

РЕОЛОГИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИЭТИЛЕНА В РАМКАХ СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Юрий Николаевич Тимошин*, Евгений Александрович Кирсанов

*Коломенский институт (филиал) Московского политехнического университета,
Коломна, Московская область, Россия*

И Н Ф О Р М А Ц И Я

История статьи:

Поступила 12.12.2022

Одобрена 20.01.2023

Принята 25.01.2023

Ключевые слова:

расплавы полиэтилена,
вязкоупругие свойства,
структурная реологическая
модель,
реологические уравнения
для динамических модулей

А Н Н О Т А Ц И Я

Рассмотрено реологическое поведение некоторых расплавов полиэтилена в рамках структурной реологической модели. Представлены различные варианты кинетической модели, которые описывают отдельные участки реологических кривых. Показано, что зависимость динамических модулей от частоты сдвиговых колебаний описывается реологическими уравнениями с тремя или двумя коэффициентами, отдельно для интервала высоких частот и интервала низких частот. Предложенные реологические уравнения являются альтернативными по отношению к уравнениям, основанным на релаксационном спектре. Таким образом, отсутствует необходимость в механических моделях пружины и демпфера для объяснения реологического поведения структурированных систем.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.1.90

Для цитирования:

Тимошин Ю. Н., Кирсанов Е. А. Реология расплавов полиэтилена в рамках структурно-кинетического подхода // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23, № 1. С. 90–99.

Research Article

**RHEOLOGY OF POLYETHYLENE MELTS WITHIN THE FRAMEWORK
OF STRUCTURAL-KINETIC APPROACH**

Yuriy N. Timoshin*, Evgeniy A. Kirsanov

*Kolomna Institute (branch) Moscow Polytechnic University,
Kolomna, Moscow Region, Russia*

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 12 December 2022

Approved 20 January 2023

Accepted 25 January 2023

Key words:

polyethylene melts,
viscoelastic properties,
structural rheological model,
rheological equations
for dynamic modules

ABSTRACT

The rheological behavior of some polyethylene melts is considered within the framework of a structural rheological model. Various variants of the kinetic model that describe different parts of rheological curves are presented. It is shown that the dependence of dynamic moduli on the frequency of shear oscillations is described by rheological equations with three or two coefficients, separately for the interval of high frequencies and the interval of low frequencies. The proposed rheological equations are alternative to the equations based on the relaxation spectrum. Thus, there is no need for mechanical models of the spring and damper to explain the rheological behavior of structured systems.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.1.90

For citation:

Timoshin Yu. N., Kirsanov E. A. Rheology of polyethylene melts within the framework of structural-kinetic approach. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (1), 90–99 (in Russ.).

*Corresponding author: timoshin58@mail.ru

© Timoshin Yu. N., Kirsanov E. A., 2023

Введение

Реологические свойства полимерных расплавов и растворов обычно интерпретируют двумя принципиально разными способами.

Стационарное сдвиговое течение описывают с помощью степенных реологических уравнений, таких как степенной закон Оствальда, уравнения Кросса или Карро-Яшида. Коэффициенты этих полуземпирических уравнений не имеют ясного физического смысла, вытекающего из микрореологических моделей. Качественное объяснение уменьшения вязкости с ростом скорости сдвига сводится к разрыву зацеплений между макромолекулами и ориентации полимерных цепей вдоль течения.

Осциллирующее сдвиговое течение описывают в рамках механики сплошных сред с помощью модельных механических элементов (пружин и демпферов). Наиболее известны модели Максвелла и Кельвина-Фойхта и их обобщения. Модули накопления и модули потерь описываются уравнениями со множеством подгоночных коэффициентов, величину которых трудно оценить независимыми методами. Таким образом, уравнения хорошо аппроксимируют весь интервал измерения, но не пригодны для аппроксимации на соседние области частот сдвиговых колебаний. Результаты таких динамических измерений затем распространяют на случай стационарного течения.

В этой статье будем использовать структурную реологическую модель [1], которая интерпретирует реологическое поведение полимерных систем как результат разрыва и формирования зацеплений в стационарном или осциллирующем течении.

1. Уравнения структурной реологической модели

Аппроксимация экспериментальных результатов для полимерных систем производится с помощью уравнений структурной реологической модели [1].

В случае стационарного сдвигового течения используется обобщенное уравнение течения:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (1)$$

Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении ассоциатов макромолекул, т.е. групп макромолекул, связанных зацеплениями. Второе слагаемое описывает потери энергии при движении отдельных макромолекул, не связанных зацеплениями.

Величина коэффициента χ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого объединения макромолекул (сплошная сетка зацеплений при $\chi \rightarrow 0$). В полимерных системах значение коэффициента χ достаточно велико, что указывает на малую плотность зацеплений. Уменьшение коэффициента компактности χ до нуля соответствует образованию сплошной сетки зацеплений (состояние геля) при предельно низкой скорости сдвига.

Коэффициент $\tau_c^{1/2}$ характеризует величину агрегации частиц, указывая на степень прочности зацеплений. Коэффициент вязкости Кэсона η_c равен вязкости полимерной системы при полном отсутствии зацеплений, т.е. расплав полимера рассматривается как обычная молекулярная жидкость.

Уравнение 1 справедливо на участке сдвигового разжижения, при достаточно низких скоростях сдвига обычно происходит переход к ньютоновскому течению с постоянной вязкостью, при очень высоких скоростях возможен так называемый «срыв течения».

Аппроксимация экспериментальных данных проводится путем минимизации суммы квадратов разностей СКР = $\sum (\tau_i^{1/2} - \tau_{i\text{расч}}^{1/2})^2$.

Упругие свойства при стационарном течении проявляются как нормальные силы. Феноменологически они описываются как первая разность нормальных напряжений $N_1(\dot{\gamma}) = \tau_{11} - \tau_{22}$. В рамках структурной реологической модели в интервале высоких скоростей сдвига получено уравнение для нормальной силы:

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_\infty \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (2)$$

При более низких скоростях используется уравнение

$$N_1^{1/2} = n_0 \dot{\gamma}^{1/2} - \Delta N_1^{1/2}. \quad (3)$$

При очень низких скоростях (и достаточно редко) появляется степенная зависимость $N_1 \approx n_{00} \dot{\gamma}^n$, где $n \approx 2$.

В случае сдвиговых колебаний с малой амплитудой деформации используются следующие уравнения для модуля потерь и модуля накопления:

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}^{1/2} \omega^{1/2}; \quad (4)$$

$$G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (5)$$

Аналогичные уравнения можно записать для динамической вязкости и динамической упругости:

$$\eta'^{1/2} = \frac{g'}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}^{1/2}; \quad (6)$$

$$\eta''^{1/2} = \frac{g''}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}^{1/2}. \quad (7)$$

В этих уравнениях величины циклической частоты ω заданы; динамические модули G'' и G' определяются экспериментально ($\eta' = G''/\omega$; $\eta'' = G'/\omega$); другие величины представляют собой подгоночные коэффициенты, физическое содержание которых раскрывается в структурной реологической модели [1]. Аппроксимация экспериментальных данных осуществляется с помощью процессора *Excel*, сумма квадратов разностей СКР определяется выражением $\text{СКР} = \sum (G^{1/2} - G_{\text{расч}}^{1/2})^2$.

Достаточно часто в структурированных жидкостях наблюдается сложное реологическое поведение, где можно выделить отдельные районы с различным состоянием: низкочастотный район, район средних частот и район высоких частот с возможным явлением «срыва». Будем понимать под явлением срыва некоторое снижение величины напряжения сдвига или динамических модулей по сравнению с расчетными значениями вплоть до достижения их постоянных значений на конечном интервале частот (или конечном интервале скоростей сдвига).

В некоторых случаях на участке низких частот модуль накопления G' описывается в корневых координатах линейным уравнением:

$$G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2} = g_0'' (\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}). \quad (8)$$

Кроме того, при дальнейшем уменьшении частоты колебаний иногда наблюдается кривая, представленная уравнением $G' = g_2 \omega^n$, где $n \approx 2$.

2. Интерпретация коэффициентов реологических уравнений с помощью структурно-кинетического подхода

Структурно-кинетический подход частично описан в монографии [1]. Он основан на совмеще-

нии результатов модифицированной модели Кессона и модифицированной модели Кросса. Простая кинетическая модель, сходная с известной моделью Кросса, основана на предположении о существовании двух видов единиц течения. Одни представляют собой частицы, которые перемещаются практически независимо друг от друга (N_1); другие перемещаются в виде агрегатов частиц (N_2), связанных некоторыми контактами в случае дисперсных частиц или зацеплениями в случае макромолекул. Общее количество частиц в единице объема равно $N = N_1 + N_2$.

Вязкость системы агрегированных частиц представлена нами в виде

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + BN_2, \quad (9)$$

где в отсутствии агрегатов вязкость равна предельному значению η_{∞} , а появление агрегатов увеличивает значение $\eta^{1/2}$ на величину BN_2 , где B – некоторая положительная постоянная.

Кинетическое уравнение для такой системы частиц выбрано в виде:

$$\frac{dN_2}{dt} = \tilde{k}_2 N - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}) N_2, \quad (10)$$

где \tilde{k}_2 – константа скорости формирования агрегатов при столкновениях частиц; \tilde{k}_0 – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, например, в результате теплового движения; \tilde{k}_1 – константа скорости разрушения агрегатов под действием растягивающих гидродинамических сил, которая входит в уравнение в виде скорости $\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}$.

В условиях равновесного течения скорость агрегации $dN_2/dt = 0$ и уравнение равновесного состояния системы приобретает вид

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}. \quad (11)$$

После подстановки величины N_2 из (11) в уравнение (9) для вязкости получим реологическое уравнение в виде

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + \frac{BN \tilde{k}_2 / \tilde{k}_1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1}. \quad (12)$$

Сравнение уравнения (12) с обобщенным уравнением течения (1) позволяет установить связь между коэффициентами:

$$\eta_c^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2}; \chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1; \tau_c^{1/2} = BN \tilde{k}_2 / \tilde{k}_1. \quad (13)$$

Аналогичный структурно-кинетический подход позволяет интерпретировать реологические уравнения для осциллирующего течения.

Динамическую вязкость структурированной системы представим в виде

$$\eta'^{1/2} = \eta_\infty'^{1/2} + BN_2, \quad (14)$$

Уравнение равновесного состояния выберем в виде, аналогичном (11).

Тогда получим значения коэффициентов, имеющихся в уравнениях (4) и (6): $\chi' = k_0' / k_1'$; $g' = BNk_2' / k_1'$.

Динамическая упругость структурированных систем описывается различными уравнениями в области низких и высоких частот.

Допустим, что уравнение для динамической упругости можно представить аналогично уравнению для динамической (и для сдвиговой) вязкости:

$$\eta''^{1/2} = \eta_\infty''^{1/2} + B_1N_2. \quad (15)$$

Если агрегаты (или ассоциаты макромолекул) отсутствуют, то динамическая упругость обеспечивается упругими свойствами отдельных частиц, т.е. описывается величиной $\eta''^{1/2}$.

Появление агрегатов частиц способствует увеличению упругости за счет упругих контактов между частицами или упругости сетки макромолекул, связанных зацеплениями. Если упругие агрегаты (N_2) разрушаются при увеличении амплитуды скорости $\omega\gamma_0$, то динамическая упругость уменьшается. Кинетическое уравнение выбираем в виде

$$\frac{dN_2}{dt} = k_2'N - k_0''N_2 - k_1'\omega^{1/2}N_2. \quad (16)$$

Отсюда получим уравнение равновесного состояния

$$\frac{N_2}{N} = \frac{k_2''}{k_1'\omega^{1/2} + k_0''}. \quad (17)$$

Уравнение для динамической упругости принимает вид $\eta''^{1/2} = \eta_\infty''^{1/2} + \frac{B_1Nk_2''/k_1''}{\omega^{1/2} + k_0''/k_1''}$.

Таким образом, значения коэффициентов в уравнениях (5) и (7) описываются как $\chi'' = k_0''/k_1''$; $g'' = B_1Nk_2''/k_1''$, они не совпадают по величине с коэффициентами уравнения для динамической вязкости, но имеют сходный физический смысл.

В области низких частот наблюдается аномальное поведение модуля накопления (уравнение 8) и соответствующей динамической упругости:

$$\eta''^{1/2} = g_0'' - \frac{\Delta G''^{1/2}}{\omega^{1/2}}. \quad (18)$$

Динамическая упругость η'' увеличивается с ростом частоты, поэтому можно предположить, что происходит формирование упругих агрегатов (а не разрушение упругих агрегатов или упругих ассоциатов макромолекул) под действием гидродинамических сил. Другими словами, упругие контакты при низких частотах не разрываются, а образуются при столкновениях частиц или макромолекул под действием сдвига. Поэтому необходимо выбрать другой вид кинетического уравнения:

$$\frac{dN_2}{dt} = k_2N - k_0N_2 + k_3\omega^{1/2}N_1. \quad (19)$$

Константа k_3 относится к скорости формирования агрегатов частиц (ассоциатов макромолекул) из одиночных частиц (макромолекул) под действием сдвига. Скорость формирования таких агрегатов равна $k_3\omega^{1/2}N_1$.

Значения коэффициентов k_2 и k_0 не обязательно совпадают со значениями соответствующих коэффициентов, присутствующих в других кинетических уравнениях. В условиях равновесия скорость агрегирования $dN_2/dt = 0$, откуда получим

$$k_2N - k_0N_2 + k_3\omega^{1/2}N_1 = 0. \quad (20)$$

Подставляя $N_2 = N - N_1$, получим уравнение равновесного состояния

$$\frac{N_1}{N} = \frac{k_0 - k_2}{k_3\omega^{1/2} + k_0}. \quad (21)$$

Используем уравнение для динамической упругости в виде

$$\eta''^{1/2} = \eta_\infty''^{1/2} + B_3N_2 = \eta_\infty''^{1/2} + B_3N - B_3N_1, \quad (22)$$

где B_3 – некоторая положительная постоянная.

После подстановки N_1 из (21) получим

$$\eta''^{1/2} = \eta_\infty''^{1/2} + B_3N - B_3N \frac{(k_0 - k_2)/k_0}{1 + \omega^{1/2}k_3/k_0}. \quad (23)$$

Для сопоставления этого выражения с эмпирическим уравнением (18) преобразуем формулу при условии $\omega^{1/2}k_3/k_0 \gg 1$ к виду

$$\eta''^{1/2} \approx (\eta_\infty''^{1/2} + B_3N) - B_3N \frac{(k_0 - k_2)/k_3}{\omega^{1/2}}. \quad (24)$$

Таким образом, получим

$$g_0'' = \eta_\infty''^{1/2} + B_3N; \Delta G''^{1/2} = B_3N(k_0 - k_2)/k_3.$$

Можно допустить, что «неупругие» контакты между частицами или макромолекулами разрываются под действием осциллирующего сдвигового

течения при любой частоте сдвиговых колебаний, а «упругие» контакты формируются при низких частотах, но разрываются при высоких частотах колебаний.

3. Вязкоупругие характеристики расплавов линейного полиэтилена

В работе [2] изучено реологическое поведение расплавов полиэтилена. Образцы одномодального линейного полиэтилена PE-A и PE-C исследованы с помощью реометра *ARES* с геометрией плоскость-плоскость в режиме линейной вязкоупругости с амплитудой деформации 5 % при температуре 160 °C. Полимер PE-C имеет более высо-

кую средневесовую молекулярную массу и более широкое молекулярно-массовое распределение, чем полимер PE-A (характеристики полимеров приведены в табл. 1 и 2). Экспериментальные данные и результаты аппроксимации реологическими уравнениями представлены на рис. 1–3 для образца полимера PE-C.

Можно выделить два интервала частоты, внутри которых справедлива аппроксимация уравнениями 4 и 5 с разными значениями коэффициентов (табл. 1).

На графике в корневых координатах (рис. 2) можно обнаружить начало «срыва» при высоких частотах и отсутствие «ньютоновского» участка при низких частотах.

Таблица 1. Коэффициенты реологических уравнений для модуля накопления и модуля потерь расплава полиэтилена PE-C ($M_w = 303000$; $M_n = 17450$; $M_w/M_n = 17,4$)

Table 1. The coefficients of rheological equations for storage modulus and loss modulus of polyethylene melt PE-C ($M_w = 303000$; $M_n = 17450$; $M_w/M_n = 17,4$)

PE-C, G''	Инт. I	Инт. II	PE-C, G'	Инт. I	Инт. II
g' , $\text{Па}^{1/2}$	83,5	252,0	g'' , $\text{Па}^{1/2}$	64,8	292,4
$\eta_\infty^{1/2}$, $(\text{Па с})^{1/2}$	127,3	12,9	$\eta_\infty''^{1/2}$, $(\text{Па с})^{1/2}$	158,8	25,6
χ' , $\text{с}^{-1/2}$	0,080	0,502	χ'' , $\text{с}^{-1/2}$	0,083	0,740
g'/χ' , $(\text{Па с})^{1/2}$	1041,3	501,4	g''/χ'' , $(\text{Па с})^{1/2}$	775,6	394,9
$\eta^{1/2}(0)$	1168,6	514,3	$\eta''^{1/2}(0)$	934,4	420,4

Пользуясь табл. 1, можно сделать следующие выводы. На интервале I низких скоростей сдвига количество зацеплений существенно выше, чем на интервале II высоких скоростей. Значения соответствующих коэффициентов уравнений 4 и 5 (т.е. для вязкости и для упругости) близки между собой в соответствующих интервалах частоты.

Образец полимера PE-A с более низкой средневесовой молекулярной массой и более узким ММР демонстрирует другое реологическое поведение (рис. 3–4). Динамическая вязкость хорошо описывается уравнением 4 на всем интервале измерений, динамическая упругость различна на

участке высоких частот (уравнение 5) и на участке низких частот (уравнение 8). Явление «срыва» при очень высокой частоте колебаний достаточно хорошо выражено.

В рамках предложенной структурной реологической модели участок низких частот соответствует состоянию, где количество упругих связей увеличивается при возрастании частоты осциллирующего течения. Участок высоких частот соответствует состоянию, где упругие связи зацепления закономерно разрываются с увеличением частоты; упругая энергия системы уменьшается.

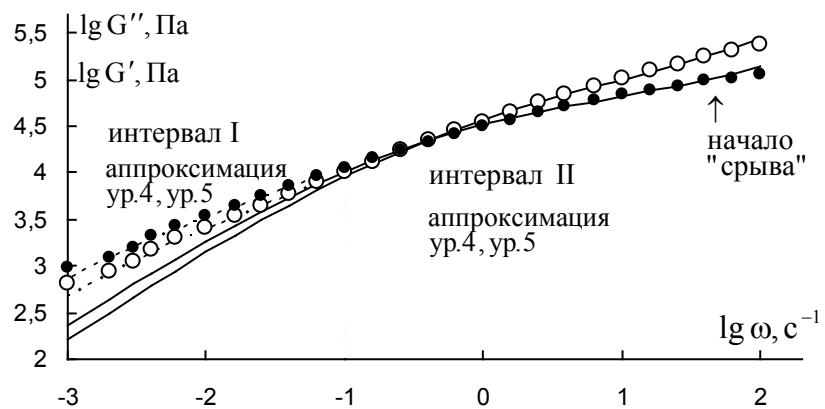


Рис. 1. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полиэтилена РЕ-С от циклической частоты в логарифмических координатах. Экспериментальные данные из работы [2]

Fig. 1. Dependence of storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) of the polyethylene melt PE-C on cyclic frequency in logarithmic coordinates. Experimental data are taken from [2]

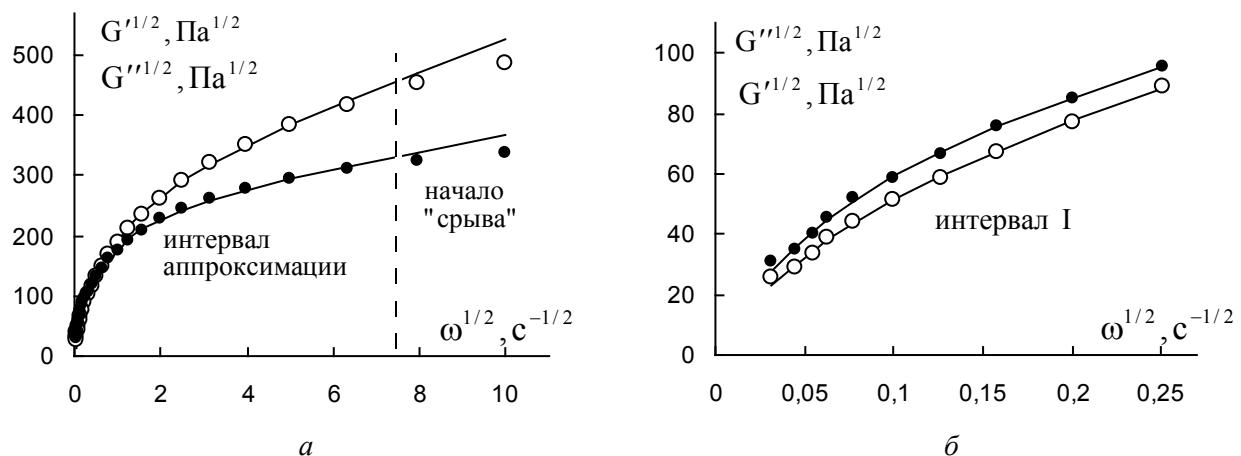


Рис. 2. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полиэтилена РЕ-С от циклической частоты в корневых координатах:
 a – на всем интервале частот, b – на интервале низких частот I

Fig. 2. Dependence of storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) of the polyethylene melt PE-C on cyclic frequency in root coordinates:
 a – in full frequency interval, b – in low frequency interval I

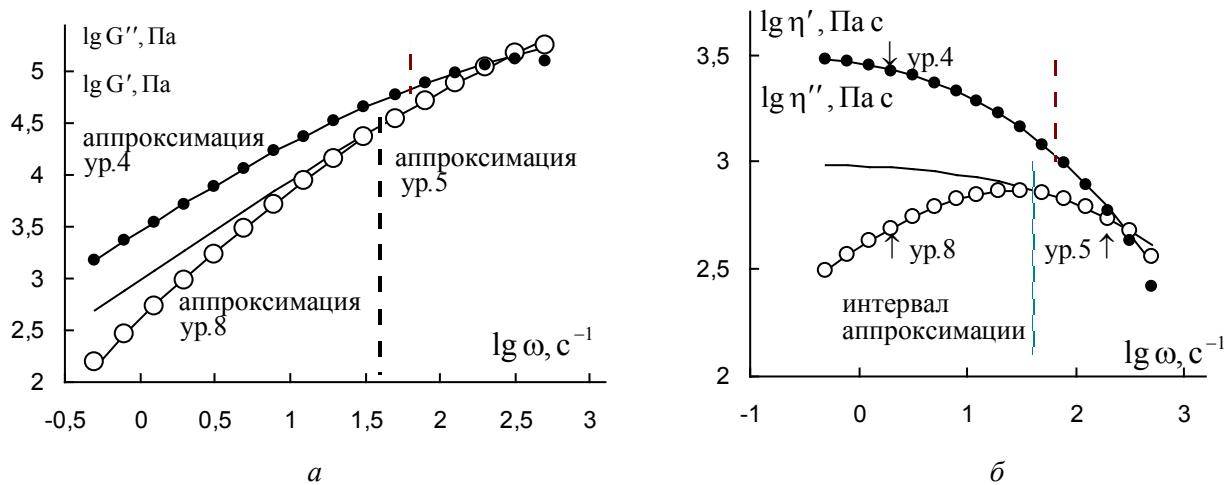


Рис. 3. Реологические кривые расплава полиэтилена PE-A в логарифмических координатах:
a – зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от частоты,
б – зависимость динамической упругости (кружки) и динамической вязкости (точки)
 от частоты. Экспериментальные данные из работы [2]

Fig. 3. The rheological curves of the polyethylene melt PE-A in logarithmic coordinates:
a – dependence of storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) on frequency,
b – dependence of dynamic elasticity (shown by circles) and dynamic viscosity (shown by points) on frequency.
 Experimental data are taken from [2]

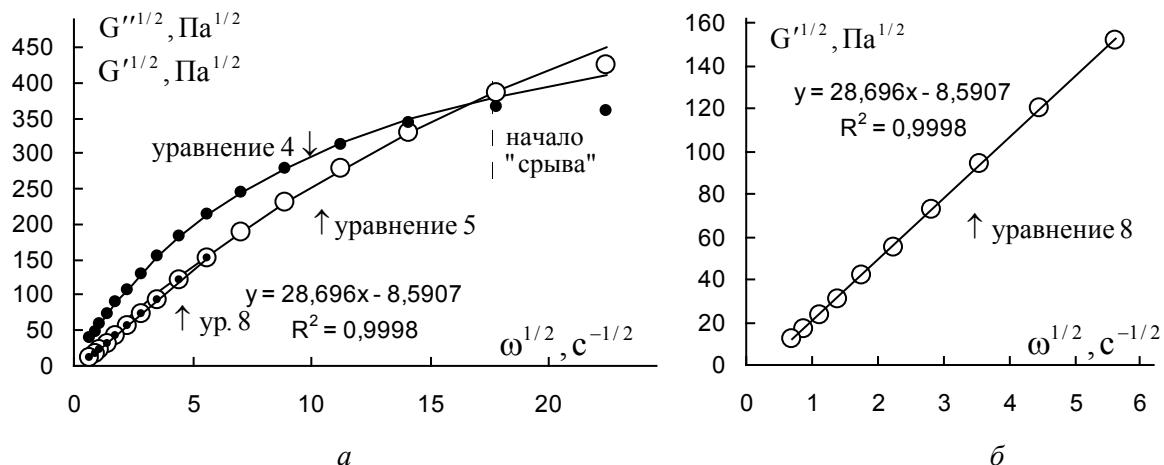


Рис. 4. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полиэтилена PE-A
 от циклической частоты в корневых координатах: *a* – на всем интервале частот, *б* – на интервале низких частот

Fig. 4. Dependence of storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) of the polyethylene melt PE-A on cyclic frequency in root coordinates: *a* – in full frequency interval, *b* – in low frequency interval

Таблица 2. Коэффициенты реологических уравнений для модуля накопления и модуля потерь расплава полиэтилена PE-A ($M_w = 89750$; $M_n = 24500$; $M_w / M_n = 3,7$)

Table 2. The coefficients of rheological equations of storage modulus and loss modulus of the polyethylene melt PE-A ($M_w = 89750$; $M_n = 24500$; $M_w / M_n = 3,7$)

PE-A, G''	Все частоты	PE-A, G'	высокие	PE-A, G'	низкие
g' , Па $^{1/2}$	597,8	g'' , Па $^{1/2}$	1237,0	g''_0 , Па $^{1/2}$	28,7
$\eta_\infty^{1/2}$, (Па с) $^{1/2}$	0	$\eta_\infty''^{1/2}$, (Па с) $^{1/2}$	0	$\Delta G^{1/2}$, (Па с) $^{1/2}$	8,59
χ' , с $^{-1/2}$	10,2	χ'' , с $^{-1/2}$	39,0	$\omega_0^{1/2}$, с $^{-1/2}$	0,3
g'/χ' , (Па с) $^{1/2}$	58,9	g''/χ'' , (Па с) $^{1/2}$	31,7	–	–
$\eta^{1/2}(0)$	58,9	$\eta''^{1/2}(0)$	31,7	–	–

Пользуясь табл. 2, можно сделать следующие выводы. Величины предельной динамической вязкости $\eta_\infty^{1/2}$ и предельной динамической упругости $\eta_\infty''^{1/2}$ пренебрежимо малы и принимаются равными нулю для полимера PE-A. Величина коэффициента компактности χ' (или χ'') достаточно велика, что указывает на малые размеры ассоциатов макромолекул по сравнению с расплавом полимера PE-C.

Структурная динамическая вязкость g'/χ' (и структурная динамическая упругость g''/χ'') у расплава полимера PE-A с узким молекулярно-массовым распределением намного меньше, чем у расплава полимера PE-C с более широким молекулярно-массовым распределением.

Заключение

Нами показано, что на основе структурно-реологической модели с использованием гидродинамических и кинетических представлений можно описать характер зависимости динамических модулей от частоты сдвиговых колебаний. Такое описание основано на предположении о механизме разрыва и формирования зацеплений между макромолекулами в процессе деформации сдвига. При этом отпадает необходимость в механических моделях с пружинами и демпферами, такими, как многокомпонентная модель Максвелла, и не используется релаксационный спектр.

Вязкие и упругие свойства расплавов полимера объясняются с помощью аналогии между сдвиговой вязкостью η , динамической вязкостью

η' и динамической упругостью η'' . Сдвиговая вязкость остается постоянной на интервале низких скоростей сдвига, где гидродинамические разрывающие силы не способны разорвать зацепления. Дальнейшее увеличение $\dot{\gamma}$ приводит к разрыву зацеплений и закономерному уменьшению сдвиговой вязкости. Аналогичный механизм приводит к уменьшению динамической вязкости с ростом частоты или амплитуды скорости сдвига ω_0 . Динамическая упругость на интервале низких частот возрастает с частотой, поскольку при столкновениях макромолекул в осциллирующем течении увеличивается число «упругих» зацеплений и возрастает упругая энергия полимера. На интервале достаточно высоких частот преобладает процесс разрушения «упругих» зацеплений и величина η'' закономерно уменьшается с ростом частоты колебаний.

Приведены реологические уравнения для описания соответствующих участков реологических кривых и с их помощью проведена аппроксимация экспериментальных данных для расплавов линейного полиэтилена.

Список источников / References

1. Кирсанов Е. А., Матвеенко В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М. : Техносфера, 2016. 384 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach. Moscow : Technosphere, 2016, 384 p. (in Russ.)].

2. Han Xu. Melt flow singularity in linear polyethylene; Influence of molar mass, molar mass distribution and carbon-based fillers. *A Doctoral Thesis of Doctor of Philosophy*. Loughborough University, 2009, 169 p.

Вклад авторов:

Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Contribution of the authors:
The authors contributed equally to this article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

Тимошин Ю. Н. – <https://orcid.org/0000-0003-3833-1721>

Кирсанов Е. А. – <https://orcid.org/0000-0003-3030-7989>

Поступила 12.12.2022, одобрена 20.01.2023, принята 25.01.2023

Received 12.12.2022, approved 20.01.2023, accepted 25.01.2023