

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XVI. КРИВЫЕ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ**

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,
ул. Зеленая, д. 30, 140411 Коломна, Московская область, Россия
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Обобщенная модель течения использована для описания кривых вязкости и кривых течения расплавов полимеров, а именно, полиэтилен низкой плотности, полистирол с широким молекулярно-массовым распределением, поликарбонат, полипропилен. Эта модель является структурной реологической моделью, которая является альтернативной по отношению к известным моделям теоретической реологии. Структурная модель предсказывает температурную зависимость трех коэффициентов обобщенного уравнения течения: $\eta_c \sim \exp(B/RT)$, $\chi \sim \exp(-D/RT)$, $\tau_c = \text{const}$. Рассмотрены различные режимы течения, а именно, ньютоновское течение, псевдопластичное течение, явление срыва течения. Наличие больших переходных участков между режимами течения затрудняет интерпретацию кривых вязкости. Реологические кривые необходимо рассматривать в трех различных видах координат для лучшего анализа характера течения: $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$, $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$, $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$.

Ключевые слова: *расплавы полимеров, структурная реологическая модель, режимы течения, температурная зависимость коэффициентов.*

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.1.105

Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XVI. VISCOSITY CURVES OF POLYMER MELTS**

Moscow State Region Socio-Humanitarian Institute
30 Zelenaya St., Kolomna, Moscow Region, 140411, Russia
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Generalized flow model is used to describe viscosity curves and flow curves of polymer melts, namely, low density polyethylene, polystyrene with broad molecular weight distribution, polycarbonate, and polypropylene. This model is a structural rheological model, which is the alternative with respect to the known models of theoretical rheology. Structural model predicts the temperature dependence of the three coefficients of the generalized flow equation: $\eta_c \sim \exp(B/RT)$, $\chi \sim \exp(-D/RT)$, $\tau_c = \text{const}$. Different flow regimes (namely, Newtonian flow, pseudoplastic flow and spurt of flow) are considered. The presence of large transition intervals between flow regimes makes it difficult for the interpretation of the viscosity curve. Rheological curves must be regarded in three different types of coordinates for a better analysis of the flow: $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$, $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$, $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$.

Key words: *polymer melts, structural rheological model, flow regimes, the temperature dependence of the coefficients.*

Введение

Стационарное течение расплавов полимеров описывается кривыми течения (зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига) или кривыми вязкости (зависимость вязкости от скорости сдвига), полученными при различных температурах. Обычно используют степенные законы, представленные прямыми в двойных логарифмических координатах. Поскольку такая прямолинейная зависимость не распространяется на всю область измерений, то предложено [1] множество эмпирических и полумпирических уравнений с большим числом подгоночных коэффициентов, описывающих кривые течения с достаточно хорошей точностью на всем изученном интервале скоростей сдвига. Основным недостатком таких реологических уравнений является то, что не определен физический смысл коэффициентов уравнения, в особенности показателя степени.

Также существуют различные теории [2, 3], основанные на механике сплошных сред и использующие механические модели пружины и демпфера. Реологические уравнения, полученные с помощью этих моделей, включают в себя времена релаксации (запаздывания) λ , представленные как отношение вязких и упругих констант. Преимуществом этих моделей является то, что они в принципе единообразно описывают весь интервал скоростей сдвига. Кроме того, модель может охватывать как стационарное сдвиговое течение, так и сдвиговые колебания. Недостатком этих моделей является большое число коэффициентов, которые в сущности являются подгоночными.

Ранее уже рассматривалось [4] применение структурной реологической модели к течению некоторых расплавов полимеров. Однако существенное различие между известными реологическими моделями и предложенной нами моделью [5] требует дополнительных доказательств адекватности структурной модели экспериментальным данным, по крайней мере в отношении расплавов полимеров. Прежде всего, необходимо показать, что все три коэффициента реологического уравнения, описывающего сдвиговое разжижение (псевдопластичное течение), имеют ясный физический смысл и связаны с физико-химическими и структурными характеристиками полимеров. Кроме того, следует

обосновать выделение отдельных участков с различными режимами течения, которые связаны с характером изменения структуры образца полимера.

Суть структурного подхода состоит в том, что изменения в характере явления (в данном случае стационарного сдвигового течения) объясняются изменением структуры системы. Под структурой понимается определенное расположение в пространстве отдельных или связанных между собой частиц (твердых частиц, капель, мицелл или макромолекул). Структура характеризуется распределением по размерам агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул), формой частиц или агрегатов, внутренним строением агрегатов и ориентацией в пространстве. Интегральной характеристикой структурированных дисперсных и полимерных систем являются количество агрегированных частиц (или количество зацеплений между макромолекулами), средний размер агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул), степень рыхлости или компактности агрегатов (или ассоциатов макромолекул). Также интегральной характеристикой такой системы является суммарная вязкость системы при полном разрушении агрегатов (разрыве всех зацеплений). Принципиальной особенностью структурной реологической модели является наличие разных режимов течения на большом диапазоне скоростей сдвига. Ньютоновский режим соответствует постоянной структуре, где процессы разрушения и восстановления агрегатов не приводят к уменьшению среднего размера агрегатов и среднего количества агрегированных частиц.

Сдвиговое разжижение соответствует постепенному разрушению агрегатов (или разрыву зацеплений макромолекул) по мере увеличения скорости сдвига. Сдвиговое затвердевание соответствует увеличению размеров агрегатов и количества агрегированных частиц (или количества зацеплений между макромолекулами). Срыв течения соответствует резкому уменьшению вязкости за счет появления отдельных доменов внутри образца с резким уменьшением количества агрегированных частиц (количества зацеплений макромолекул). Явление срыва происходит при постоянном или уменьшающемся напряжении сдвига по мере увеличения скорости сдвига.

Дополнительная сложность при интерпретации кривых течения обусловлена наличием переходных участков между перечисленными режимами течения, причем переходные участки могут располагаться на больших интервалах скоростей сдвига.

В работе показана возможность применения обобщенной модели течения к расплавам полимеров, приведены примеры сосуществования различных режимов течения на большом интервале скоростей сдвига, показаны способы построения обобщенной кривой течения в приведенных координатах и получения температурно-временной суперпозиции. Особое внимание направлено на определение зависимости коэффициентов реологического уравнения от температуры и структурные причины этой зависимости.

1. Зависимость коэффициентов обобщенного уравнения течения от температуры

Реологическое уравнение выражает реальный механизм течения, если уравнение вытекает из микрореологической модели; при этом поведение его коэффициентов закономерно связано с изменениями физико-химических и структурных характеристик вещества и описывается независимыми уравнениями. Для расплавов полимеров важнейшей характеристикой является температурная зависимость реологических параметров.

Экспериментальные данные для течения расплава полимера низкой плотности взяты из работы [6], fig. 4.4. и представлены на рис. 1, а.

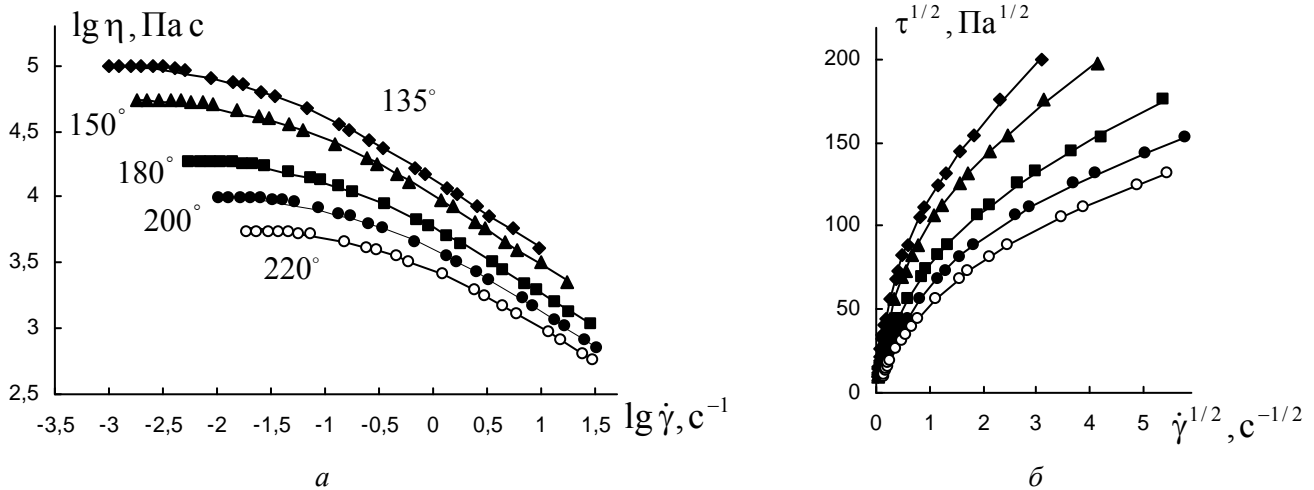


Рис. 1. Кривые течения расплава полиэтилена низкой плотности, представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Экспериментальные данные взяты из работы [6]. Штриховые линии построены с помощью обобщенного уравнения течения с коэффициентами из табл. 1; сплошные линии – с помощью обобщенного уравнения течения с коэффициентами из табл. 2. Линии практически совпадают

Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения представлены на рис. 1 и в табл. 1. Значение минимальной суммы квадратов разностей $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ приведено в табл. 1.

Колебания величины коэффициента $\tau_c^{1/2}$ скорее всего связаны с особенностями численного расчета; их трудно представить как результат реальных изменений в расплаве полимера. Более того, как показано в структурной модели, коэффи-

циент агрегации τ_c пропорционален силе сцепления между контактирующими частицами или макромолекулами в участках зацепления. Сила сцепления вряд ли будет периодически изменяться при увеличении температуры. Поэтому, выбирая среднее постоянное значение коэффициента $\tau_c^{1/2}$, рассчитаем скорректированные значения других коэффициентов реологического уравнения. Естественно, что величина СКР во втором случае немного увеличивается.

Таблица 1. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [6] для расплава полиэтилена низкой плотности

| Температура, °С | 135 | 150 | 180 | 200 | 220 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2} | 118,7 | 121,9 | 114,0 | 117,2 | 104,3 |
| $\eta_c^{1/2}$, (Па с) ^{1/2} | 30,7 | 22,0 | 14,3 | 9,76 | 8,91 |
| χ , с ^{-1/2} | 0,380 | 0,529 | 0,834 | 1,19 | 1,40 |
| $\eta^{1/2}(0)$, (Па с) ^{1/2} | 343,1 | 252,4 | 151,0 | 108,7 | 83,3 |
| СКР | 13,5 | 17,8 | 6,64 | 6,35 | 0,462 |

Таблица 2. Уточнение результатов аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [6] для расплава полиэтилена низкой плотности

| Температура, °С | 135 | 150 | 180 | 200 | 220 |
|---|-------|-------|-------|-------|------|
| $\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2} | 116 | 116 | 116 | 116 | 116 |
| $\eta_c^{1/2}$, (Па с) ^{1/2} | 32,6 | 23,3 | 13,9 | 9,92 | 7,55 |
| χ , с ^{-1/2} | 0,367 | 0,490 | 0,855 | 1,17 | 1,59 |
| $\eta^{1/2}(0)$, (Па с) ^{1/2} | 348,0 | 260,1 | 149,7 | 109,1 | 80,4 |
| СКР | 14,6 | 22,7 | 6,97 | 6,42 | 3,11 |

Кривые течения, построенные с использованием коэффициентов из этих таблиц, на графике практически совпадают. Поэтому будем в дальнейшем использовать данные из табл. 2.

Коэффициент компактности χ в структурной реологической модели определяется уравнением $\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1$, где \tilde{k}_0 – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, \tilde{k}_1 – константа скорости раз-

рушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил. При увеличении температуры величина \tilde{k}_0 должна увеличиваться, поскольку вероятность спонтанного разрыва зацеплений между макромолекулами должна возрастать при увеличении температуры. Поэтому становится понятным увеличение коэффициента χ с ростом температуры (рис. 2, а), которое происходит по закону экспоненты.

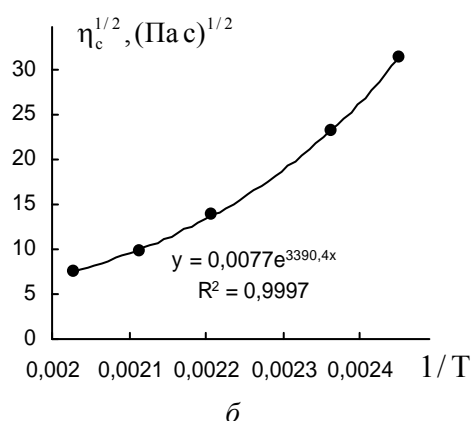
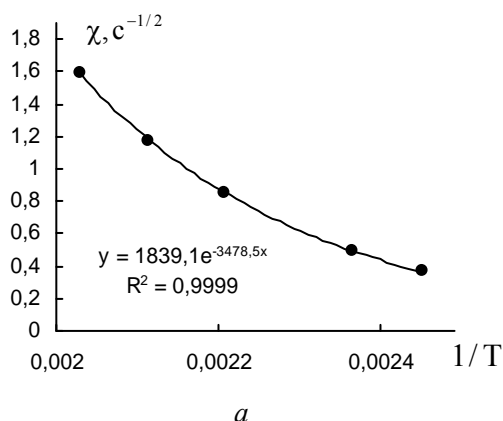


Рис. 2. Зависимость коэффициентов реологического уравнения от обратной абсолютной температуры:

а – коэффициент компактности χ , б – коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$

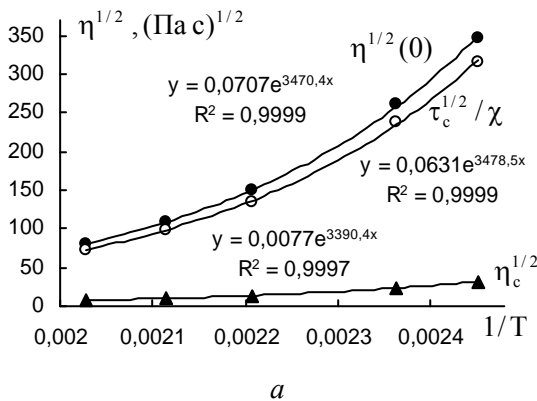
Уравнения трендов приведены на графиках, $x = 1/T$

Рассмотрим температурную зависимость вязкости расплава полимера. В рамках структурной реологической модели [5] вязкость разделена на две части в соответствии с обобщенным уравнением течения:

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

Коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ описывает течение системы с полностью разрушенными агрегатами частиц или системы, где отсутствуют ассоциаты макромолекул. Его зависимость от температуры показана на рис. 2, б. Первое слагаемое соответствует структурной части вязкости, обусловленной зацеплениями макромолекул.

Вязкость системы «без зацеплений» мала и сопоставима с вязкостью обычных низкомолекулярных жидкостей. Она с достаточной точностью описывается экспоненциальной зависимостью вида $\eta^{1/2} \approx A \exp(B/RT)$, в соответствии с известным законом Аррениуса.



Структурная часть вязкости при нулевой скорости сдвига соответствует величине $\tau_c^{1/2} / \chi$. Ее температурная зависимость определяется экспоненциальной зависимостью χ от температуры.

Суммарная вязкость системы при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ представлена коэффициентом $\eta^{1/2}(0)$, который описывается уравнением:

$$\eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2} \quad (2)$$

Температурные зависимости указанных значений вязкости приведены на рис. 3, а. Нужно отметить два обстоятельства: экспоненциальная температурная зависимость коэффициента $\eta(0)$ практически полностью определяется температурной зависимостью коэффициента $(1/\chi)$; «нулевая» вязкость $\eta(0)$ имеет более высокое значение, чем измеренное значение ньютоновской вязкости η_N на плато при низких скоростях сдвига.

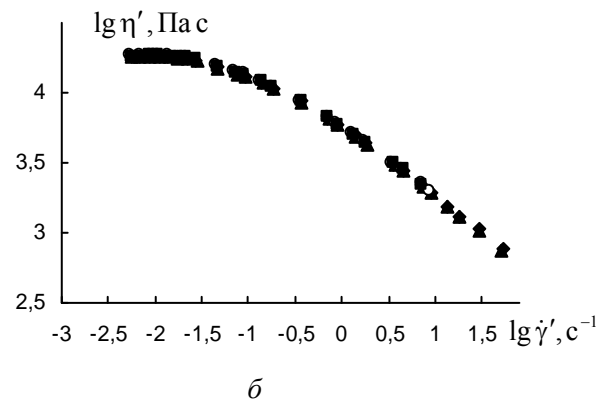


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости (а) и кривая температурно-временной суперпозиции при температуре приведения 180 °С (б)

2. Обобщенная кривая течения и температурно-временная суперпозиция

В рамках обобщенной модели течения был предложен [4] способ построения обобщенной кривой течения (*master curve*) в приведенных координатах. Если допустить, что $\eta_\infty^{1/2} / \eta^{1/2}(0) \ll 1$, то обобщенное уравнение течения принимает вид

$$\left[\frac{\eta}{\eta(0)} \right]^{-1/2} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}} \quad (3)$$

Это приближенное уравнение (3) можно считать справедливым в области низких скоростей сдвига при достаточно малом соотношении $\eta_\infty / \eta(0)$. Учитывая, что $\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi}$, можно также получить

$$\chi = \frac{\tau_c^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} \approx \frac{\tau_c^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)}$$

Отсюда

$$\left(\frac{\eta}{\eta(0)}\right)^{1/2} \approx \frac{1}{1 + \frac{\eta^{1/2}(0)}{\tau_c^{1/2}} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (4)$$

Таким образом, величины $\eta/\eta(0)$ и $\eta(0)\dot{\gamma}$ также являются приведенными координатами, при использовании которых на одной обобщенной кривой совмещаются разные экспериментальные результаты, но при условии, что величина $\tau_c^{1/2}$ одинакова для различных образцов неньютоновской системы. Температурно-временная суперпозиция к определенной температуре приведения $T_{пр}$ проводится с помощью факторов сдвига по температуре: $b_T = \eta_T^{1/2}(0)/\eta^{1/2}(0)$, $a_T = \chi_T/\chi$. Тогда

$$\frac{\eta^{1/2} b_T}{\eta_T^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + a_T \dot{\gamma}^{1/2}/\chi_T}. \quad (5)$$

Значения «вязкости» $\eta' = \eta b_T^2$ и «скорости сдвига» $\dot{\gamma}' = \dot{\gamma} a_T^2$, полученные для любой температуры образца, будут находиться на теоретической кривой вязкости, которая получена для температуры приведения $T_{пр}$. (рис. 3, б). Геометрически эта операция сводится к смещению кривых вязкости на величину $\lg(a_T^2)$ и $\lg(b_T^2)$ на графике $\lg \dot{\gamma} - \lg \eta$.

Температурно-временная суперпозиция для полиэтилена низкой плотности получена с помощью коэффициентов, представленных в табл. 2. Две обобщенные кривые вязкости, построенные для разных приведенных координат, показаны на рис. 4.

3. Режимы течения

Если «ньютоновское плато» при низких скоростях слабо выражено, то легко проводить аппроксимацию по всем экспериментальным точкам. Например, реологическое поведение [7] расплава полистирола при 180 °С с широким молекулярно-массовым распределением ($M_w = 2,61 \times 10^5$; $M_w/M_n = 2,5$) показано на рис. 5, а, б.

Сдвиговое разжижение здесь представлено на всем интервале измерений (примерно четыре порядка величины скорости сдвига), на этом интервале гидродинамические разрывающие силы, пропорциональные скорости сдвига, достаточно велики для разрыва зацеплений в ассоциатах макромолекул. Для этого режима псевдопластичного течения справедливо обобщенное уравнение течения (1).

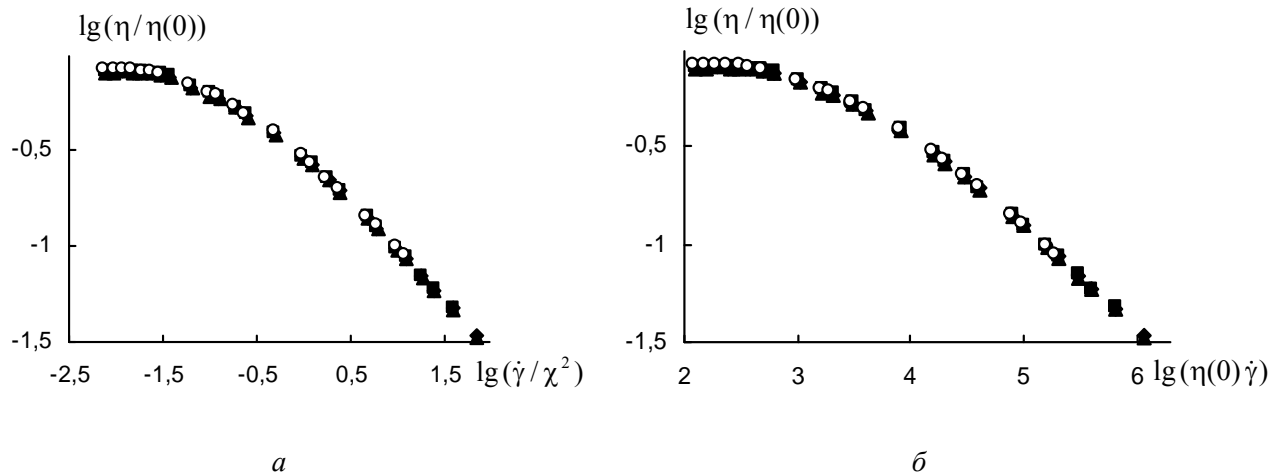


Рис. 4. Обобщенная кривая течения в приведенных координатах:

$$a - \eta/\eta(0) - \dot{\gamma}/\chi^2, \quad б - \eta/\eta(0) - \eta(0)\dot{\gamma}$$

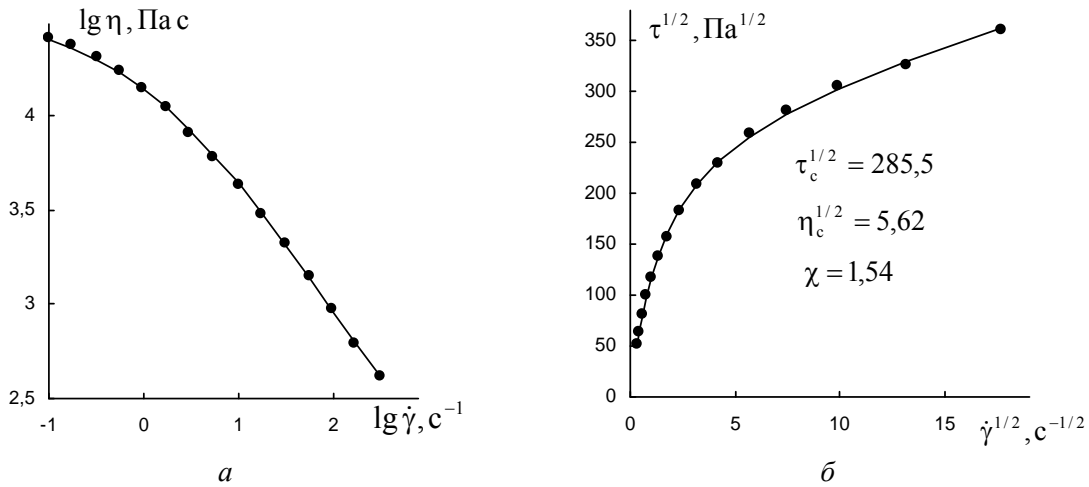


Рис. 5. Кривые течения расплава полистирола с широким ММР: представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Указаны коэффициенты обобщенного уравнения течения (в системе СИ). Экспериментальные данные из [7]

Рассмотрим случай, когда между режимом ньютоновского течения и режимом псевдо-

пластичного течения имеется большой участок постепенного перехода (рис. 6).

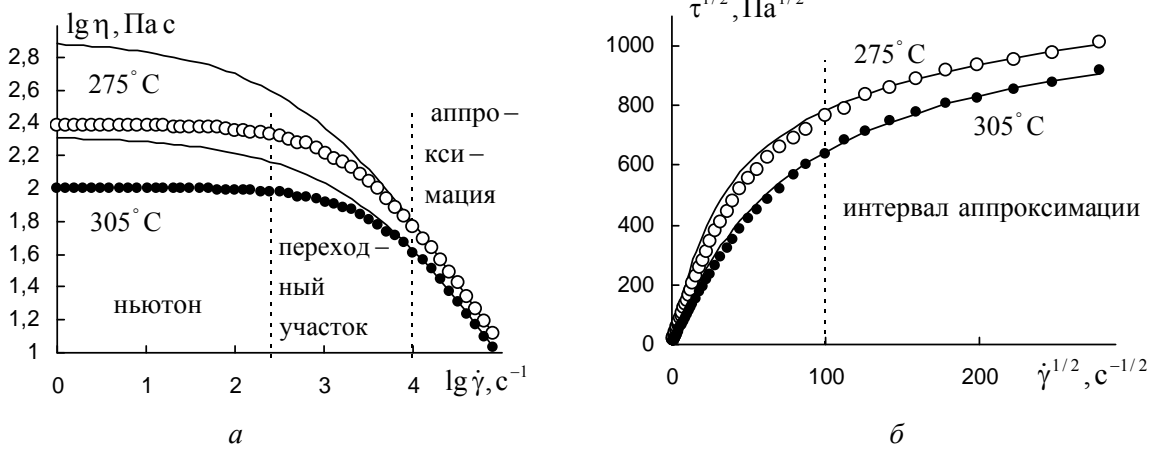


Рис. 6. Кривые течения расплава поликарбоната (LEXANSP1010): представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Коэффициенты обобщенного уравнения течения представлены в табл. 3. Экспериментальные данные из работы [8]

В другом случае псевдопластичное течение начинается с низкой скорости сдвига 1 с⁻¹ и занимает интервал скоростей сдвига более четырех порядков величины (рис. 7, а). При скоростях более 22000 с⁻¹ начинается переход к явлению срыва течения (рис 7, б). Он практически незаметен на графике в двойных логарифмических координатах, где довольно большой участок высоких

скоростей можно приближенно описать степенным уравнением.

Поэтому для анализа характера течения необходимо рассматривать реологические кривые в трех различных координатных осях: двойные логарифмические $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$; $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ и корневые координаты $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$.

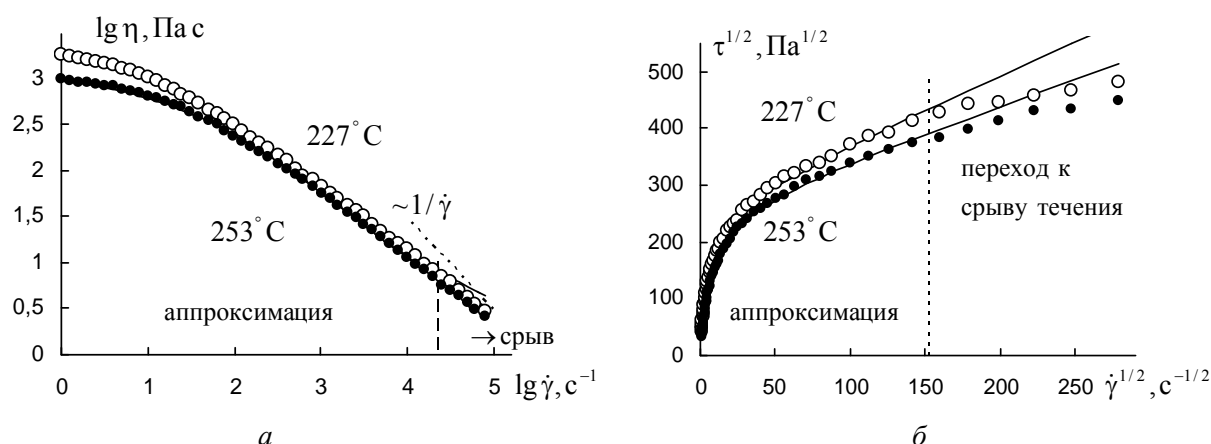


Рис. 7. Кривые течения расплава полипропилена (REXFLEX), представленные в двойных логарифмических координатах (а), в корневых координатах (б). Коэффициенты обобщенного уравнения течения представлены в табл. 3. Экспериментальные данные из работы [8]

Таблица 3. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для расплавов поликарбоната и полипропилена

| Система | Поликарбонат | | Полипропилен | |
|---|--------------|--------|--------------|-------|
| Температура, °C | 275 | 305 | 227 | 253 |
| $\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2} | 1017,2 | 1152,9 | 263,1 | 263,9 |
| $\eta_c^{1/2}$, (Па с) ^{1/2} | 0,378 | 0,047 | 1,18 | 0,921 |
| χ , с ^{-1/2} | 36,5 | 80,2 | 5,60 | 7,82 |
| $\eta^{1/2}(0)$, (Па с) ^{1/2} | 28,3 | 14,4 | 48,2 | 34,7 |
| СКР | 138,5 | 504,4 | 842,6 | 285,6 |

Легко видеть, что коэффициент агрегации τ_c практически не изменяется, коэффициент вязкости η_c уменьшается, а коэффициент компактности χ увеличивается с ростом температуры в соответствии с выводами структурной реологической модели.

Заключение

В этой и предыдущих работах [4, 9] мы рассмотрели стационарное сдвиговое течение расплавов различных полимеров с точки зрения структурной реологической модели. Такой подход является альтернативным традиционным моделям теоретической реологии, которые опираются на механику сплошных сред. При достаточно точных измерениях и правильном выборе интервала аппроксимации данных обобщенным уравнением течения

можно уверенно говорить об экспоненциальной зависимости коэффициентов χ и η_c от абсолютной температуры T и о крайне малой зависимости коэффициента τ_c от температуры. Подобные закономерности, в общем, соответствует выводам обобщенной модели течения.

Список литературы / References

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с. [Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Rheology of polymers. M.: Chemistry, 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. Chem-Tec Publishing, Toronto, Canada, 2005].

3. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии : пер. с англ. / под ред. В. Г. Куличихина. М. : КолосС, 2003. 312 с. [Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry. Gebrueder HA-АКЕ GmbH, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1994].
4. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XI. Расплавы полимеров // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 3. С. 5–14. [Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. Non-Newtonian flow of structured systems. IX. Polymer melts. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst and their Appl.*, 2014, **14** (3), 5–14 (in Russian)].
5. Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с. [Kirsanov E.A. Current disperse and liquid crystal systems. Ed. by N.V. Usol'tseva. Ivanovo : Ivanovo State University, 2006, 232 p. (in Russian)].
6. Daniela Hertel. Flow of polyethylene melts within and into rectangular ducts investigated by laser-Doppler velocimetry. Erlangen. Thesis, 2008.
7. Hieber C.A., Chiang H.H. Some correlations involving the shear viscosity of polystyrene melts. *Rheol. Acta*, 1989, **28**, 451–457.
8. Panchal R.R., Kazmer D. Characterization of polymer flows in very thin gaps. *Proceed. International Manufacturing Sci. & Engineering Conf. (MSEC)*. Atlanta, GA, 2007, 1–11.
9. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XII. Упругость расплавов полимеров // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 3. С. 15–23. [Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. Non-Newtonian flow of structured systems. XII. The elasticity of polymer melts. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14** (3), 15–23. (in Russian)].

Поступила в редакцию 27.04.2015 г.
Received 27 April, 2015