

УДК 541. 182. 022: 532. 135

*Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин*

## НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. XII. УПРУГОСТЬ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,  
Коломна, Московская область. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

*Обсуждается структурная реологическая модель для описания упругих свойств расплавов полимеров при стационарном течении. Новое уравнение для первой разности нормальных напряжений  $N_1$  включает в себя коэффициенты, связанные с упругостью макромолекул и структурной упругостью. Это уравнение упругости описывает экспериментальную зависимость  $N_1(\dot{\gamma})$  в области высоких скоростей сдвига. Нелинейная зависимость  $N_1(\dot{\gamma})$  объясняется постепенным разрушением упругих ассоциатов макромолекул при увеличении скорости сдвига. Линейная зависимость вида  $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$  получена в области низких скоростей сдвига. Причина линейной зависимости заключается в том, что размеры упругих ассоциатов макромолекул не изменяются в интервале низких скоростей сдвига. Описано реологическое поведение полиэтилена низкой плотности и полипропилена. Новая модель является альтернативой известному описанию упругости с помощью механических моделей пружины и демпфера.*

**Ключевые слова:** *вязкоупругие системы, расплавы полимеров, структурная реологическая модель, первая разность нормальных напряжений, уравнение упругости*

*Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin*

## NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS. XII. ELASTICITY OF POLYMER MELTS

Moscow State Regional Socio-Humanitarian Institute  
Kolomna, Moscow Region. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

*The structural rheological model for the description of the elastic properties of polymer melts under steady state flow is discussed. The new equation for the first normal stress difference  $N_1$  includes coefficients, connected with molecular elasticity and structural elasticity. This elasticity equation describes experimental dependence  $N_1(\dot{\gamma})$  at high shear rates. The nonlinear dependence  $N_1(\dot{\gamma})$  is explained by gradual destruction of the elastic macromolecular associates with increasing shear rate. The linear dependence  $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$  was obtained at low shear rates. The cause of the linear dependence consists in the fact that the dimensions of the elastic macromolecular associates do not change in the range of low shear rates. The rheological behavior of low density polyethylene and polypropylene is described. The new model is an alternative to the well-known description of elasticity with the help-means of spring and damper mechanical models.*

**Key words:** *viscoelastic systems, polymer melts, structural rheological model, first normal stress difference, equation of elasticity*

### Введение

Расплавы полимеров обычно рассматривают как сплошные среды, особенности их течения представлены в теоретической реологии набором конститутивных уравнений [1–3]. Предложены [3] три материальные функции: вязкость  $\eta(\dot{\gamma})$ ; первый и второй коэффициенты нормальных напряжений  $\Psi_1(\dot{\gamma})$  и  $\Psi_2(\dot{\gamma})$ . Напряжение сдвига и разности нормальных напряжений связаны со скоростью сдвига следующими уравнениями:  $\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$ ;  $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} = \Psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2$ ;  $N_2 = \tau_{22} - \tau_{33} = \Psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2$ .

Конститутивные уравнения для вязкости и первой разности нормальных напряжений имеют сходный вид в различных теориях [3]: например, в модели де Витта

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_{0,1}}{1 + \lambda_1^2 \dot{\gamma}^2}; \quad \Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2\eta_{0,1}\lambda_1}{1 + \lambda_1^2 \dot{\gamma}^2}.$$

В модели Олдройда получено сходное выражение. В теории Бёрда и Карро:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\eta_p}{1 + (\lambda_{1p}\dot{\gamma})^2};$$

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2\eta_p\lambda_{2p}}{1 + (\lambda_{1p}\dot{\gamma})^2}.$$

Можно считать, что обычная форма коэффициента  $\Psi_1$  имеет вид

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \frac{A}{1 + B\dot{\gamma}^2},$$

где  $A$  и  $B$  представляют собой сочетание материальных констант.

Таким образом, независимо от характера теории асимптотическое поведение коэффициента  $\Psi_1$  имеет вид: если  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ,  $\Psi_1 \rightarrow A$ ,  $N_1 \approx A\dot{\gamma}^2$ ; если  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ,  $N_1 \rightarrow A/B$ .

При низких скоростях сдвига  $\dot{\gamma}$  предполагается квадратичная зависимость  $N_1$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ .

При высоких скоростях сдвига  $\dot{\gamma}$  предполагается асимптотическое приближение величины  $N_1$  к некоторой постоянной величине  $A/B$ .

В структурной модели течения упругие свойства описываются аналогично вязким свойствам. Обобщенное уравнение течения [4], описывающее вязкие свойства, имеет вид:

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

где коэффициент  $\tau_c^{1/2}$  характеризует степень агрегации системы, коэффициент  $\eta_c^{1/2}$  описывает вязкость при обтекании отдельных частиц вязкой дисперсионной средой, коэффициент упаковки  $\chi$  выражает соотношение между скоростью спонтанного разрушения агрегата и скоростью разрушения агрегата в сдвиговом течении под действием растягивающих гидродинамических сил.

Разность нормальных напряжений (нормальная сила) представлена в виде:

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

где  $n_{St}$  – коэффициент упругости агрегатов,  $n_{\infty}$  – коэффициент упругости макромолекул; коэффициент упругой упаковки  $\chi_{St}$  выражает соотношение между скоростью спонтанного разрушения упругого агрегата и скоростью разрушения упругого агрегата в сдвиговом течении под действием растягивающих гидродинамических сил. Первое слагаемое описывает структурную часть упругости, второе слагаемое соответствует упругости отдельных макромолекул.

Асимптотическое поведение обобщенного уравнения упругости имеет следующий вид:

$$\dot{\gamma} \rightarrow 0, \quad \frac{N_1^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2}} = \frac{n_{St}}{\chi_{St} + \dot{\gamma}^{1/2}} + n_{\infty},$$

откуда 
$$\left[ \frac{N_1^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2}} \right]_0 = \frac{n_{St}}{\chi_{St}} + n_{\infty}.$$

$$\dot{\gamma} \rightarrow \infty, \quad \chi_{St} / \dot{\gamma}^{1/2} \ll 1,$$

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{St}}{\chi_{St} / \dot{\gamma}^{1/2} + 1} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2} \approx n_{St} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2}.$$

При низких скоростях сдвига  $\dot{\gamma}$  предполагается линейная зависимость  $N_1$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ .

При высоких скоростях сдвига  $\dot{\gamma}$  предполагается асимптотическое приближение величины  $N_1$  к «прямой» в корневых координатах.

Таким образом, реологическое поведение, описываемое структурной моделью, резко отличается от реологического поведения, которое предсказывают существующие теории, основанные на представлениях механики сплошных сред. Рассмотрим упругое поведение расплавов полимеров

в условиях стационарного (установившегося) сдвигового течения.

## 2. Течение расплавов полимеров

Вязкое и упругое поведение при стационарном сдвиговом течении образца полиэтилена низкой плотности было измерено в ротационном вискозиметре с системой конус-плоскость [5].

Полиэтилен низкой плотности (LDPE) имеет широкое молекулярно-массовое распределение (ММР): индекс полидисперсности  $PD = 15,3$ ;  $M_n = 10619$  г/моль;  $M_w = 162314$  г/моль.

Кривая течения  $\tau(\dot{\gamma})$  и кривая упругости  $N_1(\dot{\gamma})$ ,

показанные на рис. 1, а, явно не подчиняются степенному закону. Слева от штриховой линии расположен интервал скоростей сдвига, где справедливы теории, полученные в рамках механики сплошных сред. В работе [5] кривая течения аппроксимирована двумя полуэмпирическими уравнениями: Кросса ( $\eta(0) = 2,40 \cdot 10^4$  Па·с) и Карро-Яшида ( $\eta(0) = 2,28 \cdot 10^4$  Па·с). Кривая упругости описывается с помощью трех моделей (XPP, mXPP, Giesekus).

В рамках структурной модели течения кривая течения аппроксимируется с помощью уравнения (1), кривая упругости – с помощью уравнения (2). Результаты расчета показаны в табл. 1.

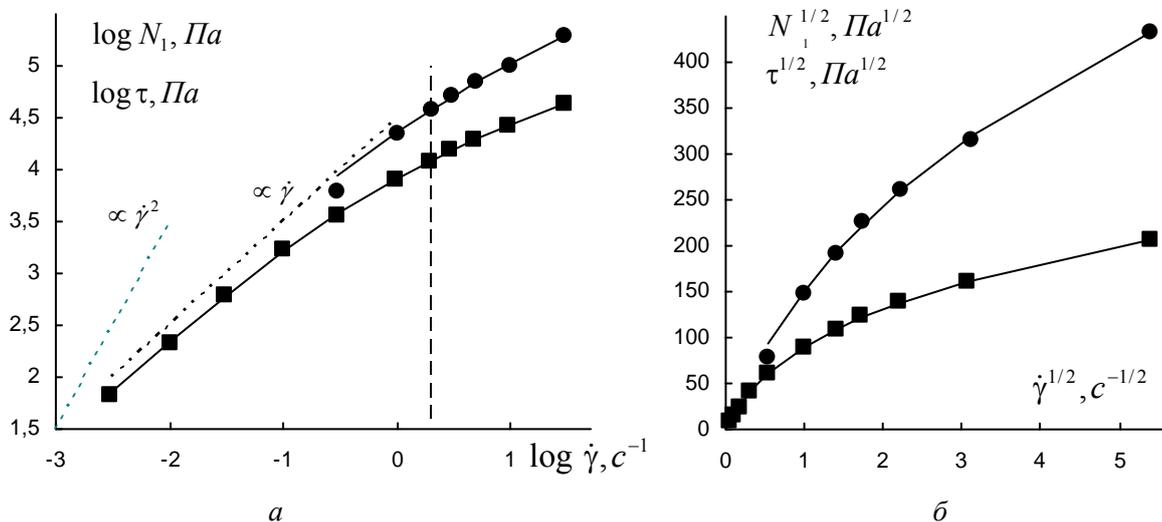


Рис. 1. Реологическое поведение образца полиэтилена низкой плотности (LDPE) при 170 °С: зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая течения и кривая упругости в корневых координатах (б).

Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимостям измеренной величины от скорости сдвига. Данные из работы [5]

Отметим, что рассчитанное нами значение  $\eta(0) = 2,53 \cdot 10^4$  Па·с, что близко к значениям, полученным в четырехпараметрической модели Кросса и пятипараметрической модели Карро – Яшида.

В книге Ч. Д. Хана [3] приводятся типичные зависимости кривых вязкости и кривых, связанных с параметрами упругости (рис. III.1 и III.2). Используем данные для полипропилена, чтобы оценить пригодность структурной модели для интерпретации вязких и упругих характеристик полимеров (рис. 2). Рассчитанные коэффициенты приведены в табл. 1.

На графиках (рис. 2, а, б) замечен переход от режима высоких скоростей к режиму низких скоростей сдвига ниже  $10 \text{ c}^{-1}$ . Верхний участок кривой упругости подчиняется обобщенному уравнению упругости (2), нижний участок кривой следует рассмотреть отдельно в линейных координатах (рис. 2, в).

Сразу видно, что экспериментальные точки не формируют квадратичную зависимость, более того, прослеживается линейная зависимость при очень низких скоростях.

Таким образом, при низких скоростях уравнение для разности нормальных напряжений принимает вид

$$N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1. \quad (3)$$

Здесь величина  $\Delta N_1 = -684,49 \text{ Па}$ . Можно допустить, что она является систематической ошибкой эксперимента, связанной с ошибкой при

установке нуля в измерениях силы. После введения поправки на величину  $(-684,49 \text{ Па})$  получим скорректированную кривую упругости, обозначенную открытыми кружками на рис. 2, а, б.

Известно [1, 2], что при низких скоростях сдвига расплавы полимеров демонстрируют ньютоновское течение, которое соответствует постоянной структуре системы.

Таблица 1. Реологические характеристики расплавов полимеров, кривые течения и кривые упругости (единицы измерения в системе СИ)

Расплав полимера	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	$\chi$	$\eta^{1/2}(0)$	$n_{St}$	$n_\infty$	$\chi_{St}$
Полиэтилен LDPE [5]	166,9	12,7	1,14	158,9	388,1	28,9	2,21
Полипропилен [3]	217,7	5,5	2,68	86,7	582,6	13,5	4,76
Полипропилен [3], поправка на $\Delta N_1$	217,7	5,5	2,68	86,7	580,0	13,5	4,70
Полипропилен П2 [3]	252,1	5,32	1,12	232,6	473,9	7,87	1,12*
Полипропилен П2 [3] поправка на $\Delta N_1$	252,1	5,32	1,12	232,6	475,4	7,83	1,12*
Полиэтилен 190° С [6]	207,3	2,12	4,20	51,4	221,3	25,5	6,24
Полиэтилен 190° С [6] поправка на $\Delta N_1$	207,3	2,12	4,20	51,4	239,3	23,9	6,24
Полиэтилен В 130° [7]	201,0	5,31	0,574	355,3	338,2	23,0	0,574*

Звездочкой отмечено значение коэффициента  $\chi_{St}$ , которое взято из расчета вязкости и использовано при расчете разности нормальных напряжений.

Аналогичное поведение можно предположить для упругих свойств, тогда разность нормальных напряжений при низких скоростях сдвига будут описываться линейной зависимостью от скорости сдвига:  $N_1 = n_0 \dot{\gamma}$ , где  $n_0$  – постоянный коэффициент, аналогичный ньютоновской вязкости  $\eta_N$ .

Другой образец полипропилена (П2) представлен в книге Ч. Д. Хана [3] на рис. III.8. Используем эти данные для оценки пригодности структурной модели (рис. 3). Рассчитанные коэффициенты приведены в табл. 1.

После введения поправки на величину  $(-927,11 \text{ Па})$  получим скорректированную кривую упругости, обозначенную открытыми кружками на рис. 3, а, б, г. В принципе легко получить обобщенные кривые вязкости ( $\eta/\eta(0)$ ) и параметра упругости, который играет роль приведенной «вязкости». Используя уравнение

$$\frac{N_1^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2}} = \frac{n_{St}/\chi_{St}}{1 + (1/\chi_{St})\dot{\gamma}^{1/2}} + n_\infty,$$

можно получить  $(N_1/\dot{\gamma})_0^{1/2} = n_{St}/\chi_{St} + n_\infty$ .

Если величина  $n_\infty \ll n_{St}/\chi_{St}$ , то можно получить обобщенную кривую в приведенных

координатах  $\left[ \frac{(N_1/\dot{\gamma})}{(N/\dot{\gamma})_0} \right]$  и  $\left[ \dot{\gamma}/\chi_{St}^2 \right]$ , которая показана

на рис. 3, г. На этом же графике представлена обобщенная кривая вязкости в приведенных координатах  $[\eta/\eta(0)]$  и  $[\dot{\gamma}/\chi^2]$ . Обе кривые совпадают по причинам чисто математическим, поскольку

$$\text{обе функции принимают вид } y^{1/2} \approx \frac{1}{1+x^{1/2}}.$$

Различие между кривой течения и кривой упругости в области низких скоростей сдвига, по-видимому, связано с тем, что «упругая» часть

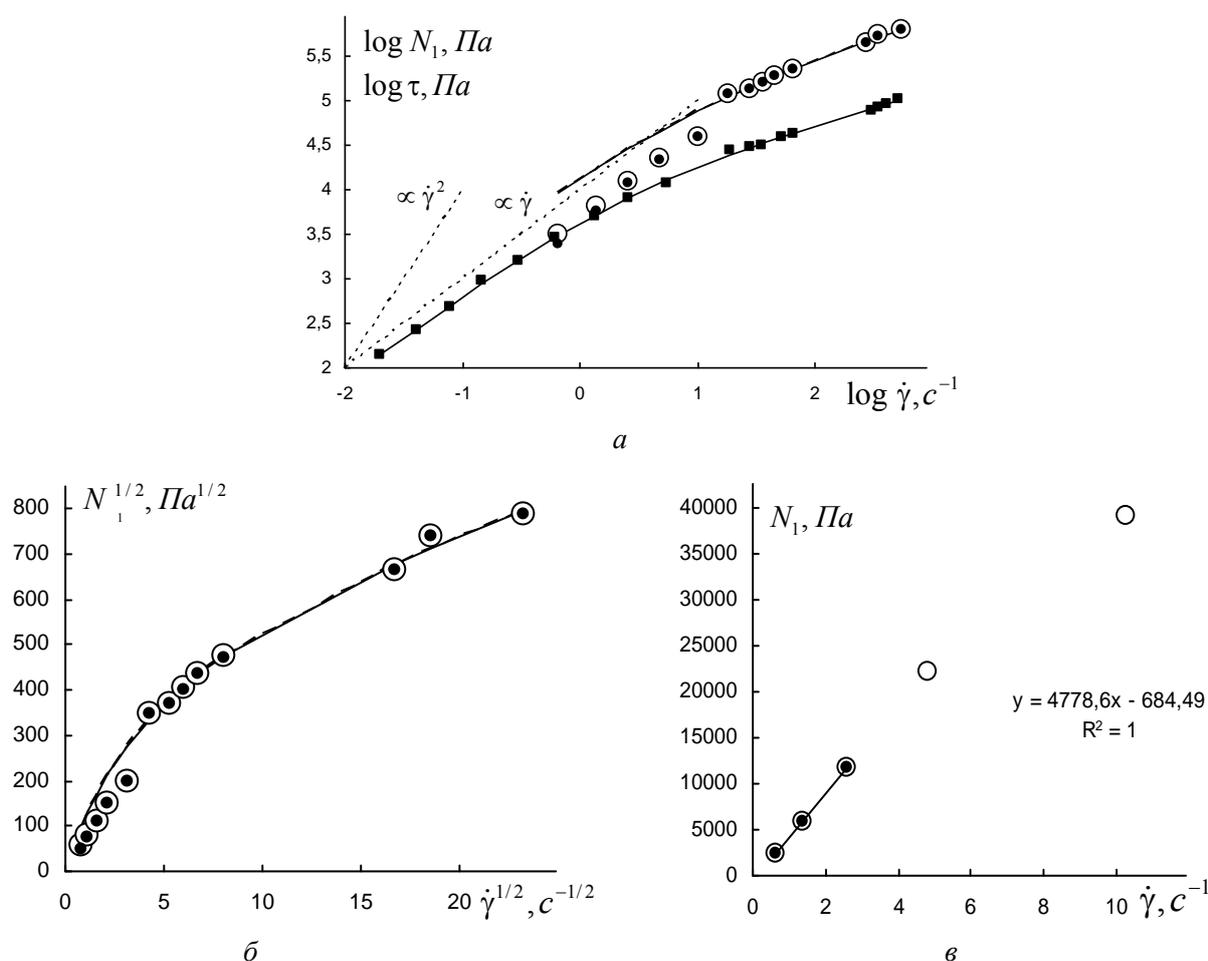


Рис. 2. Реологическое поведение образца полипропилена при 200 °С:

*a* – зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (точки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая упругости в корневых координатах, *в* – кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига. Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимостям измеренной величины от скорости сдвига. Данные из работы [3]

ассоциата макромолекул начинает разрушаться при более высоких скоростях сдвига, чем ассоциата макромолекул в целом. Поэтому «ньютоновский» участок кривой вязкости располагается при более низких скоростях, чем «ньютоновский» участок кривой упругости. При «ньютоновском» поведении агрегат частиц или ассоциат макромолекул сохраняют свои размеры и структуру в целом на конечном участке скоростей сдвига.

Различные конститутивные уравнения (Giesekus, РТГa-1, РТГa-2) для вязкоупругих систем проверялись [6], с использованием реологических данных для расплава полиэтилена низкой плотности при 190 °С.

Экспериментальные данные представлены на рис. 4, *a*, значения рассчитанных нами коэффициентов – в табл. 1. В районе высоких скоростей

сдвига экспериментальные данные аппроксимируются уравнениями структурной модели. Отклонения при низких скоростях сдвига объясняются переходом к «ньютоновскому» режиму с постоянным размером «упругих» ассоциатов макромолекул.

Важно отметить, что в двойных логарифмических координатах экспериментальные точки кривой упругости показывают зависимость, которая кажется близкой к квадратичной при скорости ниже  $1 \text{ c}^{-1}$ . Однако при построении этой части кривой в линейных координатах (рис. 4, *в*) квадратичной зависимости не наблюдается. После введения поправки на величину  $(-103,19 \text{ Па})$  получим скорректированную кривую упругости, обозначенную открытыми кружками на рис. 4, *a, б*.

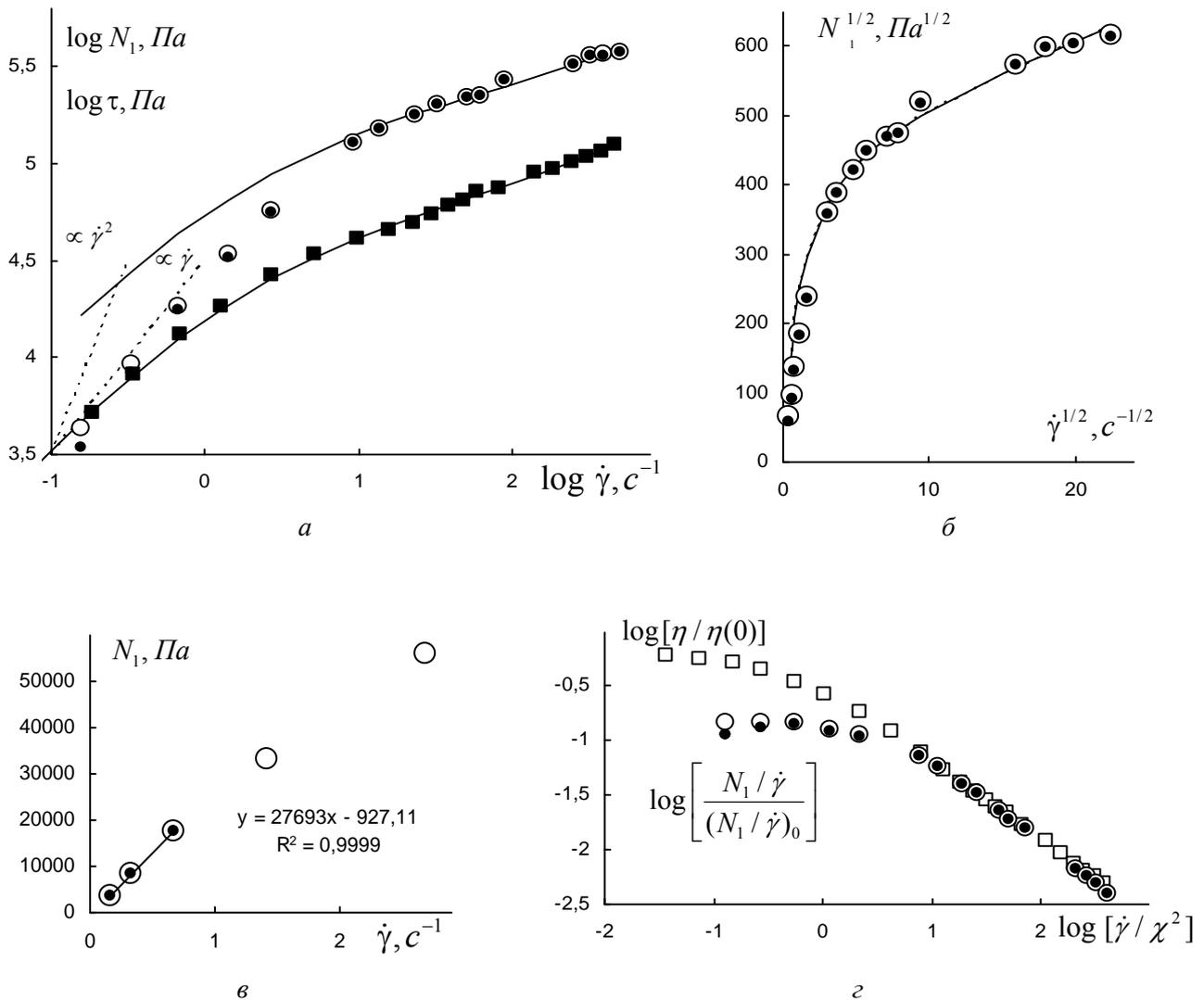


Рис. 3. Реологическое поведение образца полипропилена (П2) при 200 °С:

*a* – зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (точки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая упругости в корневых координатах, *в* – кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига; *г* – обобщенные кривые для вязкости и упругости в приведенных координатах. Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимостям измеренной величины от скорости сдвига. Данные из работы [3]

Таблица 2. Реологические данные стационарного течения для образца В полиэтилена низкой плотности при 130 °С. Значения  $\tau$  и  $N_1$  уменьшены в 1000 раз [7]

$\dot{\gamma}, c^{-1}$	0,0043	0,0085	0,0135	0,0269	0,0425	0,085	0,135	0,269	0,425	0,85
$\tau, кПа$	0,356	0,83	1,21	2,00	2,92	4,84	6,45	9,36	11,3	15,2
$N_1, кПа$	–	–	–	2,32	4,30	9,89	16,2	29,7	38,0	52,7

В работе [7] представлены реологические данные для полиэтилена низкой плотности при 130 °С (табл. 2). Образец *B* имеет плотность 0,92 г/см<sup>3</sup>, индекс расплава 1,5 при 150 °С.

Экспериментальные данные представлены на рис. 5, *a*, значения рассчитанных нами коэффициентов – в табл. 1. В районе высоких скоростей сдвига экспериментальные данные аппроксимируются

уравнениями структурной модели. В линейных координатах (рис. 5, *b*) на интервале низких скоростей сдвига имеется линейная зависимость  $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$ . После введения поправки на величину  $\Delta N_1 = -1133,6$  Па получим скорректированную кривую упругости, обозначенную открытыми кружками на рис. 5, *a*.

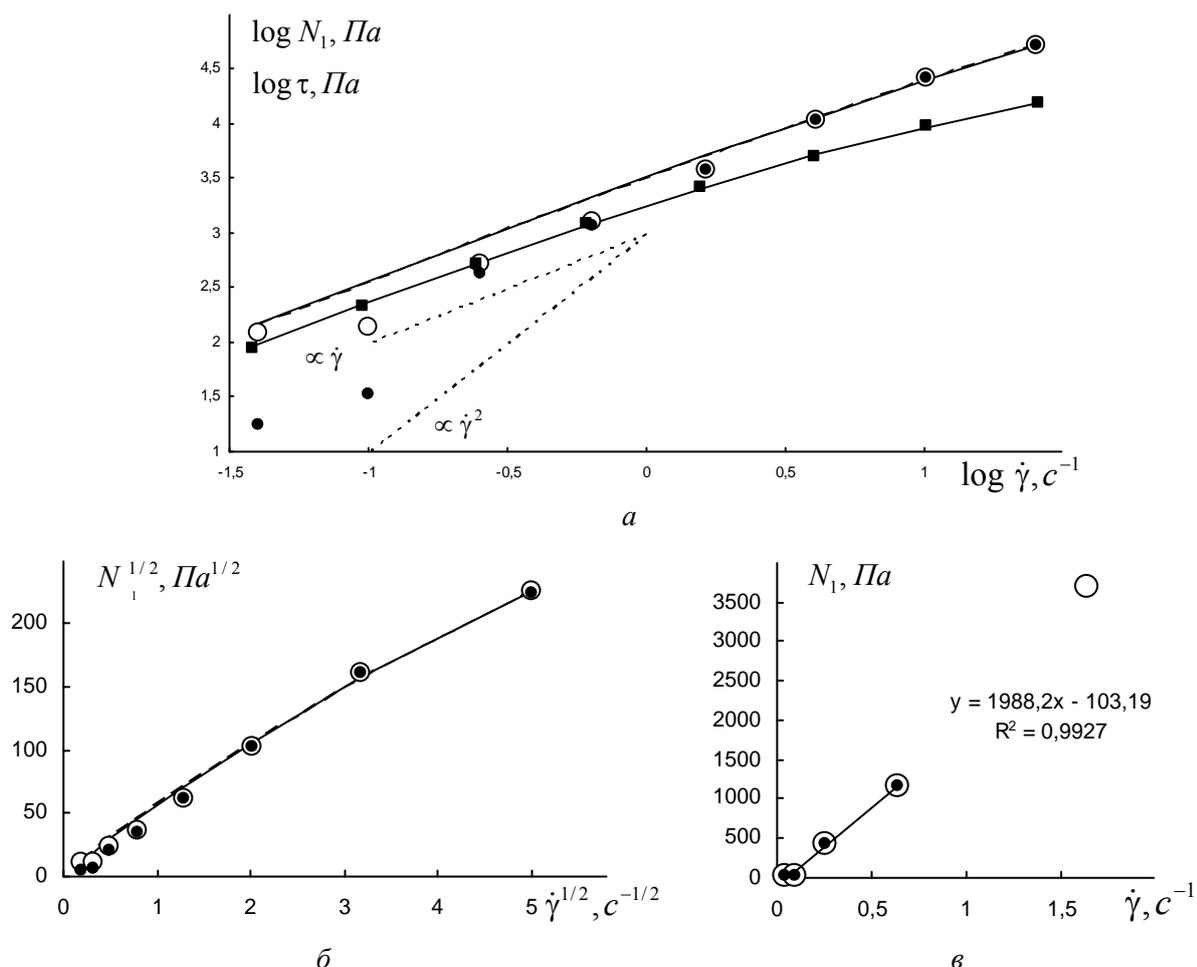


Рис. 4. Реологическое поведение образца полиэтилена низкой плотности при 190 °С: *a* – зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (точки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *b* – кривая упругости в корневых координатах, *v* – кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига. Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимостям измеренной величины от скорости сдвига. Данные из работы [6]

Таким образом, в рамках структурной реологической модели описываются как вязкие, так и упругие свойства расплавов полимеров. Неньютоновская вязкость подчиняется обобщенному уравнению течения. Ньютоновское поведение на конечном интервале низких скоростей сдвига объясняется постоянными

размерами и структурой ассоциатов макромолекул на этом участке кривой течения. Первая разность нормальных напряжений описывается обобщенным уравнением упругости на интервале высоких скоростей сдвига и представлена линейной зависимостью от скорости сдвига на участке низких скоростей сдвига.

Линейная зависимость при низких скоростях сдвига вида  $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$  обусловлена тем, что в этих условиях «упругие» ассоциаты макромолекул не изменяются, т. е. структура системы, связанная с упругостью, не изменяется с изменением скорости сдвига. Появление величины  $\Delta N_1$  скорее

всего является следствием систематической ошибки при измерении осевой упругой силы. Тенденция к квадратичной зависимости вида  $N_1 = \Psi_1(0) \dot{\gamma}^2$  появляется только при переходе от линейных координат к двойным логарифмическим координатам, т. е. является артефактом.

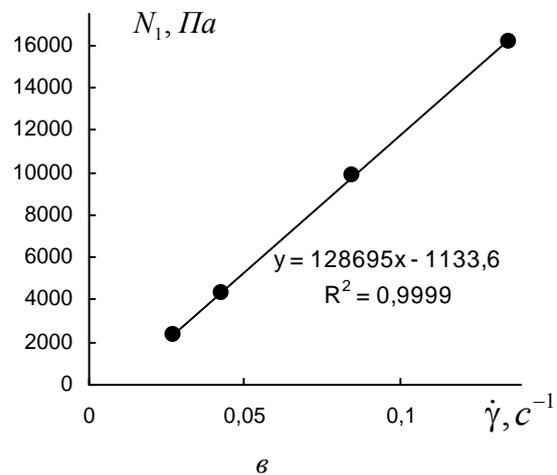
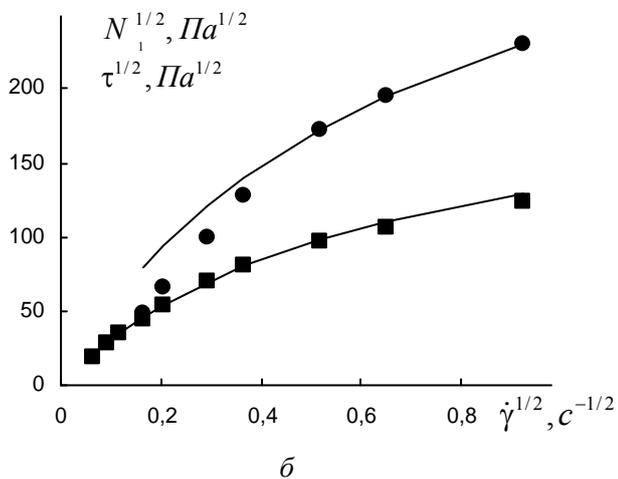
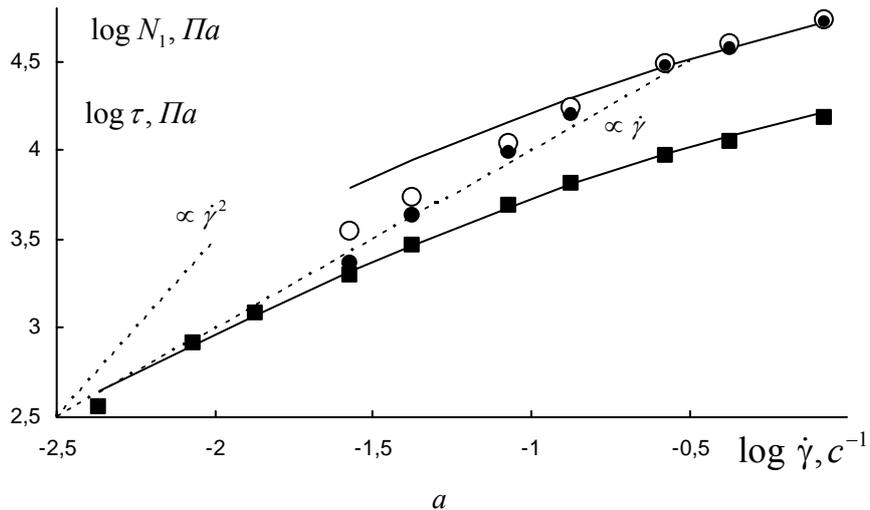


Рис. 5. Реологическое поведение образца **B** полиэтилена низкой плотности при 130 °С:

*a* – зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (точки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *b* – кривая упругости и кривая течения в корневых координатах; *v* – кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига. Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимостям от скорости сдвига. Данные из работы [7]

## Список литературы / References

1. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я.* Реология полимеров. М. : Химия, 1977. 440 с. [*Vinogradov G. V., Malkin A. Ya.* Reologiya polimerov (Rheology of polymers). М. : Khimiya, 1977. 440 p.].
2. *Малкин А. Я., Исаев А. И.* Реология: концепции, методы, приложения : пер. с англ. СПб. : Профессия, 2007. 560 с. [*Malkin A. Ya., Isayev A. I.* Rheology: conceptions, methods, applications. ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 2005.].
3. *Хан Ч. Д.* Реология в процессах переработки полимеров : пер. с англ. / под ред. Г. В. Виноградова, М. Л. Фридмана. М. : Химия, 1979. 368 с. [*Han Chang Dae.* Rheology in polymer processing. New York, Academic Press, 1976.].
4. *Кирсанов Е. А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с. [*Kirsanov E. A.* Tечenie dispersnykh i zhidkokristallicheskich sistem / pod red. N. V. Usol'tsevoy. Ivanovo : Ivan. gos. un-t, 2006. 232 p.].
5. *Soulaiges J. M.* Flow birefringence and velocity measurements for polymer melts in a cross-slot flow channel. Diss. ETH №. 17180. 2007.
6. *Peters G. W. M., Schoonen J. F. M., Baaijens F. P. T., Meijer H. E. H.* On the performance of enhanced constitutive models for polymer melts in a cross-slot flow // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1999. Vol. 97. P. 387–427.
7. *Meissner J.* Basic parameter, melt rheology, processing and end-use properties of three similar low density polyethylene samples // Pure Appl. Chem. 1975. Vol. 42. P. 553–612.

Поступила в редакцию 24.06.2014 г