

УДК 541.182.022:532.135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXII. СТРУКТУРНАЯ ВЯЗКОСТЬ И УПРУГОСТЬ РАСПЛАВА ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Государственный социально-гуманитарный университет,
ул. Зелёная, д. 30, 140411 Коломна, Московская область, Россия.
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

В этой статье структурная реологическая модель используется для объяснения реологических данных, полученных при динамических измерениях расплава полипропилена с различной молекулярной массой и близкими индексами полидисперсности. Структурная реологическая модель предполагает наличие отдельных интервалов скоростей сдвига (или циклических частот сдвиговых колебаний), которым соответствуют различные состояния структуры полимерного образца. Модель объясняет изменение формы реологических кривых как результат изменения структуры текучей среды, которая различна на разных интервалах циклической частоты. Вязкие и упругие характеристики рассматриваются отдельно. Кривые, описывающие зависимость модуля накопления (модуля упругости) и модуля потерь (модуля вязкости) от циклической частоты, в общем случае, содержат три характерных участка. Рассмотрены особенности реологических кривых при уменьшении молекулярной массы и увеличении температуры полимерного образца. Величина коэффициента компактности χ увеличивается с ростом температуры и уменьшением молярной массы полимера, что согласуется с выводами структурной реологической модели. Структурная часть вязкости и структурная часть упругости увеличиваются с ростом молекулярной массы по степенному закону и уменьшаются с ростом температуры по экспоненциальному закону. Построены обобщенные реологические кривые для модулей потерь и модулей накопления в приведенных координатах.

Ключевые слова: полимерные расплавы, полипропилен, структурная реологическая модель, модули накопления, модули потерь.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.2.67

Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXII. STRUCTURAL VISCOSITY AND ELASTISITY OF POLYPROPYLENE MELT**

State University of Humanities and Social Studies,
30 Zelyonaya St., Kolomna, Moscow Region, 140411, Russia.
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

In this article, a structural rheological model is used to explain the rheological data obtained from dynamic measurements of polypropylene melt with different molecular weight and similar polydispersity indices. The structural rheological model assumes the existence of separate intervals of shear rates (or cyclic frequencies of shear vibrations) corresponding to different states of the structure of the polymer sample. The model explains the changing shape of the rheological curves as a result of changes in the structure of the fluid, which is different at various intervals of the cyclic frequency. Viscous and elastic characteristics are considered separately. The curves describing the dependence of the storage modulus (elastic modulus) and the loss modulus (viscous modulus) on cyclic frequencies, in general, contain three characteristic plots. The peculiarities of the rheological

curves with decreasing molecular weight and increasing temperature of the polymer sample are considered. The value of the coefficient of compactness χ increases with increasing temperature and decreasing molar mass of the polymer, which is consistent with the findings of structural rheological model. The structural part of the viscosity and the structural part of the elasticity increase with increasing molecular weight in accordance with the power law and decrease with exponential growth with increasing temperature. Generalized rheological curves for elastic modulus and viscous modulus in reduced coordinates are constructed.

Key words: polymer melts, polypropylene, structural rheological model, storage modulus, loss modulus.

1. Уравнения структурной реологической модели

Принципиальной особенностью структурной реологической модели [1, 2] является наличие участков течения, где форма кривой течения или кривой упругости определяется характером изменения структуры с изменением скорости сдвига или частоты сдвиговых колебаний. В общем случае невозможно описание кривой течения одним реологическим уравнением на максимально большом интервале измерений. Поэтому наравне с точностью аппроксимации приобретает значение правильный выбор интервалов аппроксимации

конкретным реологическим уравнением. Такой подход возможен только при достаточном доверии к точности экспериментальных данных.

Структурная реологическая модель недавно была распространена на упругие свойства структурированных систем, возникающие при стационарном сдвиговом течении [3] и при сдвиговых колебаниях [4]. Типичные кривые вязкого течения $\tau(\dot{\gamma})$, $G''(\omega)$ и кривые $N_1(\dot{\gamma})$, $G'(\omega)$, связанные с упругими свойствами, представлены на рис. 1. Осциллирующее течение рассматривается как разновидность сдвигового течения с периодически изменяющейся скоростью.

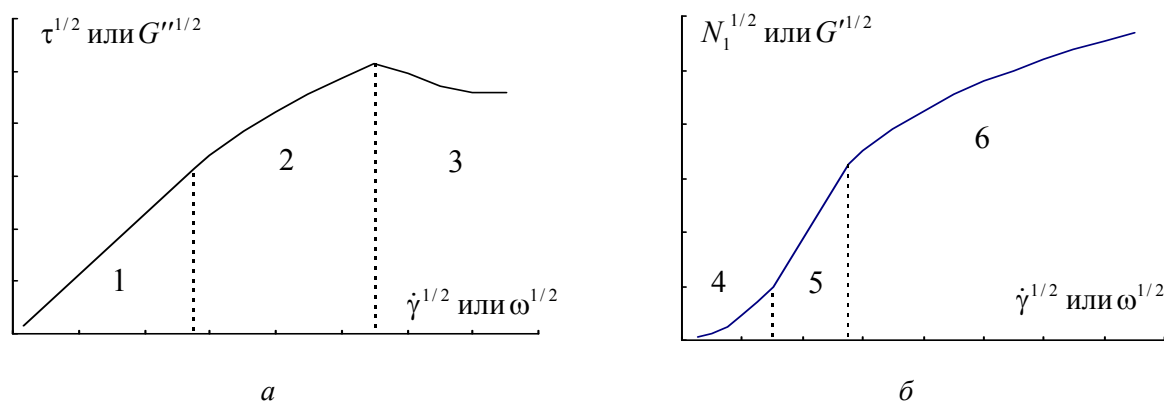


Рис. 1. Кривые течения или модуля вязкости (а) и кривые первой разности нормальных напряжений или модуля упругости (б) в корневых координатах

Fig. 1. Flow curves or loss modulus (a) and curves of the first difference of normal stress or storage modulus in root coordinates

Цифры на графиках обозначают участки кривых с разными режимами течения и режимами упругости: 1 – «ньютоновское» течение ($\eta_N \approx \text{const}$, $G''/\omega \approx \text{const}$); 2 – пластичное или псевдопластичное течение; 3 – «срыв течения» ($\tau \approx \text{const}$, $G'' \approx \text{const}$); 4 – «квадратичная»

зависимость упругости ($G' \sim \omega^n$ или $N_1 \sim \omega^n$, где $n \approx 2$); 5 – «линейная» зависимость упругости; 6 – «нелинейная» зависимость упругости.

Стационарное течение на участках 2 и 6 описывается уравнениями:

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

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

Сдвиговые колебания на участках 2 и 6 описываются уравнениями:

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_\infty'^{1/2} \omega^{1/2}; \quad (3)$$

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

При низких частотах на участке 5 функции описываются эмпирическими линейными зависимостями вида:

$$N_1^{1/2} = n_0 \dot{\gamma}^{1/2} - \Delta N_1^{1/2}; \quad (5)$$

$$G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}. \quad (6)$$

Все буквенные обозначения в формулах, кроме τ , N_1 , $\dot{\gamma}$, G и ω являются постоянными коэффициентами.

2. Аппроксимация результатов динамических измерений полипропилена

В статье рассматриваются результаты динамических измерений расплава полимера, а именно, общее изменение характера кривых вязкости и кривых упругости при изменении состояния образцов, влияние молекулярной массы полимера и температуры на коэффициенты соответствующих реологических уравнений. Для этого используются табличные данные для расплава полипропилена, приведенные в диссертационной работе [5]. Образцы изотактического полипропилена (*Sigma-Aldrich* [CAS 9003-07-0]) имеют различную молекулярную массу и близкие индексы полидисперсности: 190000 (3,80); 250000 (3,73); 340000 (3,50). Результаты аппроксимации экспериментальных данных приведены на рис. 1–11, при последовательном уменьшении молекулярной массы полимера и увеличении температуры образца. Рассчитанные значения коэффициентов реологических уравнений представлены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты уравнений модуля вязкости (3) и модуля упругости (4) для расплавов полимеров разной молекулярной массы при различной температуре (система СИ)

Table 1. The coefficients of the equations of the loss modulus (3) and the storage modulus (4) for polymer melts of different molecular weight at different temperatures (SI)

полипропилен		динамическая вязкость G'' , η'			упругость G' , η''		
Молекулярная масса	T °C	g'	$\eta_\infty'^{1/2}$	χ'	g''	$\eta_\infty''^{1/2}$	χ''
580000	180	226,8	0,218	0,754	349,2	4,43	1,99
580000	220	257,6	1,11	1,13	423,6	2,47	3,33
340000	180	221,2	2,29	2,0	356,3	2,45	5,76
340000	220	201,8	2,91	2,85	342,8	2,0	8,73
250000	180	200,4	2,26	3,11	391,8	0,042	10,7
250000	220	195,9	1,84	4,68	329,4	1,34	14,3
250000	260	228,1	0,417	8,46	567,4	0,415	42,3
190000	180	303,1	0	8,25	671,9	0	34,7

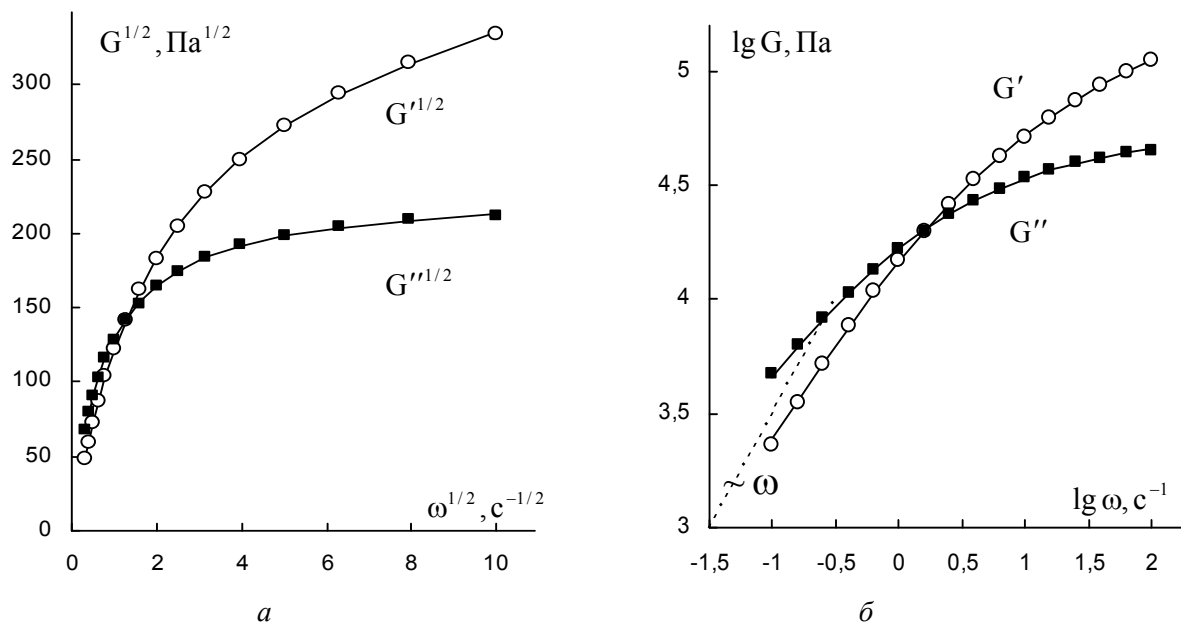


Рис. 2. Зависимость модуля упругости (кружки) и модуля вязкости (квадраты) расплава полипропилена (580000, 180 °С) от циклической частоты сдвиговых колебаний:
а – в корневых координатах; б – в двойных логарифмических координатах

Fig. 2. The dependence of the storage modulus (circles) and loss modulus (squares) of polypropylene melt (580000, 180 °C) from the cyclic frequency of shear oscillation:
а – in the root coordinates; б – in double logarithmic coordinates

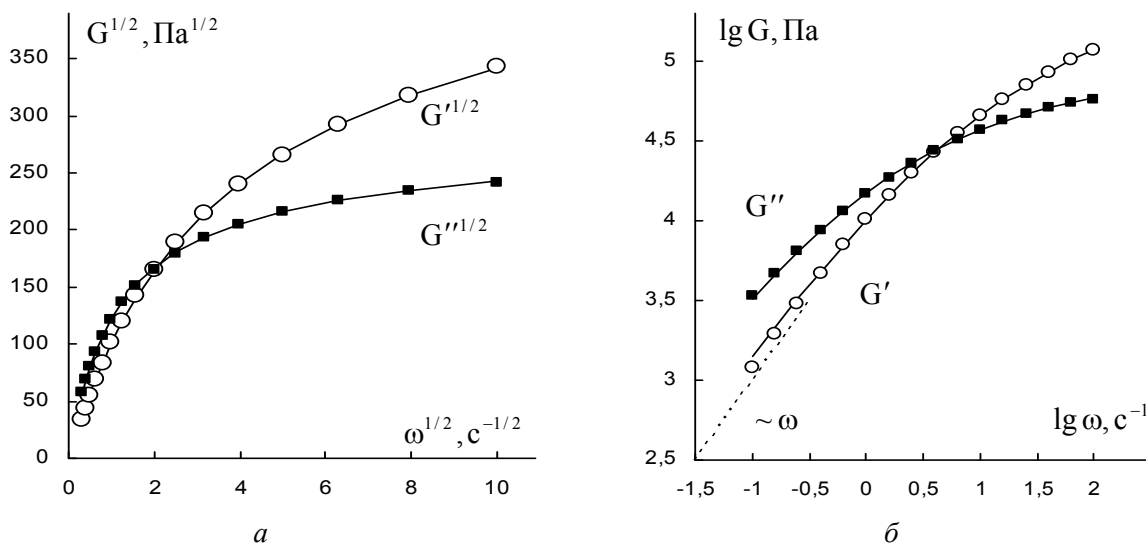


Рис. 3. Зависимость модуля упругости (кружки) и модуля вязкости (квадраты) расплава полипропилена (580000, 220 °С) от циклической частоты сдвиговых колебаний:
а – в корневых координатах; б – в двойных логарифмических координатах.

Fig. 3. The dependence of the storage modulus (circles) and the loss modulus (squares) polypropylene melt (580000, 220 °C) from the cyclic frequency of shear oscillation:
а – in the root coordinates; б – in double logarithmic coordinates

На этих и последующих графиках сплошные линии построены с помощью уравнений вязкости (3) и упругости (4) с коэффициентами, приведенными в табл. 1. Аппроксимация выполнена по

всем точкам. Пунктирная линия показывает характер функциональной зависимости (линейная или квадратичная) в логарифмических координатах.

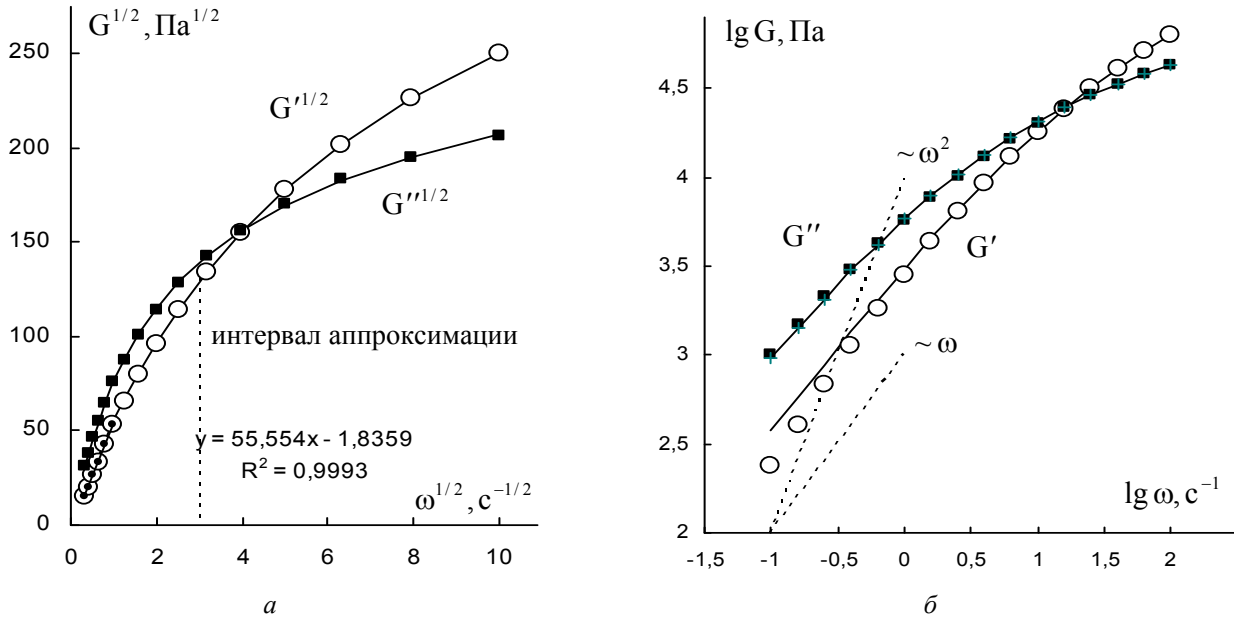


Рис. 4. Зависимость модуля упругости (кружки) и модуля вязкости (квадраты) расплава полипропилена (340000, 180 °С) от циклической частоты сдвиговых колебаний: *a* – в корневых координатах; *b* – в двойных логарифмических координатах

Fig. 4. The dependence of the storage modulus (circles) and the loss modulus (squares) polypropylene melt (340000, 180 °C) from the cyclic frequency of shear oscillation: *a* – in the root coordinates; *b* – in double logarithmic coordinates

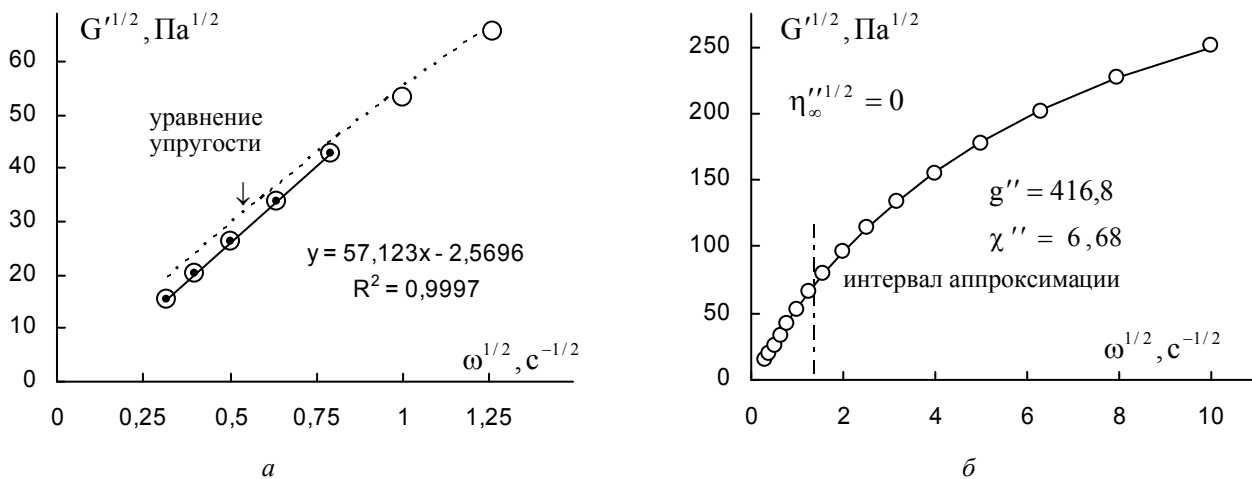


Рис. 5. Зависимость модуля упругости (кружки) расплава полипропилена (340000, 180 °С) в корневых координатах: *a* – в районе низких частот; *b* – при заданном нулевом значении коэффициента $\eta_{\infty}^{''1/2}$, где интервал аппроксимации существенно увеличивается

Fig. 5. The dependence of the storage modulus (circles) of the polypropylene melt (340000, 180 °C): *a* – in the root coordinate and in the region of low frequencies; *b* – at a given null value of coefficient $\eta_{\infty}^{''1/2}$, where the interval of approximation is increased significantly

На этих графиках показан прямолинейный тренд $G'^{1/2} = g''_0 \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}$ при низких

циклических частотах с указанием коэффициента детерминации R^2 .

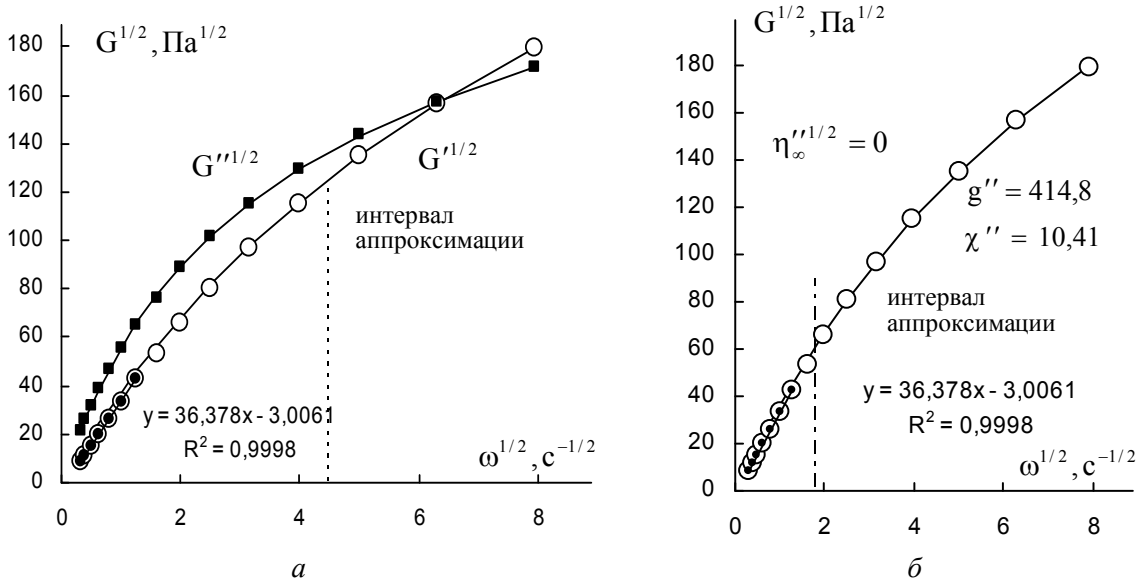


Рис. 6. Зависимость динамических модулей расплава полипропилена (340000, 220 °С) в корневых координатах:

a – модуля вязкости (квадраты) и модуля упругости (кружки); *б* – модуля упругости (кружки) при заданном нулевом значении коэффициента $\eta''^{1/2}$

Fig. 6. The dependence of the dynamic modules of melt-blown polypropylene (340000, 220 °C) in the root coordinate: *a* – loss modulus (squares) and storage modulus (circles); *b* – storage modulus (circles) under null value of coefficient $\eta''^{1/2}$

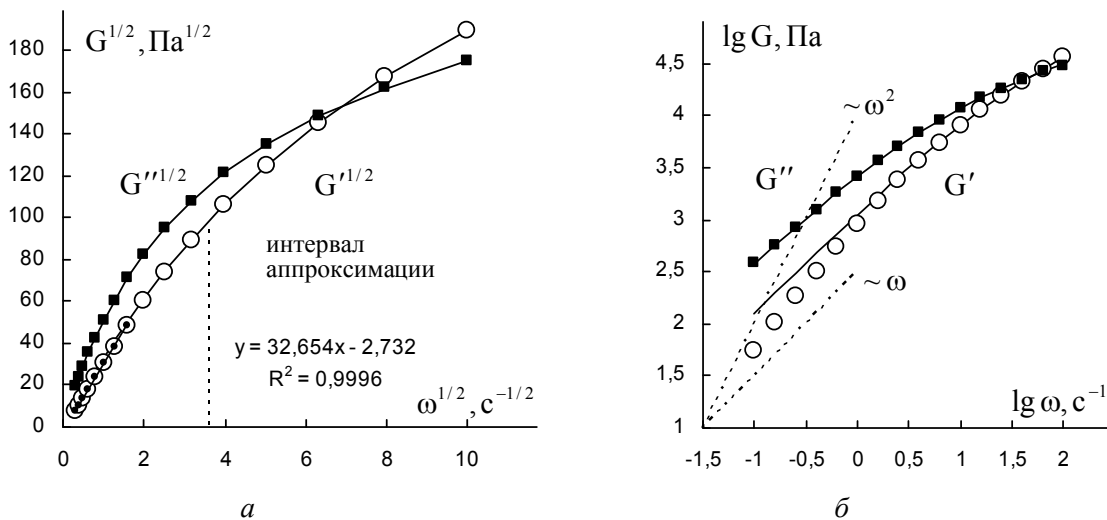


Рис. 7. Зависимость модуля упругости (кружки) и модуля вязкости (квадраты) расплава полипропилена (250000, 180 °С) от циклической частоты сдвиговых колебаний:

a – в корневых координатах; *б* – в двойных логарифмических координатах

Fig. 7. The dependence of the storage modulus (circles) and the loss modulus (squares) polypropylene melt (250000, 180 °C) from the cyclic frequency of shear oscillation: *a* – in the root coordinates; *b* – in double logarithmic coordinates

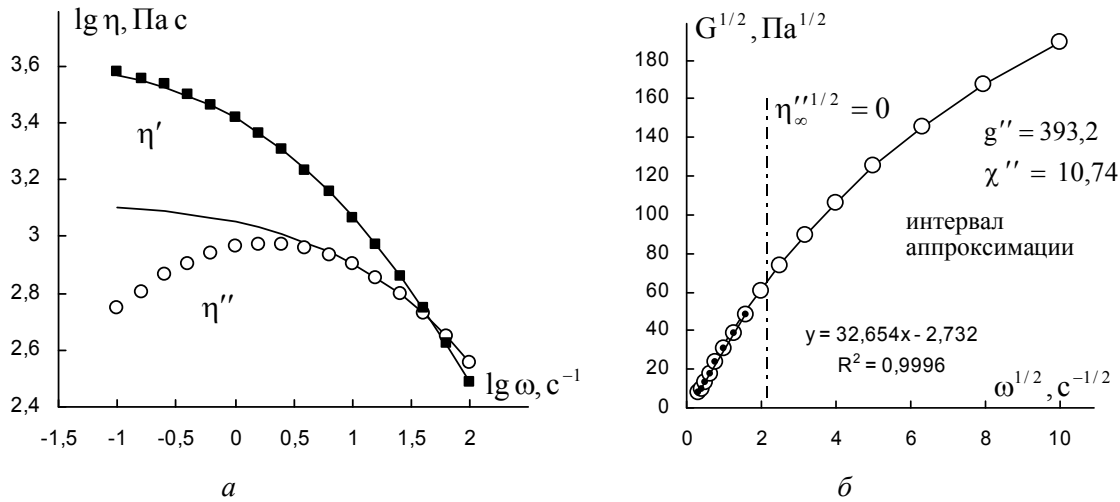


Рис. 8. Динамические характеристики расплава полипропилена (250000, 180 °C):

a – зависимость динамической упругости η'' (кружки) и динамической вязкости η' (квадраты) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах; *b* – зависимость модуля упругости (кружки) при заданном нулевом значении коэффициента $\eta''^{1/2}$ в корневых координатах

Fig. 8. The dynamic characteristics of melt-blown polypropylene (250000, 180 °C):

a – dependence of the dynamic elasticity η'' (circles) and dynamic viscosity η' (squares) from the cyclic frequency of shear oscillations in double logarithmic coordinates; *b* – dependence of the storage modulus (circles) under null value of coefficient $\eta''^{1/2}$

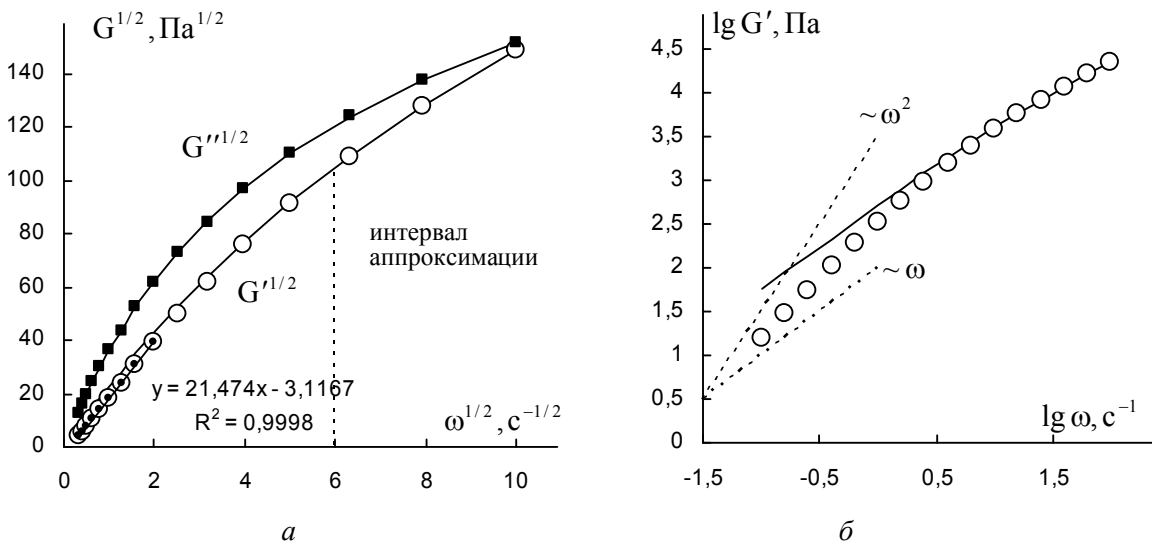


Рис. 9. Динамические характеристики расплава полипропилена (250000, 220 °C):

a – зависимость модуля упругости (кружки) и модуля вязкости (квадраты) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах; *b* – зависимость модуля упругости (кружки) в двойных логарифмических координатах

Fig. 9. The dynamic characteristics of melt-blown polypropylene (250000, 220 °C):

a – dependence of the storage modulus (circles) and the loss modulus (squares) from the cyclic frequencies of shear oscillations in root coordinates; *b* – dependence of the storage modulus (circles) in double logarithmic coordinates

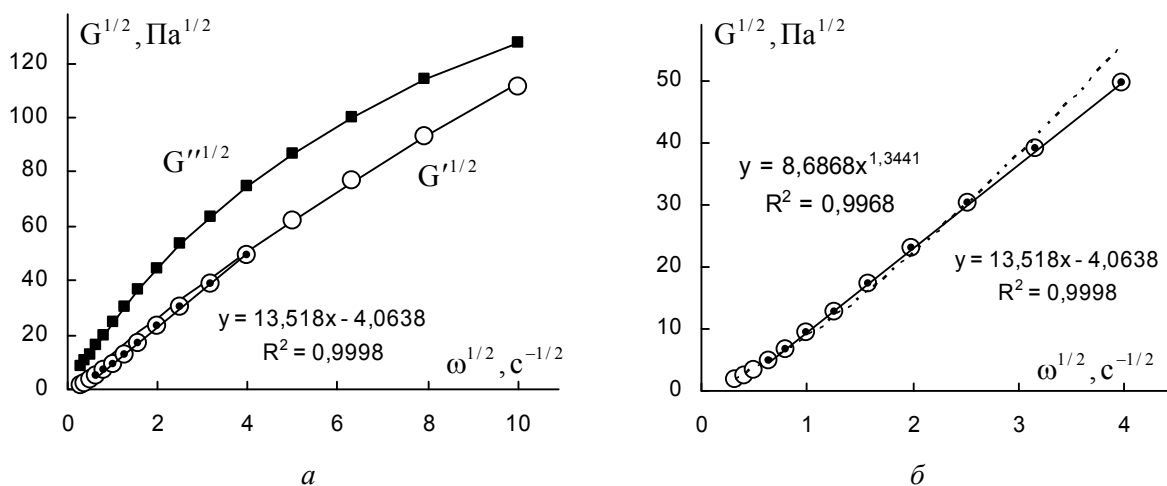


Рис. 10. Зависимость модуля упругости (кружки) и модуля вязкости (квадраты) расплава полипропилена (250000, 260 °C) от циклической частоты сдвиговых колебаний:

a – в корневых координатах; b – в корневых координатах на интервале низких частот

Fig. 10. The dependence of the storage modulus (circles) and the loss modulus (squares) polypropylene melt (250000, 260 °C) from the cyclic frequency of shear oscillation:

a – in the root coordinates; b – in the root coordinates in the interval of low frequencies

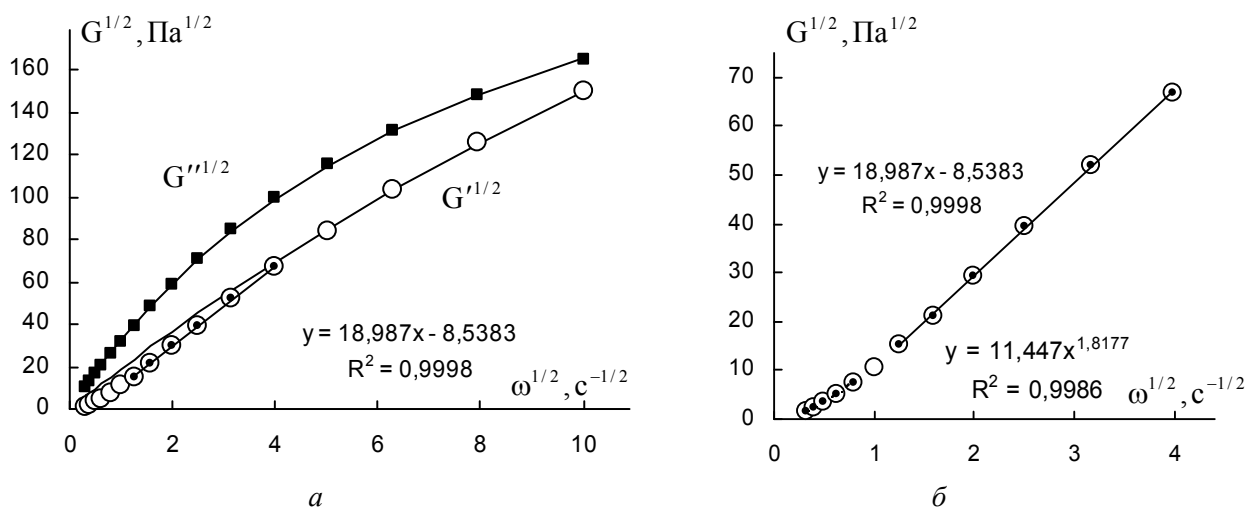


Рис. 11. Зависимость модуля упругости (кружки) и модуля вязкости (квадраты) расплава полипропилена (190000, 180 °C) от циклической частоты сдвиговых колебаний:

a – в корневых координатах; b – в корневых координатах на интервале низких частот

Fig. 11. The dependence of the storage modulus (circles) and the loss modulus (squares) polypropylene melt (190000, 180 °C) from the cyclic frequency of shear oscillation:

a – in the root coordinates; b – in the root coordinates in the interval of low frequencies

В общем, при уменьшении молекулярной массы и увеличении температуры ярче проявляется участок линейной зависимости при низких циклических частотах. Зависимость вида $G' \sim \omega^n$, где n приближается к 2, проявляется только при очень низких частотах в расплаве с низкой молекулярной массой.

Представляет интерес поведение коэффициентов уравнений модуля вязкости (3) и модуля упругости (4) при предельно низких частотах колебаний (при $\omega \rightarrow 0$):

$$G''^{1/2} / \omega^{1/2} = \eta'^{1/2}(0) = \frac{g'}{\chi'} + \eta_\infty'^{1/2}, \quad (7)$$

$$G''^{1/2} / \omega^{1/2} = \eta''^{1/2}(0) = \frac{g''}{\chi''} + \eta_\infty''^{1/2}. \quad (8)$$

Первое слагаемое в этих уравнениях определяет структурную часть вязкости и упругости, второе слагаемое соответствует вязкости или упругости отдельных независимых макромолекул (и много меньше первого) (табл. 2).

Таблица 2. Величина корня предельной структурной вязкости g'/χ' и корня предельной структурной упругости g''/χ'' (при $\omega \rightarrow 0$) расплава полипропилена при различной молекулярной массе при различных абсолютных температурах

Table 2. The value of the root of structural viscosity limit g'/χ' and structural elasticity limit g''/χ'' (at $\omega \rightarrow 0$) of melt-blown polypropylene with different molecular weight at different absolute temperatures

Расплав полипропилена		Структурные части вязкости и упругости в пределе нулевой частоты колебаний	
Молекулярная масса, $\times 10^{-3}$	T, K	g'/χ'	g''/χ''
580	453	300,8	175,5
580	493	228,0	127,2
340	453	110,6	61,9 (62,4)
340	493	69,3	39,3 (39,9)
250	453	64,4	36,6 (36,7)
250	493	41,9	23,0
250	553	27,0	13,4
190	453	36,7	19,4

В скобках показаны значения, полученные при заданном нулевом значении $\eta_\infty'^{1/2}$

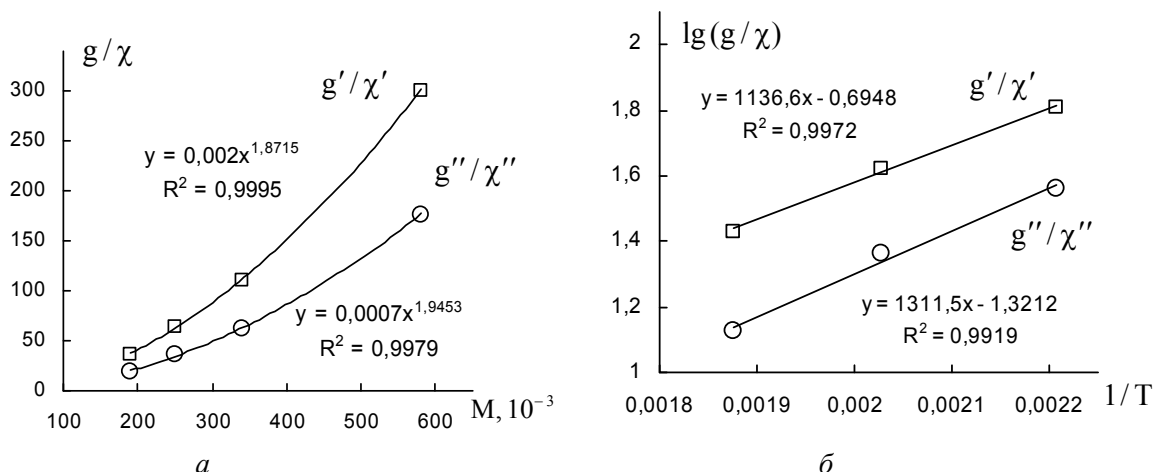


Рис. 12. Зависимость структурной вязкости (квадраты) и структурной упругости (кружки) расплава полипропилена при $\omega \rightarrow 0$:

a – от молекулярной массы при температуре 453 K; б – от обратной абсолютной температуры T для полимера с молекулярной массой 250000

Fig. 12. The dependence of structural viscosity (squares) and structural elasticity (circles) of polypropylene melt with $\omega \rightarrow 0$: a – from the molecular weight at a temperature of 453 K, b – from the inverse value of the absolute temperature T for a polymer with a molecular weight of 250000

Используя уравнение, подобное уравнению Аррениуса, для структурных частей вязкости и упругости $(g/\chi)^2 = A e^{\frac{E_A}{RT}}$, легко оценить энергию активации E_A (Дж / моль): 50225 для структурной вязкости и 43527 для структурной упругости.

При достаточно низких значениях циклической частоты ω вторым слагаемым в уравнениях (3) и (4) можно пренебречь. В таком случае получим приближенные уравнения (9) и

(10) для динамических модулей осциллирующего течения упруго-вязких систем, которые позволяют построить обобщенные кривые вязкости и упругости в приведенных координатах (рис. 13).

$$(G''^{1/2} / g') \approx \frac{1}{1 + \chi' / \omega^{1/2}}, \quad (9)$$

$$(G'^{1/2} / g'') \approx \frac{1}{1 + \chi'' / \omega^{1/2}}. \quad (10)$$

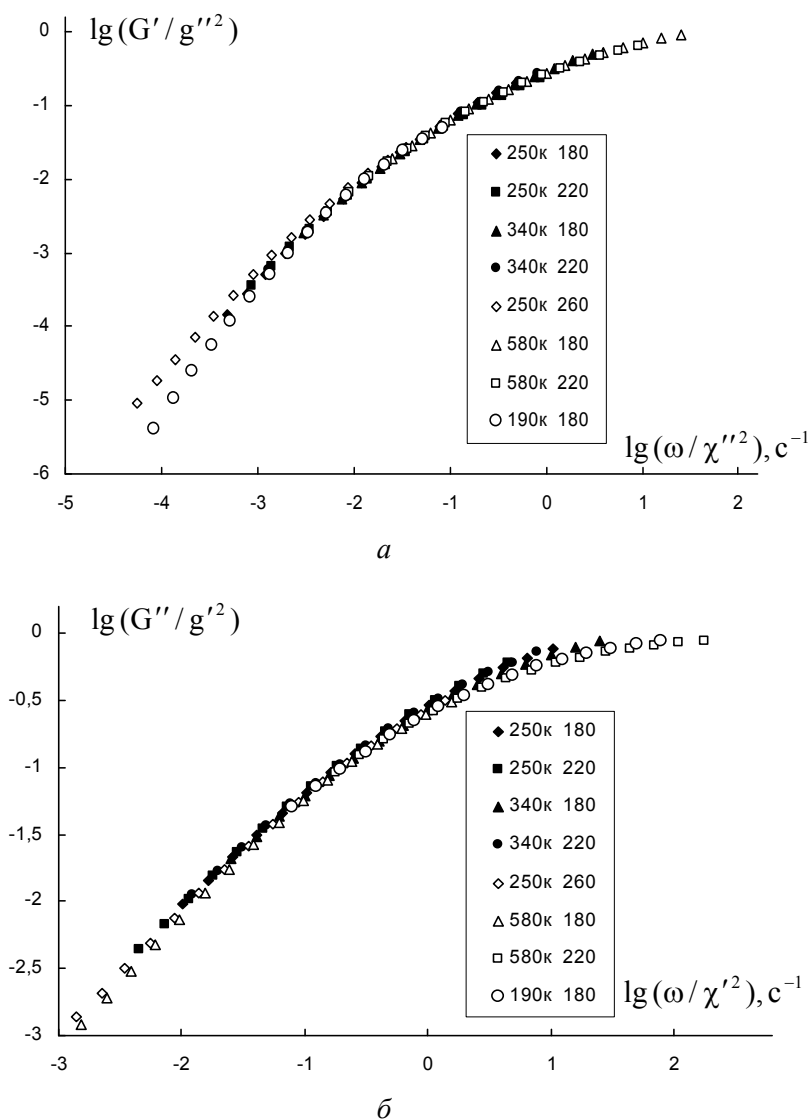


Рис. 13. Обобщенные кривые в приведенных координатах образцов расплава полипропилена различной молекулярной массы при разных температурах с использованием табл. 1:

a – для модуля упругости; b – для модуля вязкости

Fig. 13. Master curves in reduced coordinates of samples of melt-blown polypropylene with different molecular weight at different temperatures using the table. 1: a – for storage modulus, b – for loss modulus

Приближенные уравнения имеют одинаковую математическую форму, что и позволяет совместить экспериментальные точки на одной кривой в приведенных координатах ($\log x$, $\log y$): $y^{1/2} = \frac{1}{1+1/x^{1/2}}$. Разброс точек на нижнем участке кривой (рис. 13) связан с изменением формы кривых модулей вязкости и упругости при низких частотах.

Следует отметить, что значения коэффициента компактности χ' в уравнении модуля вязкости увеличиваются с ростом температуры и с уменьшением молекулярной массы. В рамках структурной реологической модели это объясняется увеличением вероятности спонтанного разрыва зацеплений между макромолекулами. Аналогичное поведение наблюдается для коэффициента χ'' в уравнении модуля упругости.

Список литературы / References

1. Кирсанов Е. А., Матвеев 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. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А. Вязкость и структура дисперсных систем // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2011. Т. 52, № 4. С. 243–276. [Matveenko V.N., Kirsanov E.A. The viscosity and structure of dispersed systems. *Moscow University Bulletin. Ser. 2: Chemistry*, 2011, **66** (4), 199–228].
3. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XVIII. Нормальные напряжения // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 3. С. 69–77. [Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. Non-Newtonian flow of structured systems. XVIII. Normal stress. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst and their Appl.*, 2016, **16** (3), 69–77 (in Russ.)].
4. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XV. Сдвиговые колебания // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 2. С. 63–72. [Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. Non-Newtonian flow of structured systems. XV. Shear vibrations. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst and their Appl.*, 2015, **15** (2), 63–72 (in Russ.)].
5. Scribner E. Selection of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers for Rotational Molding. *A Dissertation the Degree of Doctor of Philosophy*. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Va, 2004. 382 p.

Поступила в редакцию 15.05.2017 г.
Received 15 May 2017