоге от степени разрушения структуры [1,16,19]. Диапазоны изменения этих характеристик в зависимости от скорости деформации или скорости изменения объема системы могут меняться в широких пределах, которые увеличиваются с ростом дисперсности твердой фазы и ее концентрации в дисперсионной среде. Так как приведенная на Рис. 1 кривая характеризует степень равновесного разрушения структуры от интенсивности механических воздействий во всем возможном диапазоне изменения эффективной вязкости, то она отражает полные реологические свойства течения дисперсных систем. Другими словами говоря, данная полная реологическая кривая несет наибольшую информацию для установления закономерностей образования, условий сохранения устойчивости и, наоборот, разрушения структур в концентрированных дисперсных системах.

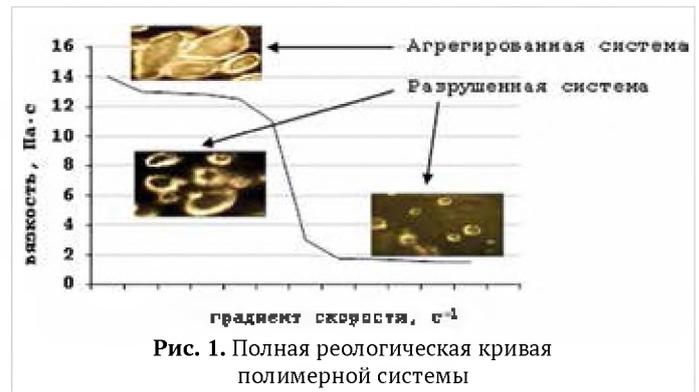


Рис. 1. Полная реологическая кривая полимерной системы

Следует иметь в виду, что согласно теории строения жидкостей Френкеля–Эйринга [20,21] данные особенности приводят к неполному заполнению пространства, когда можно сказать, что жидкость состоит из вещества и так называемых пустот, отделяющих отдельные надмолекулярные образования друг от друга. Очевидно, чем больше длина полимерной цепочки, способной свернуться в клубок при одновременном снижении удельной поверхности, тем больше объем пустот в самих надмолекулярных образованиях и между отдельными макромолекулами. Чем больше доступный свободный объем, тем больше вероятность перескока частиц.

Однако, возможные переходы отдельных макромолекул ограничены рядом топологических и энергетических условий. В частности, для макромолекул тепловой энергии недостаточно для одновременного перемещения всей макромолекулы [17,18]. Поэтому перемещение макромолекулы возможно лишь отдельными сегментами цепочки. В результате такого последовательного перемещения отдельных сегментов может происходить перемещение всей цепи. При таком перемещении макромолекула вынуждена изгибаться, менять свою конфигурацию, поэтому весь процесс течения

осуществляется как переходы из одной конформации цепи в другие. Этот механизм течения принято называть диффузионным механизмом переноса.

Наряду с диффузионным механизмом у полимеров может реализоваться так называемое химическое или кинетическое течение, при котором под действием приложенного напряжения сначала идет разрыв макромолекул на отдельные фрагменты, а потом уже перемещение данного фрагмента. Условие превалирования химического механизма над диффузионным можно выразить через соотношение между характерными временами химической реакции  $\tau_{ch}$  и переноса  $\tau_{tr}$  в виде неравенства [17]:

$$\tau_{ch} \ll \tau_{tr} \tag{1}$$

Например, данное условие реализуется в классическом способе получения расплава сахара (инвертного сиропа), в котором происходит инверсия сахарозы за длительный временной период (порядка 120 минут). Также следует отметить, что при выполнении (1) возможно и обратное воздействие процессов переноса на химический процесс. Наглядным примером такого рода является тот же процесс получения расплава сахара в 2,5 раза быстрее в условиях дополнительного подвода энергии за счет совместного действия гидродинамической и акустической кавитации.

Таким образом, следует, что при определенных условиях структура полимерного потока не является постоянной из-за идущих внутри среды изменений, плотность полимера зависит от времени, а значит использование приближения несжимаемости в данном случае является некорректным. В качестве наглядного примера, показывающего к каким последствиям может привести отказ от условия несжимаемости из-за кинетических изменений в среде, рассмотрим простейшую модель вязкого потока с химическими реакциями.

### 3.2 Модель потока

Исследуем формирование структуры в осесимметричном ( $\partial_\phi = 0$ ), вязком потоке, состоящем из частиц одного сорта А, где происходит некоторая химическая реакция, меняющая состав потока. К тому же, игнорируя внутреннюю структуру жидких частиц, мы будем пренебрегать объемной вязкостью. Для простоты анализа также будем игнорировать силу трения и влияние химических источников на полный импульс потока. Полимерный расплав будем рассматривать как сжимаемую, изэнтропическую среду, в которой плотность меняется только во времени, т.е.  $n_A = n_A(t)$ , а значит для градиента давления имеем  $\nabla p_A = 0$ . Таким образом, динамика исследуемого течения определяется уравнением Навье-Стокса для сжимаемой жидкости:

$$m_A n_A [\partial_t V_A + (V_A \cdot \nabla) V_A] = \eta \nabla V_A + \frac{\eta}{3} \nabla (\nabla \cdot V_A), \tag{2}$$

где  $V_A$  — скорость потока,  $m_A$  — масса частиц подвижной жидкости; при этом коэффициент динамической вязкости  $\eta$  считается постоянным. Изменение плотности среды  $n_A$  описывается уравнением непрерывности с химическим источником:

$$\partial_t n_A + n_A \nabla \cdot V_A = W, \tag{3}$$

где  $W$  — скорость химической реакции, форма которой будет определена далее.

Удобно переписать систему (2)–(3) в безразмерной форме. Нормируя плотность на начальную плотность  $n_{A0} = n_A(t=0)$ , координату на характерный начальный размер потока  $b_0 = b(t=0)$ , скорость на характерную начальную скорость  $V_0 = V_\tau(t=0)$ , время на масштаб времени  $b_0/V_0$  и скорость химической реакции на величину  $n_{A0} W_0$  — характерная частота столкновений неупругого процесса, мы приходим к следующей системе уравнений:

$$\partial_t V_A + (V_A \cdot \nabla) V_A = \frac{1}{Re} [\Delta V_A + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot V_A)], \tag{4}$$

$$\partial_t n_A + \nabla \cdot (n_A V_A) = -ChW, \tag{5}$$

здесь  $Re = \eta / (b_0 m_A n_{A0} V_0)$  — число Рейнольдса, которое обозначает отношение нелинейного инерционного члена к вязкому диссипативному члену в уравнении (4) и  $Ch = n_0 V_0 / b_0 W_0$  — безразмерное число, которое определяет соотношение между характерным химическим временем системы, в данном случае это величина  $\tau_{ch} = n_{A0} / W_0$ , и характерным временем процесса макроскопического переноса, в данном случае это величина  $\tau_{tr} = b_0 / V_0$ .

Мы будем искать точное решение системы (4)–(5) в виде

$$V_A = \frac{A(t)}{2} r e_r + [C(t) + B(t)z + H(t)r^2] e_z, \tag{6}$$

где неизвестные функции  $A(t)$ ,  $C(t)$ ,  $B(t)$  и  $H(t)$  связаны с радиальной и аксиальной компонентами скорости и подлежат определению, а зависимость плотности, как уже упоминалось, соответствует пространственно однородной среде. Ясно, что простая динамическая структура, заложенная в соотношении (6) не является единственной. Однако в зависимости от исходных данных  $A(t=0) = A_0$ ,  $B(t=0) = B_0$ ,  $C(t=0) = C_0$ ,  $H(t=0) = H_0$ , задающих характер поля течения, данное соотношение описывает поведение системы, которое может быть достаточно сложным и физически содержательным с точки зрения различных приложений.

Поскольку плотность не зависит от пространственных координат, выражение для химической скорости  $W$  также не имеет пространственной зависимости. Поэтому подстановка уравнения (6) в уравнение (5) дает

$$\dot{n}_A + (A + B)n_A = -ChW, \tag{7}$$

Подставляя соотношение (6) в (4) и учитывая, что в нашей модели  $dp/dr = 0$ , мы получим

$$(\dot{A} + \frac{A^2}{2})r = 0$$

и

$$\dot{C} + BC - \frac{4}{Re} H + (\dot{B} + B^2)z + (\dot{H} + (A + B)H)r^2 = 0$$

которые должны выполняться для любых  $r$  и  $z$ . Поэтому коэффициенты для каждой степени  $r$  и  $z$  должны быть приравнены к нулю, а именно

$$\dot{A} + \frac{A^2}{2} = 0, \tag{8}$$

$$\dot{B} + B^2 = 0, \tag{9}$$

$$\dot{H} + (A + B)H = 0, \tag{10}$$

$$\dot{C} + BC - \frac{4}{Re} H, \tag{11}$$

Таким образом, мы получили простейшую модель нелинейной динамической системы (7) — (11), в которой пространственные и временные части поля скоростей (6) разделены. Как видно из данных уравнений, поведение этой модели зависит от двух безразмерных параметров  $Re$  и  $Ch$ . Поэтому представляет интерес изучение влияния на динамику системы данных параметров  $Re$  и  $Ch$  по-отдельности.

### 3.3 Динамика потока при $Ch \rightarrow 0$

Сначала рассмотрим простейшие динамические свойства профиля (6), присущие пределу  $Re \rightarrow \infty$  и  $Ch \rightarrow 0$ . Эти особенности всегда будут проявляться на начальном этапе, когда динамика потока определяется цилиндрической геометрией.

Хотя в этом поле скоростей всегда выполняется  $V_\phi = 0$ , в данном течении появляется азимутальная составляющая завихренности, т.е. дополнительное движение жидкости с образованием концентрической окружности смещающей от центра трубы к периферии,

$$\bar{\omega} = -2H(t)re_{\varphi} \quad (12)$$

что свидетельствует о существовании вихревого движения в плоскости  $\varphi = \text{const}$ . Чтобы выявить природу данного вихревого движения в рассматриваемом поле скоростей (6), необходимо переписать уравнение (4) как

$$\partial_t \bar{\omega} + (V_A \cdot \nabla) \bar{\omega} - (\bar{\omega} \cdot \nabla) V_A = 0, \quad (13)$$

Легко видеть, что для  $(\bar{\omega}_s \cdot \nabla) V_A \equiv 0$  для (6) и (12). Это означает, что значение завихренности  $\bar{\omega}$  сохраняется вдоль траектории, описываемой уравнением (13).

Теперь перейдем к рассмотрению того, что произойдет, если у нас  $Re$  является конечной величиной. Из уравнений (7) – (10) мы получаем

$$n_A = n_{A0}e^{-\theta}, H = H_0e^{-\theta}, \quad (14)$$

где величина  $\theta$  есть

$$\theta(t) = \int_0^t (A(z) + B(z)) dz, \quad (15)$$

здесь

$$A(t) = \frac{A_0}{1 + A_0 t/2}, B(t) = \frac{B_0}{1 + B_0 t}, \quad (16)$$

Подставляя (16) в (14), мы приходим к

$$n_A(t) = \frac{n_{A0}}{(1 + B_0 t)(1 + \frac{A_0 t}{2})^2}, H(t) = \frac{H_0}{(1 + B_0 t)(1 + \frac{A_0 t}{2})^2}. \quad (17)$$

Подстановка  $H$  из (17) и  $B$  из (16) в (11), дает

$$C(t) = \left[ \frac{8H_0 t}{Re(2 + A_0 t)} + C_0 \right] \frac{1}{(1 + B_0 t)}. \quad (18)$$

Соотношения (17) и (18) можно рассматривать как основную динамическую структуру потока в исследуемой модели.

Как видно из данных соотношений, если величины  $A_0$  и  $B_0$  положительны, то имеем регулярное течение, характеризующееся затухающими во времени параметрами. При  $A_0 < 0$  или  $B_0 < 0$  соотношения (16) описывают возникновение сингулярностей в потоке за конечное время, когда знаменатели в выражениях (16) обращаются в нули. Это известная математическая особенность различных течений, в которых нелинейные эффекты оказываются сильнее дисперсионных [22,23,24]. К тому же, соотношения (16) – (18) показывают, что радиальные и аксиальные компоненты потока сильно связаны, особенно при  $A_0 < 0$  и  $B_0 < 0$ , когда есть сжатие потока в радиальном направлении. С другой стороны, для  $A_0 > 0$  и  $B_0 > 0$  такого эффекта нет, так как  $H(t)$  убывает со временем и нет усиления аксиального движения.

Из соотношения (18) следует, что число Рейнольдса оказывает самое сильное влияние на временную составляющую осевой скорости  $C(t)$ . Но при этом величина  $C$  также сильно зависит от начальных значений  $A_0, B_0$  и  $H_0$  из-за взаимного влияния различных компонент скорости (5). Данное свойство является следствием нелинейности рассматриваемой модели (7) – (11).

В качестве иллюстрации такой динамики на Рис. 2 и Рис. 3 представлены характерные численные решения (11) для  $Re = 1$  и  $Re = 10$  соответственно.

Как видно, зависимости на Рис. 2 аналогичны Рис. 3, они отличаются только величиной  $C(t)$  определяемой видом и интенсивностью внешних воздействий. Наиболее сильное влияние исходных данных и числа Рейнольдса будет при  $Re > 1$ , когда с ростом числа Рейнольдса усиливаются процессы диссипации, что свидетельствует о переходе кинетической энергии в тепловую. Отметим, что изменение числа Рейнольдса может происходить, например, за счет увеличения вязкости потока, или уменьшения скорости потока, или уменьшения характерного размера  $b_0$ . В этом случае мы должны учитывать полную структуру поля скоростей (6). Однако при  $Re < 1$  в практических оценках можно учитывать

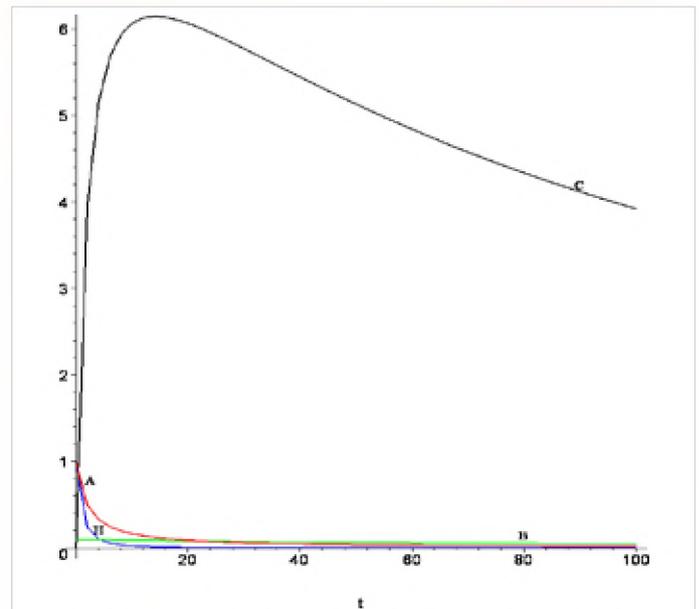


Рис. 2. Зависимость компонент скорости от времени для  $A_0 = 1, B_0 = 10^{-2}, C_0 = 10^{-5}, H_0 = 1$  при  $Re = 1$  (для удобства восприятия на данном рисунке и далее масштаб зависимости  $B(t)$  увеличен в десять раз, т.е.  $B(t) = 10 B(t)$ )

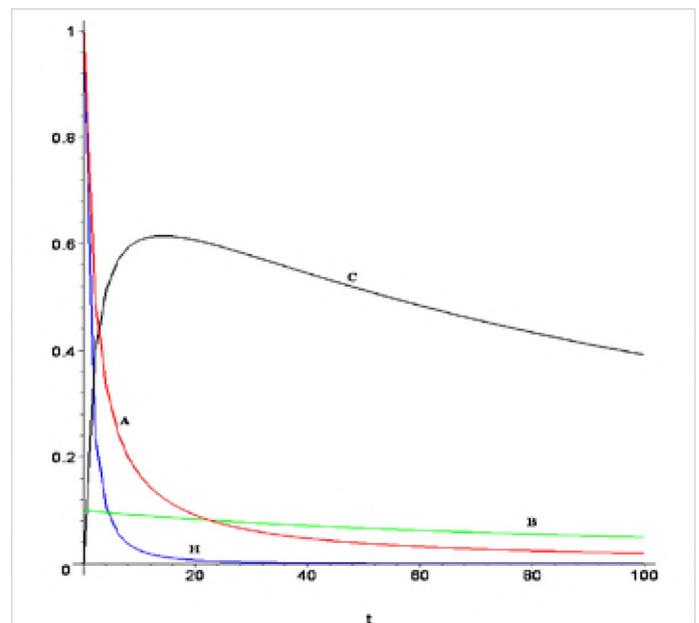


Рис. 3. Зависимость компонент скорости от времени для  $A_0 = 1, B_0 = 10^{-2}, C_0 = 10^{-5}, H_0 = 1$  при  $Re = 10$

только компоненту  $C(t)$ , выбрасывая другие. Правда, такое утверждение справедливо только для расширяющихся потоков.

В рассмотренной модели возникновение сингулярных особенностей при  $A_0 < 0$  или  $B_0 < 0$  связано с тем, что эволюция вязкого потока не ограничена каким-либо физическим механизмом. Например, таким как градиент давления, который обычно считается ограничителем роста пика плотности. Однако в случае полимерной жидкости можно указать и другой механизм. В начальный момент осевого перемещения полимерной жидкости из-за значительной неравномерности распределения больших молекул, наличия случайных клубочков со сложной внутренней динамической структурой как отмечалось в разделе 2, и как следствие, низкой удельной поверхностью и значительной неоднородностью

их распределения, вязкость минимальна. В процессе движения расплава, повышается равномерность распределения молекул, происходит разрушение ранее образовавшихся клубков и цепочек, с образованием новых. При этом вязкость имеет тенденцию к повышению.

В прикладном варианте доказано, что при любых обстоятельствах вокруг твердых частиц пищевых систем остается прослойка дисперсионной среды препятствующая фазовому сцеплению частиц. На определенном временном периоде образуются сольватные оболочки вокруг дисперсных частиц или слои адсорбционной связанной влаги, вокруг набухших высокомолекулярных фракций муки, монослой которых обладает свойствами твердого тела. Благодаря этому увеличивается подвижность молекул относительно друг друга и вязкость начинает снижаться [19].

Но данный монослой также будет препятствовать развитию коллапсов плотности. Хотя это справедливо только для сред содержащих муку, то следует ожидать, что образование таких монослоев может происходить и в других полимерных жидкостях. В этой связи интересно рассмотреть динамику модели (7) – (11) при учете кинетических процессов разрыва и слияния полимерных цепочек.

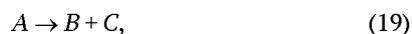
### 3.4 Динамика потока при $Ch \neq 0$

В нашей модели такой сценарий реализуется при  $Ch \neq 0$ . Мы исследуем этот случай применительно к процессу получения расплава сахара, рассмотрев влияние инверсии сахара в глюкозу и фруктозу на динамику потока.

Как видно из (7) – (11), в нашей простейшей модели есть влияние поля скорости на плотности, но не наоборот. Такое поведение возникает из-за того, что мы не учитываем изменение полного импульса исследуемого потока, обусловленное неупругими, диссипативными процессами (химическими источниками, силой трения), а значит в уравнении (2) отсутствуют соответствующие члены.

Чтобы выявить наиболее явным образом влияние поля скоростей на кинетику, происходящую в среде расплава сахара, ограничим наше рассмотрение особо простой формой химической кинетики, принимая во внимание реакции только первого порядка.

В качестве типичного примера реакции первого порядка можно указать реакцию разложения сахарозы (помеченную здесь индексом  $A$ ) на фруктозу (помеченную здесь индексом  $B$ ) и глюкозу (помеченную здесь индексом  $C$ ), встречающуюся в полимерном расплаве сахарозы [25]:



Полагая плотность потока, равной плотности расплава сахарозы, можно записать скорость химической реакции, как  $W = W_0 n_A$ . Тогда уравнение (7) сводится к

$$\dot{n}_A + (A + B + Ch)n_A = 0, \tag{20}$$

где функции  $A(t)$  и  $B(t)$  определяются соотношениями (16). Решение данного уравнения есть

$$n_A(t) = \frac{n_{A_0} \exp(-Cht)}{(1+B_0 t) \left(1 + \frac{A_0 t}{2}\right)^2}, \tag{21}$$

В отсутствие химической реакции ( $Ch \rightarrow 0$ ) это соотношение переходит в (17). Как видно из (21), химическая реакция влияет на поток через параметр  $A_0$ ,  $B_0$  и  $Ch$ , т.е. здесь мы наблюдаем новое качество — влияние на динамику плотности жидкости скоростных параметров  $A_0$  и  $B_0$  вместе с числом  $Ch$ , отражающим проявление кинетики. Из данного соотношения следует, что в зависимости от знака и величины  $A_0$ ,  $B_0$  можно получить либо ускорение, либо замедление скорости реакции.

Теперь рассмотрим случай, когда скорость реакции определяется внешними условиями. Пусть исследуемая система — это среда, содержащая подвижные частицы типа  $A$  (это могут быть частицы сахарозы, глюкозы или фруктозы) и неподвижные частицы типа  $B$ . В качестве такой неподвижной компоненты, играющей к тому же роль внешнего управляющего фактора, можно принять частицы сахарозы в виде сахара-песка, дополнительно внесенного в систему. Пусть между этими субстанциями происходит реакция, ведущая к образованию новой неподвижной компоненты  $AB$  [25]:



Такая ситуация может быть реализована, если масса молекул вида  $B$  значительно превосходит  $n_A$ . Например, данную кинетическую схему можно рассматривать в качестве процесса усложнения структуры полимера по схеме, аналогичной реакции (19).

Также предположим, что  $A$  компонента находится в избытке, т.е.  $n_A \gg n_B$ . В этом случае можно пренебречь изменением  $A$  — компоненты, записав скорость химической реакции, как  $W = W_0 n_B$ . Тогда эволюционные уравнения запишутся в виде

$$\dot{n}_A + (A + B)n_A = -Chn_B, \tag{23}$$

$$\partial_t n_B = -Chn_B. \tag{24}$$

Из этих уравнений можно получить соотношение для  $n_A$  в виде

$$n_A(t) = \frac{n_{A_0} + Chn_{B_0} \int_0^t (1+B_0 z)(1+A_0 z/2)^2 \exp(-Chz) dz}{(1+B_0 t) \left(1 + \frac{A_0 t}{2}\right)^2}, \tag{25}$$

где  $n_{B_0} = n_B(t=0)$ .

Сравнивая соотношения (21) и (25) с (17) приходим к заключению, что зависимость  $n_A$  при  $Ch \neq 0$  в общих чертах соответствует динамической структуре потока (17). При  $A_0 > 0$  и  $B_0 > 0$  происходит монотонное уменьшение плотности  $n_A$ , а значит с течением времени скорость соответствующей кинетической реакции будет уменьшаться. Однако, с ростом  $Re$ , когда происходит увеличение диссипации кинетической энергии потока, увеличивается временной промежуток, на котором плотность имеет достаточную величину, что способствует меньшему убыванию  $W$  (см. Рис. 2 и Рис. 3). Можно трактовать эту особенность, как интенсификацию соответствующих кинетических процессов с усилением турбулентности потока.

Как видно из (21) и (25), во всех случаях, когда  $A_0 < 0$  и  $B_0 < 0$ , рассматриваемая модель предсказывает развитие коллапса плотности за некоторое конечное время  $\tau_c$ . Это означает, что наша модель становится недействительной для времен  $t > \tau_c = \min(1/|A_0|, 1/|B_0|)$ . Было бы интересно обсудить данную особенность для систем с цилиндрической геометрией с точки зрения ускорения химических реакций вблизи точек, где может развиться коллапс плотности за время  $t \sim \tau_c$ . В рассматриваемых осесимметричных потоках данные сингулярные особенности могут образовывать ячеистые структуры в цилиндрической геометрии. В результате интенсивность химических реакций, например, скорость реакций разложения, рассмотренная в разделе 4, будет сильно возрастать в окрестности точек, где происходит значительное увеличение плотности реагирующего компонента. Данную особенность, по-видимому, можно использовать для решения некоторых технологических задач в области создания пищевых продуктов с уникальными свойствами, требующих селективного воздействия.

### 4. Выводы

Приведенные результаты совместных исследований специалистов ВНИИ кондитерской промышленности и НИЯУ «МИФИ» являются продолжением работ по фор-

мированию структур в пищевых дисперсных системах. В данной работе рассмотрены некоторые принципиальные особенности течения полимерной жидкости. В результате анализа основных реологических свойств полимерных жидкостей показано, что в отличие от обычных жидкостей в полимерных средах необходимо учитывать сжимаемость среды, обусловленную изменением внутренней структуры полимеров из-за кинетических процессов. Здесь были рассмотрены только реакции разрыва полимеров и обратные процессы (19) и (22).

Данные особенности рассмотрены на примере простейшего пространственно однородного течения (6). Показано, что в таком течении возможно развитие коллапсов плотности при определенных начальных условиях, см. (21) и (25). В данных сингулярных точках возможно значительное ускорение рассмотренных кинетических процессов в потоке по-

лимерной жидкости. Таким образом, приведенные результаты позволяют ожидать, что за счет изменения начальных или граничных условий можно управлять скоростью кинетических реакций [26,27]. В частности, этого можно добиться за счет генерации звуковых волн определенного вида в потоке [28,29,30]. В случае  $A_0 > 0$  и  $B_0 > 0$ , когда нет необходимых условий для развития сингулярного поведения, возможно увеличение скорости химических реакций  $W$  за счет увеличения турбулентности потока.

Также следует отметить, что полное аналитическое описание рассматриваемой задачи получено для простейших кинетических реакций. Тем не менее, настоящие результаты указывают на то, что подобные особенности могут также проявляться в реальных потоках полимерных жидкостей в различных промышленных установках [25,31].

## 1. Introduction

The dynamics of polymer melts and solutions in cylindrical geometry is of interest for various technical applications. In particular, polymer melts are used in chemical and food technologies [1,2,3,4,5,6,7,8]. Characteristic examples of the use of polymeric media in the food industry, incl. confectionery, can be emulsions, suspensions, invert and concentrated sugar syrups, which contain dispersed particles of solid phase. This class of polymeric media includes wafer batter with swollen high molecular weight fraction of flour — protein glutenin and starch amylopectin.

In this case, the polymer flow movement, as a rule, is considered in an incompressible approximation, neglecting possible changes in the density and composition of the polymer medium [2,7,8]. However, in physicochemical processes, physicochemical processes that constantly change the composition of the flow can occur, for example, sucrose inversion in the production of an invert syrup, where kinetic reactions of polymer chain disruption and fusion occur. In this case, the incompressibility approximation is unacceptable, and the flow should be regarded as a compressible medium [2,6,7].

The aim of the paper is to determine the nature of dynamic polymer flow processes with simple chemical reactions in two-dimensional cylindrical geometry in the framework of the hydrodynamic description.

A common feature of such flows is the nonstationary and nonlinear nature of the hydrodynamic and kinetic processes, which determines high sensitivity of these currents to external factors, including perturbations in the initial and boundary conditions. In other words, even small external disturbances can lead to strong changes in the system dynamics. This circumstance determines the boundaries of the formation of admissible dynamic states in the flow, which can provide control of process production streams in food systems [9, 10].

In order to reveal this feature, it is advisable to analyze analytically the simplest nonlinear dynamics of a polymer liquid, while the formation of the flow structure with the simplest physicochemical transformations is compared to the case of a flow in which only the effects of nonlinearity and compressibility are taken into account.

## 2. Materials and methods

The subject of the review were a sugar melt and a high molecular weight fraction of flour glutenin that were tested on a rotational rheometer HAAKE RotoVisco 1 (Thermo Scientific, Germany) and a moisture analyzer OHAUS MB23 (OHAUS Corporation, USA).

## 3. Results and discussion

### 3.1 Physical and chemical properties of polymer liquids.

Polymers are called large molecules, built from repetitive building blocks — monomers, connected by chemical bonds in a single chain. These macromolecules are characterized by a developed internal structure and the presence of various degrees of freedom, which determine the basic macroscopic properties of polymer liquids. This is what determines unique physical and chemical properties of polymer liquids and the specifics of their flows, which allows us to classify these media as a class of the so-called non-Newtonian fluids. Following the works [7,8,9,10, 11,12,13,14,15,16,17,18,19], we will consider the basic physical characteristics of such media at a qualitative level.

Thus, as a polymer fluid velocity increases, a significant decrease in its viscosity occurs. These media are characterized by viscoelastic properties: for example, if we stretch the polymer melt and cut it in the middle, the halves will be reduced to almost the original state. The manifestation of such a high degree of elasticity means that during the flow of polymers there occurs a forced change in the arrangement of atoms (such a process is called conformation) and a change in the number of cohesions between them. These properties are due to the peculiarities of the structure of polymers consisting of a huge number of atoms connected in long chains that can connect with one another in a certain way, roll into tangles and vice versa under certain conditions such supramolecular formations can stretch into chains. According to the Rehbinder theory, in these systems, the formation of chains from a number of monomers of molecules is usually accomplished by aggregating the particles of the solid phase along the corners and edges in chains of macromolecules in which the molecular forces of cohesion, and hence the potential energy, reach their local maxima [1, 16, 19]. Without external influences on scales larger than the persistent length (the persistent length is the length of the straightened polymer molecule), any polymer is strongly bent due to the thermal motion of individual segments. Therefore, the shape of a polymeric macromolecule in the general case can be characterized as a random coil with a complex internal dynamic structure [18].

Rehbinder's works [1] showed that in structured systems at any flow velocity, two opposite processes occur — destruction and reconstruction of the structure. The final characteristic describing the equilibrium state between these processes in a steady-state flow is effective viscosity. The main effect, the most significant for the mass-exchange processes, the effect of the formation and rupture in disperse systems, highly filled with a solid phase, is the change in their structural and mechanical properties, characterized by a sharp dependence of the viscosity,

modulus of elasticity, characteristic relaxation times on the rate of deformation (or rate of change in the volume of the system) i.e. as a result of the degree of structural failure [1,16,19]. The ranges of variation of these characteristics, depending on the rate of deformation or the rate of change in the volume of the system, can vary within wide limits, which increase with increasing dispersity of the solid phase and its concentration in the dispersion medium. As shown in Figure 1, the curve characterizes the degree of equilibrium destruction of the structure from the intensity of mechanical effects in the entire possible range of variation of the effective viscosity, it reflects the complete rheological properties of the flow of disperse systems. In other words, this complete rheological curve carries the greatest information for establishing the patterns of formation, the conditions for maintaining stability and, on the contrary, the destruction of structures in concentrated disperse systems.

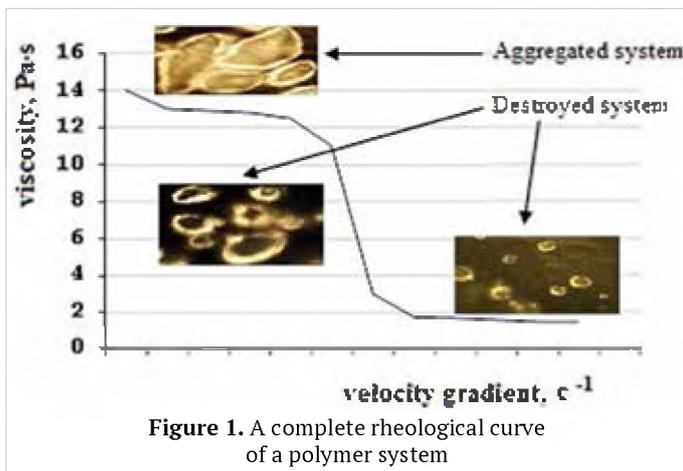


Figure 1. A complete rheological curve of a polymer system

It should be borne in mind that according to Frenkel-Eyring's theory of the structure of fluids [20,21], these features lead to incomplete filling of space, when it can be said that the liquid consists of a substance and so-called voids separating individual supramolecular formations from each other. Obviously, the longer is the length of the polymer chain that is capable of coiling into a coil while reducing the specific surface, the greater is the volume of voids in the supramolecular formations themselves and between individual macromolecules. The larger is the available free volume, the greater is the probability of particles jumping.

However, possible transitions of individual macromolecules are limited by a number of topology and energy conditions. In particular, for thermal energy macromolecules it is not enough for the simultaneous displacement of the entire macromolecule [17,18]. Therefore, the movement of the macromolecule is possible only by individual segments of the chain. As a result of this successive movement of individual segments, the whole chain can move. With such a displacement, the macromolecule is forced to bend, change its configuration, so the whole process of flow is carried out as transitions from one conformation of the chain to others. This mechanism of flow is called the diffusion mechanism of transport.

Along with the diffusion mechanism, polymers can implement the so-called chemical or kinetic flow, in which under the action of applied stress, macromolecules first break into separate fragments, and then the displacement of this fragment. The condition of the chemical mechanism prevailing over the diffuse one can be expressed in terms of the correlation between the characteristic times of chemical reaction  $\tau_{ch}$  and the transport  $\tau_{tr}$  in the form of inequation [17]:

$$\tau_{ch} \ll \tau_{tr} \tag{1}$$

For example, this condition is implemented in a classical method of obtaining a sugar melt (invert syrup) in which sucrose

inversion occurs over a long time period (about 120 minutes). It should also be noted that when performing (1), the reverse effect of transport processes on the chemical process is possible. A good example of this kind is the same process of obtaining a sugar melt 2.5 times faster in conditions of additional energy supply due to the combined effect of hydrodynamic and acoustic cavitation.

Thus, it follows that under certain conditions the structure of the polymer flow is not constant because of the changes occurring within the medium, the polymer density depends on the time, and hence the use of the incompressibility approximation is incorrect in this case. As an illustrative example showing the consequences of the failure of the incompressibility condition due to kinetic changes in the medium, let us consider the simplest model of a viscous flow with chemical reactions.

### 3.2 Flow model

Let us study the structure formation in axisymmetric ( $\partial_{\varphi} = 0$ ), viscous flow, consisting of particles of the same A grade, where a certain chemical reaction occurs that changes the composition of the flow. In addition, ignoring the internal structure of the liquid particles, we will neglect the volume viscosity. For ease of the analysis, we will also ignore the friction force and the effect of chemical sources on the total flow pulse. A polymer melt will be considered as a compressible, isentropic medium in which the density changes only in time, i.e.  $n_A = n_A(t)$ , so for the pressure gradient we have  $\nabla p_A = 0$ . Thus, the dynamics of the studied flow is determined by the Navier-Stokes equation for a compressible fluid:

$$m_A n_A [\partial_t V_A + (V_A \cdot \nabla) V_A] = \eta \nabla V_A + \frac{\eta}{3} \nabla (\nabla \cdot V_A), \tag{2}$$

where  $V_A$  is the flow rate,  $m_A$  is the weight of particles of the mobile fluid; in this case, the factor of dynamic viscosity  $\eta$  is considered constant.

The change in the density of the medium  $n_A$  is described by the continuity equation with a chemical source:

$$\partial_t n_A + n_A \nabla \cdot V_A = W, \tag{3}$$

where  $W$  is the rate of the chemical reaction, the form of which will be defined later.

It is convenient to rewrite the system (2) – (3) in a dimensionless form. Normalizing the density to the initial density  $n_{A0} = n_A(t=0)$ , the coordinate to the characteristic initial size of the flow  $b_0 = b(t=0)$ , the velocity to the characteristic initial velocity  $V_0 = V_z(t=0)$ , time to the time scale  $b_0/V_0$  and the rate of chemical reaction by the value  $n_{A0} W_0$  – characteristic frequency of collisions of an inelastic process, we come to the following system of equations:

$$\partial_t V_A + (V_A \cdot \nabla) V_A = \frac{1}{Re} [\Delta V_A + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot V_A)], \tag{4}$$

$$\partial_t n_A + \nabla \cdot (n_A V_A) = -ChW, \tag{5}$$

here  $Re = \eta / (b_0 m_A n_{A0} V_0)$  is Reynolds number, which denotes the ratio of nonlinear inertial term to viscous dissipative term in equation (4) and  $Ch = n_{A0} V_0 / b_0 W_0$  is a dimensionless number that determines the ratio between the characteristic chemical time of the system, in this case it is  $\tau_{ch} = n_{A0} / W_0$ , and the characteristic time of the process of macroscopic transfer, in this case this is  $\tau_{tr} = b_0 / V_0$ .

We will seek the exact solution of the system (4) – (5) in the form

$$V_A = \frac{A(t)}{2} r e_r + [C(t) + B(t)z + H(t)r^2] e_z, \tag{6}$$

where the unknown functions  $A(t)$ ,  $C(t)$ ,  $B(t)$ , and  $H(t)$  are associated with the radial and axial velocity components and are to be determined, and the density dependence, as already mentioned, corresponds to a spatially homogeneous medium. It

is clear that the simple dynamic structure inherent in correlation (6) is not unique. However, depending on the source data,  $A(t=0)=A_0$ ,  $B(t=0)=B_0$ ,  $C(t=0)=C_0$ ,  $H(t=0)=H_0$ , which determine the nature of the flow field, this relation describes the behavior of a system that can be quite complex and physically meaningful in terms of various applications.

Since the density does not depend on spatial coordinates, the equation for the chemical velocity  $W$  also does not have a spatial dependence. Therefore, the substitution of equation (6) into equation (5) gives

$$\dot{n}_A + (A + B)n_A = -ChW, \quad (7)$$

Substituting correlation (6) into (4) and taking into account that in our model  $dp/dr=0$ , we get

$$\left(\dot{A} + \frac{A^2}{2}\right)r = 0$$

and

$$\dot{C} + BC - \frac{4}{Re}H + (\dot{B} + B^2)z + (\dot{H} + (A + B)H)r^2 = 0$$

which have to be true for any  $r$  and  $z$ . Therefore, the factors for each degree  $r$  and  $z$  have to be equal to zero, in particular,

$$\dot{A} + \frac{A^2}{2} = 0, \quad (8)$$

$$\dot{B} + B^2 = 0, \quad (9)$$

$$\dot{H} + (A + B)H = 0, \quad (10)$$

$$\dot{C} + BC - \frac{4}{Re}H, \quad (11)$$

Thus, we have obtained the simplest model of a nonlinear dynamic system (7) – (11), in which the spatial and temporal parts of the velocity field (6) are separated. As can be seen from these equations, the behavior of this model depends on two dimensionless parameters  $Re$  and  $Ch$ . Therefore, it is of interest to study the effect on the dynamics of the system of these  $Re$  and  $Ch$  parameters separately.

### 3.3 Flow dynamics at $Ch \rightarrow 0$

First, we consider the simplest dynamic properties of the profile (6), which are inherent in the limit  $Re \rightarrow \infty$  and  $Ch \rightarrow 0$ . These features will always appear at the initial stage, when the flow dynamics are determined by the cylindrical geometry.

Although  $V_\varphi = 0$ , is always true in this velocity field, the azimuthal component of vorticity appears in this flow, i.e. additional fluid movement with the formation of a concentric circle moving from the center of the pipe to the periphery,

$$\bar{\omega} = -2H(t)re_\varphi, \quad (12)$$

which indicates the existence of a vortex motion in the plane  $\varphi = \text{const}$ . To reveal the nature of this vortex motion in the considered velocity field (6), it is necessary to rewrite equation (4) as

$$\partial_t \bar{\omega} + (V_A \cdot \nabla) \bar{\omega} - (\bar{\omega} \cdot \nabla) V_A = 0, \quad (13)$$

It is easy to see that for  $(\bar{\omega} \cdot \nabla) V_A \equiv 0$  for (6) and (12). This means that the vorticity value  $\bar{\omega}$  is conserved along the trajectory described by equation (13).

We now turn to the consideration of what happens if we have  $Re$  is a finite quantity. From equations (7) – (10) we get

$$n_A = n_{A0}e^{-\theta}, H = H_0e^{-\theta}, \quad (14)$$

Where the value of  $\theta$  is

$$\theta(t) = \int_0^t (A(z) + B(z))dz, \quad (15)$$

here

$$A(t) = \frac{A_0}{1 + A_0 t/2}, B(t) = \frac{B_0}{1 + B_0 t}, \quad (16)$$

Substituting (16) into (14), we come to

$$n_A(t) = \frac{n_{A0}}{(1 + B_0 t)(1 + \frac{A_0 t}{2})^2}, H(t) = \frac{H_0}{(1 + B_0 t)(1 + \frac{A_0 t}{2})^2}. \quad (17)$$

Substituting  $H$  from (17) and  $B$  from (16) to (11) gives

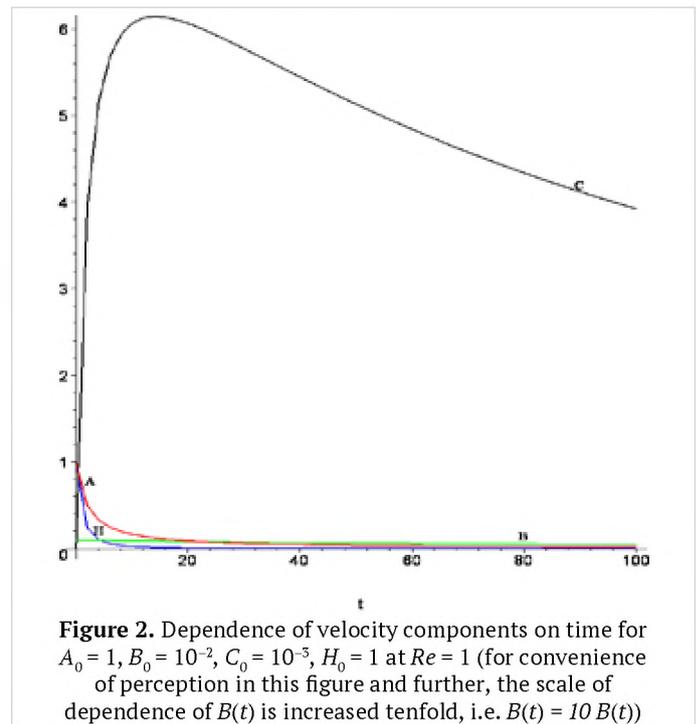
$$C(t) = \left[ \frac{8H_0 t}{Re(2 + A_0 t)} + C_0 \right] \frac{1}{(1 + B_0 t)}. \quad (18)$$

Correlations (17) and (18) can be considered as the main dynamic structure of the flow in the model under study.

As can be seen from these relations, if the values of  $A_0$  and  $B_0$  are positive, then we have a regular flow, characterized by parameters fading in time. When  $A_0 < 0$  or  $B_0 < 0$  correlations (16) describe the occurrence of singularities in the flow in a finite time, when the denominators in equations (16) turn into zeros. This is a well-known mathematical feature of various flows, in which nonlinear effects are stronger than dispersion effects [22,23,24]. In addition, correlations (16) – (18) show that radial and axial components of the flow are strongly connected, especially at  $A_0 < 0$  and  $B_0 < 0$ , when there is compression of the flow in the radial direction. On the other hand, for  $A_0 > 0$  and  $B_0 > 0$  there is no such effect, since  $H(t)$  decreases with time and there is no increase in axial motion.

From correlation (18) it follows that the Reynolds number has the strongest influence on the temporal component of the axial velocity  $C(t)$ . But at the same time, the value of  $C$  also strongly depends on the initial values of  $A_0$ ,  $B_0$  and  $H_0$  due to the mutual influence of the various components of the velocity (5). This property is a consequence of the nonlinearity of the model under consideration (7) – (11).

As an illustration of such dynamics, Figure 2 and Figure 3 present typical numerical solutions (11) for  $Re = 1$  and  $Re = 10$ , respectively.



**Figure 2.** Dependence of velocity components on time for  $A_0 = 1$ ,  $B_0 = 10^{-2}$ ,  $C_0 = 10^{-3}$ ,  $H_0 = 1$  at  $Re = 1$  (for convenience of perception in this figure and further, the scale of dependence of  $B(t)$  is increased tenfold, i.e.  $B(t) = 10 B(t)$ )

As we can see, the dependences in Figure 2 are similar to Figure 3, they differ only in the magnitude of  $C(t)$  determined by the type and intensity of external influences. The strongest influence of the initial data and the Reynolds number will be at  $Re > 1$ , when with an increase in the Reynolds number the dissipation processes increase, which indicates the transition of kinetic energy into thermal energy. Note that a change in the Reynolds number may occur, for example, by increasing the viscosity of the flow, or reducing the flow rate, or reducing the characteristic size  $b_0$ . In this case, we must take into account the full structure of the velocity field (6). However, with  $Re < 1$ , only the

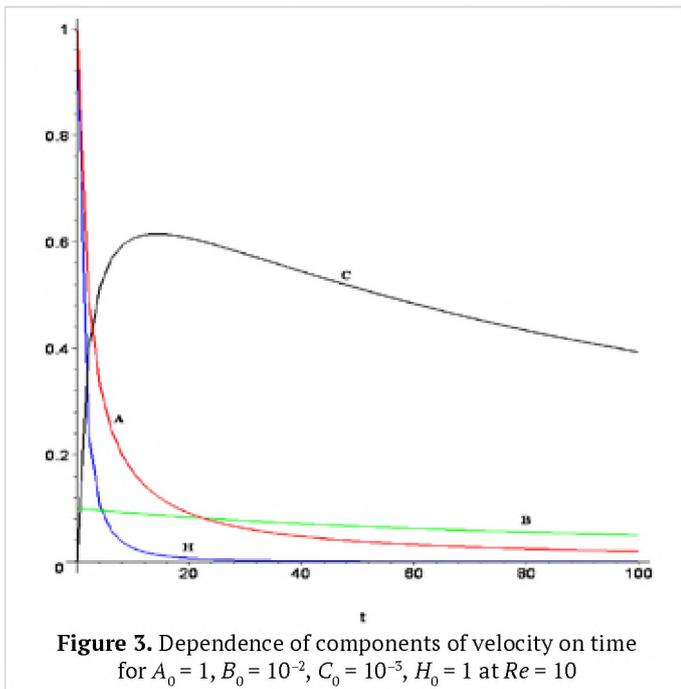


Figure 3. Dependence of components of velocity on time for  $A_0 = 1, B_0 = 10^{-2}, C_0 = 10^{-5}, H_0 = 1$  at  $Re = 10$

$C(t)$  component can be taken into account in practical estimates, throwing epy others away. But such an assertion is valid only for expanding flows.

In the considered model, the emergence of singular features at  $A_0 < 0$  or  $B_0 < 0$  is due to the fact that the evolution of a viscous flow is not limited by any physical mechanism. For example, by such as pressure gradient, which is usually considered as a limit of the density peak growth. However, in the case of a polymer liquid, another mechanism can be indicated. At the initial moment of axial movement of the polymer liquid due to the large uneven distribution of large molecules, the presence of random coils with a complex internal dynamic structure, as it was noted in section 2, and as a result, low specific surface area and significant heterogeneity of their distribution, the viscosity is minimal. In the process of melt movement, the uniform distribution of molecules increases, the previously formed coils and chains are destroyed with the formation of new ones. In this case, the viscosity tends to increase.

In the applied, it was proved that under any circumstances around the solid particles of food systems there remains an interlayer of a dispersion medium that prevents phase cohesion of the particles. At a certain time period, solvation shells are formed around dispersed particles or layers of adsorption-bound moisture, around swollen high-molecular fractions of flour, a monolayer of which has the properties of a solid body. Due to this, the mobility of molecules relative to each other increases and the viscosity begins to decrease. [19]

But this monolayer will also prevent the development of density collapses. Although this is true only for media containing flour, it should be expected that the formation of such monolayers can occur in other polymeric liquids. In this regard, it is interesting to consider the dynamics of model (7) – (11) when taking into account the kinetic processes of breaking and merging of polymer chains.

### 3.4 Flow dynamics at $Ch \neq 0$

In our model, such a scenario is implemented at  $Ch \neq 0$ . We investigate this case as applied to the process of obtaining a sugar melt, having considered the effect of the inversion of sucrose into glucose and fructose on the flow dynamics.

As we can see from (7) – (11), there is an influence of the velocity field on the density in our simplest model, but not vice

versa. This behavior occurs due to the fact that we do not consider the change in the total pulse of the studied flow conditioned by inelastic, dissipative processes (chemical sources, friction force), and therefore the corresponding terms are absent in equation (2).

In order to reveal most clearly the effect of the velocity field on the kinetics occurring in the medium of a sugar melt, we limit our consideration to an especially simple form of chemical kinetics, taking into account only first-order reactions.

As a typical example of a first-order reaction, we can specify a reaction of sucrose decomposition (labeled here with index  $A$ ) to fructose (labeled here with index  $B$ ) and glucose (labeled here with index  $C$ ), which is found in a polymer melt of sucrose [25]:



Assuming a flow density equal to the sucrose melt density, we can write the rate of a chemical reaction as  $W = W_0 n_A$ . Then equation (7) is reduced to

$$\dot{n}_A + (A + B + Ch)n_A = 0, \quad (20)$$

where functions  $A(t)$  and  $B(t)$  are determined by relations (16). The solution to this equation is

$$n_A(t) = \frac{n_{A_0} \exp(-Ch t)}{(1 + B_0 t) \left(1 + \frac{A_0 t}{2}\right)^2}, \quad (21)$$

In the absence of a chemical reaction ( $Ch \rightarrow 0$ ) this correlation turns into (17). As can be seen from (21), the chemical reaction affects the flow through the parameter  $A_0, B_0$  and  $Ch$ , i.e. here we observe a new quality – the effect on the dynamics of fluid density from velocity parameters  $A_0$  and  $B_0$  together with the number  $Ch$ , which reflects the manifestation of kinetics. From this relationship, it follows that, depending on the sign and magnitude of  $A_0, B_0$  either acceleration or deceleration of the reaction rate can be obtained.

Now let us consider the case when the reaction rate is determined by external conditions. Let the system under study be a medium containing mobile particles of  $A$  type (these can be sucrose, glucose or fructose particles) and fixed particles of  $B$  type. We can take sucrose particles as granulated sugar added to the system as such a fixed component, which also plays the role of an external controlling factor. Let the reaction occur between these substances and lead to the formation of a new fixed component  $AB$  [25]:



This situation can be implemented if the mass of molecules of the  $B$  type exceeds  $m_A$  considerably. For example, this kinetic scheme can be considered as a process of complicating the structure of a polymer according to a scheme similar to reaction (19).

We will also assume that  $A$  component is in excess, i.e.  $n_A \gg n_B$ . In this case, we can neglect the change in  $A$  component, putting the rate of the chemical reaction as  $W = W_0 n_B$ . Then the evolution equations will be written as

$$\dot{n}_A + (A + B)n_A = -Ch n_B, \quad (23)$$

$$\partial_t n_B = -Ch n_B. \quad (24)$$

From these equations, you can get the ratio for  $n_A$  as follows

$$n_A(t) = \frac{n_{A_0} + Ch n_{B_0} \int_0^t (1 + B_0 z) (1 + A_0 z/2)^2 \exp(-Ch z) dz}{(1 + B_0 t) \left(1 + \frac{A_0 t}{2}\right)^2}, \quad (25)$$

where  $n_{B_0} = n_B(t=0)$ .

Comparing correlations (21) and (25) with (17), we conclude that the dependence  $n_A$  at  $Ch \neq 0$  generally corresponds to the dynamic structure of flow (17). With  $A_0 > 0$  and  $B_0 > 0$  a monotonic decrease in  $n_A$ , density occurs, and therefore the rate of the corresponding kinetic reaction will decrease with time. However,

with an increase in  $Re$ , when there is an increase in the dissipation of the kinetic energy of the flow, the time interval increases, in which the density is sufficiently large, which contributes to a lower decrease of  $W$  (see Figures 2 and 3). This feature can be interpreted as the intensification of the corresponding kinetic processes with increased flow turbulence.

As we can see from (21) and (25), in all cases when  $A_0 < 0$  and  $B_0 < 0$ , the model in question predicts the development of a density collapse in a certain finite time  $\tau_c$ . This means that our model becomes invalid for the times  $t > \tau_c = \min(1/|A_0|, 1/|B_0|)$ . It would be interesting to discuss this feature for systems with a cylindrical geometry from the point of view of accelerating chemical reactions near points where density collapse can develop during time  $t \sim \tau_c$ . In the considered axisymmetric flows, these singular features can form cellular structures in cylindrical geometry. As a result, the intensity of chemical reactions, for example, the rate of decomposition reactions considered in Section 4, will greatly increase in the vicinity of points where a significant increase in the density of the reacting component occurs. This feature, apparently, can be used to solve some process problems in the field of creating food products with unique properties that require selective influence.

#### 4. Conclusions

The results of joint research conducted by specialists from the All-Russian Research Institute of the Confectionery Industry and the NRNU MEPhI are a continuation of the work on the

formation of structures in food disperse systems. In this paper, we consider some fundamental features of the flow of a polymer liquid. As a result of the analysis of the main rheological properties of polymeric liquids it was shown that, unlike conventional liquids in polymeric media, the compressibility of the medium due to changes in the internal structure of polymers due to kinetic processes has to be taken into account. Here only the polymer splitting reactions and the reverse processes (19) and (22) were considered.

These features are considered as exemplified in the simplest spatially homogeneous flow (6). It is shown that in such a flow the development of density collapses is possible under certain initial conditions, see (21) and (25). At these singular points, it is possible to significantly accelerate the considered kinetic processes in the flow of a polymer liquid. Thus, the above results suggest that due to changes in the initial or boundary conditions, the rate of kinetic reactions can be controlled [26,27]. In particular, this can be achieved by generating sound waves of a certain type in the stream [28,29,30]. In the case of  $A_0 > 0$  and  $B_0 > 0$ , when there are no necessary conditions for the development of singular behavior, it is possible to increase the rate of chemical reactions  $W$  by increasing the flow turbulation.

It should also be noted that a complete analytical description of the problem under consideration was obtained for simplest kinetic reactions. However, these results indicate that such features can also manifest themselves in actual flows of polymeric liquids in various industrial installations [25,31].

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ребиндер, П.А. (1979). Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. М, Наука. — 384 с.
2. Levich, V.G. (1977). Physicochemical hydrodynamics. London: Advance Publications. — 571 p.
3. Hunter, R.J. (2000). Foundations of colloid science. Oxford: Oxford University Press. — 820 p. ISBN: 978-0-19850-502-0
4. Olmsted, P.D. (2008). Perspectives on shear banding in complex fluids. *Rheologica Acta*, 47(3), 283–300.
5. Krotov, V.V., Rusanov, A.I. (1999). Physicochemical hydrodynamics of capillary systems. London: Imperial College Press. — 496 p. ISBN: 978-1-78326-206-9
6. Urieв, N.B., Kuchin, I.V. (2006). Modelling of the dynamic state of disperse systems. *Russian Chemical Reviews*, 75(1), 31–55.
7. Doi, M., Edwards, S.F. (1988). The theory of polymer dynamics. Oxford: Oxford University Press. — 406 p. ISBN: 978-0-19852-033-7
8. Groisman, A., Steinberg, V. (2004). Elastic turbulence in curvilinear flows of polymer solutions. *New Journal of Physics*, 6, 29–47.
9. Nicolis, G., Prigogine, I. (1977). Self-organization in nonequilibrium systems. New York: John Wiley & Sons. — 512 p. ISBN: 0471024015
10. Karimov, A.R., Schamel, H. (2015). The successive formation and disappearance of density structures in simple expanding systems. *Physica Scripta*, 90(9), 095201.
11. Stenflo, L., Yu, M.Y. (1996). Origin of oscillations. *Nature* v.384, 224–239.
12. Кадомцев, Б.Б. (1994). Динамика и информация. *Успехи физических наук*, 164, 449–530.
13. Kadanoff, L.P. (1999). From order to chaos II essays: critical chaotic and otherwise. Hong Kong: World Scientific. — 768 p. ISBN-10: 9810234341, 9810234333
14. Karimov A.R., Schamel H., Shcheglov V.A. (2000). Amplification of initial perturbations in simple hydrodynamic systems. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 272(3), 193–196.
15. Epstein, I.R., Pojman, J.A. (1998). An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations waves, patterns, and chaos. Oxford: Oxford University Press. — 408 p. ISBN: 978-0-19509-670-5.
16. Кирсанов, Е.А., Матвеев, В.Н. (2016). Неньютоновское поведение структурированных систем. М, Техносфера. — 383 с. ISBN: 978-5-94836-461-2
17. Берлин, А.А., Вольфсон, С.А., Ениколопан, Н.С. (1978). Кинетика полимеризационных процессов. М, Химия. — 320 с.
18. Кац, Е.И., Лебедев, В.В. (2013). Физика мягкой материи. М, МФТИ.
19. Урьев, Н.Б., Талейский, М.А. (1976). Физико-химическая механика и интенсификация образования пищевых масс. М, Пищевая промышленность. — 240 с.
20. Френкель, Я.И. (1975) Кинетическая теория жидкостей. Ленинград, Наука. — 592с.
21. Eyring, H. (1936). Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *Journal of Chemical Physics*, 4(4), 283–291.
22. Schamel, H. (2004). Lagrangian Fluid description with simple applications in compressible plasma and gas dynamics. *Physics Reports*, 392(5), 279–319.
23. Gibbon, J.D. (2008). The three dimensional Euler equations: Where do we stand? *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 237(14–17), 1894–1904.
24. Moffatt, H.K. (2009). Singularities in fluid dynamics and their resolution. *Lecture Notes in Mathematics*, 1973, 157–166. ISBN978-3-642-00837-5
25. Урьев, Н.Б., Талейский, М.А. (1985). Пищевые дисперсные системы. М, Агропромиздат. — 296 с.
26. Karimov, A.R., Shcheglov, V.A. (2000). Nonlinear Langmuir oscillations under nonequilibrium conditions. *Physics of Plasmas*, 7(3), 1050–1052.
27. Karimov, A.R., Korshunov, A.M., Beklemishev, V.V. (2015). Influence of chemical reactions on the nonlinear dynamics of dissipative flows. *Physica Scripta*, 90(8), 185–203.
28. Розенберг, Л.Д. (1968). Мощные ультразвуковые поля. М, Наука. — 268 с.
29. Маргулис, М.А. (2000). Сонолюминесценция. *Успехи Физических Наук*, 170, 263–287.
30. Акоюян, Б.В., Ершов, Ю.А. (2005). Основы взаимодействия ультразвука с биологическими объектами. Учебное пособие. М, МГТУ им. Н.Э. Баумана. — 224 с.
31. Аксенова, Л.М., Кочетов, В.К., Лисицын, А.Б., Никольский, К.Н., Панфилов, В.А., Подхомутов, Н.В., Семенова, А.А., Талейский, М.А. (2015). Пищевые технологии будущего и нанопреобразования биополимеров. Краснодар: Диапазон-В. — 304 с. ISBN 978-5-91050-168-7.

### REFERENCES

1. Rebinder P.A. (1979). Surface effect in disperse system. Physicochemical mechanics. Selected works. M: Nauka. — 384 p. (in Russian)
2. Levich, V.G. (1977). Physicochemical hydrodynamics. London: Advance Publications. — 571 p.
3. Hunter, R.J. (2000). Foundations of colloid science. Oxford: Oxford University Press. — 820 p. ISBN: 978-0-19850-502-0
4. Olmsted, P.D. (2008). Perspectives on shear banding in complex fluids. *Rheologica Acta*, 47(3), 283–300.

5. Krotov, V.V., Rusanov, A.I. (1999). Physicochemical hydrodynamics of capillary systems. London: Imperial College Press. — 496 p. ISBN: 978-1-78326-206-9
6. Uriev, N.B., Kuchin, I.V. (2006). Modelling of the dynamic state of disperse systems. *Russian Chemical Reviews*, 75(1), 31–55.
7. Doi, M., Edwards, S.F. (1988). The theory of polymer dynamics. Oxford: Oxford University Press. — 406 p. ISBN: 978-0-19852-033-7
8. Groisman, A., Steinberg, V. (2004). Elastic turbulence in curvilinear flows of polymer solutions. *New Journal of Physics*, 6, 29–47.
9. Nicolis, G., Prigogine, I. (1977). Self-organization in nonequilibrium systems. New York: John Wiley & Sons. — 512 p. ISBN0471024015
10. Karimov, A.R., Schamel, H. (2015). The successive formation and disappearance of density structures in simple expanding systems. *Physica Scripta*, 90(9), 095201.
11. Stenflo, L., Yu, M.Y. (1996). Origin of oscillations. *Nature v. 384*. 224–239.
12. Kadomtsev, B.B. (1994). Dynamics and information. *Advances in physical sciences*, 164, 449–530. (in Russian)
13. Kadanoff, L.P. (1999). From order to chaos II essays: critical chaotic and otherwise. Hong Kong: World Scientific. — 768 p. ISBN-10: 9810234341, 9810234333
14. Karimov A.R., Schamel H., Shcheglov V.A. (2000). Amplification of initial perturbations in simple hydrodynamic systems. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 272(3), 193–196.
15. Epstein, I.R., Pojman, J.A. (1998). An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations waves, patterns, and chaos. Oxford: Oxford University Press. — 408 p. ISBN: 978-0-19509-670-5
16. Kirsanov, E.A., Matvienko, V.N. (2016). Non-Newtonian behavior of structured systems. M: Tekhnosfera. — 383 p. ISBN: 978-5-94836-461-2 (in Russian)
17. Berlin, A.A., Wolfson, S.A., Enikolopyan, N.S. (1978). Kinetics of polymerization processes. M: Chemistry. — 320 p. (in Russian)
18. Katz, Y.I., Lebedev, V.V. (2013). Soft matter physics. M: MFTI. (in Russian)
19. Uriev, N.B., Taleysnik, M.A. (1976). Physico-chemical mechanics and intensification of the formation of food masses. M: Food industry. — 240 c. (in Russian)
20. Frenkel, Y.I. (1975) Kinetic theory of liquids. Leningrad: Nauka. — 592 c. (in Russian)
21. Eyrng, H. (1936). Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *Journal of Chemical Physics*, 4(4), 283–291.
22. Schamel, H. (2004). Lagrangian Fluid description with simple applications in compressible plasma and gas dynamics. *Physics Reports*, 392(5), 279–319.
23. Gibbon, J.D. (2008). The three dimensional Euler equations: Where do we stand? *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 237(14–17), 1894–1904.
24. Moffatt, H.K. (2009). Singularities in fluid dynamics and their resolution. *Lecture Notes in Mathematics*, 1973, 157–166.
25. Uriev, N.B., Taleysnik, M.A. (1985). Food disperse systems. M: Agropromizdat. — 296 c. (in Russian)
26. Karimov, A.R., Shcheglov, V.A. (2000). Nonlinear Langmuir oscillations under nonequilibrium conditions. *Physics of Plasmas*, 7(3), 1050–1052.
27. Karimov, A.R., Korshunov, A.M., Beklemishev, V.V. (2015). Influence of chemical reactions on the nonlinear dynamics of dissipative flows. *Physica Scripta*, 90(8), 185–203.
28. Rosenberg, L.D. (1968). Powerful ultrasonic fields. M: Nauka. — 268 c (in Russian)
29. Margulies, M.A. (2000). Sonoluminescence. *Advances In Physical Sciences*, 170, 263–287. (in Russian)
30. Akopyan, V.B., Ershov, Y.A. (2005). Basics of interaction of ultrasound with biological objects. Textbook. M: BMSTU. — 224 c. ISBN: 5-7038-2597-0 (in Russian)
31. Aksenova, L.M., Kochetov, V.K., Lisitsyn, A.B., Nikolsky, K.N., Panfilov, V.A., Podkorutov, N.V., Semenova, A.A., Taleysnik, M.A. (2015). Food technology and nano transformations of biopolymers. Krasnodar: Diapazon-V. — 304 c. ISBN978-5-91050-168-7 (in Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
Принадлежность к организациям	Affiliation
<b>Каримов Александр Рашатович</b> — доктор физико-математических наук, профессор, кафедра «Электрофизические установки», Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» 115409, Москва, Каширское ш., 31 E-mail: arkarimov@mephi.ru	<b>Alexander R. Karimov</b> — doctor of physical and mathematical sciences, professor, professor, department of Electrophysical installations, National Research Nuclear University «MEPhI» 115093, Moscow, Kashirskoe av., 31 E-mail: arkarimov@mephi.ru
<b>Талейсник Михаил Александрович</b> — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория технология производства мучных кондитерских изделий, Всероссийский научно-исследовательский институт кондитерской промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 107023, Москва, ул. Электrozаводская, 20 Тел.: +7-495-962-17-35 E-mail: mki.niikp@mail.ru	<b>Mikhail A. Taleysnik</b> — candidate of technical science, leading researcher, laboratory technology of production of flour confectionery products, All-Russian Scientific Research Institute of Confectionery Industry — Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS107023, Moscow, Ekektrozavodskaya str., 20 Tel.: +7-495-962-17-35 E-mail: mki.niikp@mail.ru
<b>Савенкова Татьяна Валентиновна</b> — доктор технических наук, профессор, директор, Всероссийский научно-исследовательский институт кондитерской промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 107023, Москва, ул. Электrozаводская, 20 Тел.: +7-495-963-64-09 E-mail: conditerprom@mail.ru	<b>Tat'yana V. Savenkova</b> — doctor of technical science, professor, director, All-Russian Scientific Research Institute of Confectionery Industry — Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS107023, Moscow, Ekektrozavodskaya str., 20 Tel.: +7-495-963-64-09 E-mail: conditerprom@mail.ru
<b>Аксенова Лариса Михайловна</b> — доктор технических наук, профессор, академик РАН, руководитель научного направления, Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 109316, г. Москва, ул. Талалихина, 26 E-mail: vniitek@vniitek.ru	<b>Larisa M. Aksenova</b> — doctor of technical sciences, professor, Academician of the Russian Academy of Sciences, head of scientific direction, V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences 109316, Moscow, Talalikhina str., 26 E-mail: vniitek@vniitek.ru
<b>Герасимов Тимофей Викторович</b> — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория технология производства мучных кондитерских изделий, Всероссийский научно-исследовательский институт кондитерской промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 107023, Москва, ул. Электrozаводская, 20 Тел.: +7-495-962-17-39 E-mail: mki.niikp@mail.ru	<b>Timofei V. Gerasimov</b> — candidate of technical science, leading researcher, laboratory technology of production of flour confectionery products, All-Russian Scientific Research Institute of Confectionery Industry — Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS107023, Moscow, Ekektrozavodskaya str., 20 Tel.: +7-495-962-17-39 E-mail: mki.niikp@mail.ru
Критерии авторства	Contribution
Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат	Authors are equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism
Конфликт интересов	Conflict of interest
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов	The authors declare no conflict of interest
Поступила 17.09.2018	Received 17.09.2018