

УДК 541. 182. 022: 532. 135

*Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин*

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.  
XXVII. ВЯЗКОСТЬ И УПРУГОСТЬ РАСТВОРА ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА**

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

*С помощью структурной реологической модели описаны реологические свойства стандартного эталонного материала SRM 2490, неньютоновской жидкости, состоящей из полиизобутилена, растворенного в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане. Вязкость  $\eta$  и первая разность нормальных напряжений  $N_1$ , вязкоупругие модули накопления  $G'$  и потерь  $G''$  описаны уравнениями структурной реологической модели. Эти уравнения различны на участке низких скоростей сдвига (низких циклических частот) и на участке высоких скоростей сдвига (высоких частот), что связано с различным состоянием структуры текущей среды. Нами установлена температурная зависимость коэффициентов реологических уравнений и связь между структурной частью вязкости и структурной частью упругости.*

**Ключевые слова:** полимерный раствор, изобутилен, структурная реологическая модель, стационарное сдвиговое течение, динамические измерения.

**DOI:** 10.18083/LCAppl.2018.4.66

*Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin*

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.  
XXVII. VISCOSITY AND ELASTICITY OF POLYISOBUTYLENE SOLUTION**

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

*Rheological properties of Standard Reference Material® (SRM) 2490, which is a non-Newtonian fluid consisting of polyisobutylene dissolved in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane, are described by a structural rheological model. The viscosity  $\eta$  and the first normal stress difference  $N_1$ , as well as the viscoelastic storage modulus  $G'$  and the loss modulus  $G''$  were described by the equations of the structural rheological model. These equations are different in the region of low shear rates (low cyclic frequencies) and in the region of high shear rates (high cyclic frequencies), which is due to the different state of the fluid structure. The temperature dependence of the coefficients of rheological equations and the relationship between the structural part of viscosity and the structural part of elasticity have been established.*

**Key words:** polymer solution, isobutylene, structural rheological model, steady shear flow, dynamic measurements.

**1. Реологические характеристики раствора полиизобутилена в органическом растворителе 2,6,10,14-тетраметилпентадекан. Стационарное сдвиговое течение**

Подробные реологические исследования были выполнены [1] для сертификации стандартного вещества, обладающего неньютоновскими свойствами, а именно, полимерного раствора с массовой долей 0,114 полиизобутилена в органическом растворителе 2,6,10,14-тетраметилпентадекан. Стандартный полимерный раствор маркируется как SRM 2490. Полиизобутилен имеет значения молекулярной массы  $M_w = 1000000$  и  $M_n = 600000$ . Таблицы экспериментальных данных, приведенные в [1], используются для проверки выводов структурной реологической модели [2].

Измерения сдвиговой вязкости  $\eta$  и первой разности нормальных напряжений  $N_1$  при стационарном течении проведены с помощью реометра с контролируемой скоростью сдвига в геометрии конус-плоскость. Экспериментальные результаты

[1] и реологические кривые, полученные с помощью структурной реологической модели, показаны на графиках (рис. 1–4).

Для описания «вязкого» поведения будем использовать обобщенное уравнение течения (ОУТ), первое слагаемое которого соответствует структурной части вязкости, связанной с обтеканием агрегатов частиц (ассоциатов макромолекул), а второе – вязкости, обусловленной движением независимых частиц (макромолекул):

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

Коэффициенты реологического уравнения, а именно, обобщенного уравнения течения (ОУТ), показаны в табл. 1. Предельное «ньютоновское» течение имеет вязкость  $\eta_N$ , значение которой меньше рассчитанной величины  $\eta(0)$  в пределе  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ . Отношение этих величин практически не зависит от температуры:  $\eta_N / \eta(0) \approx 0,68$ .

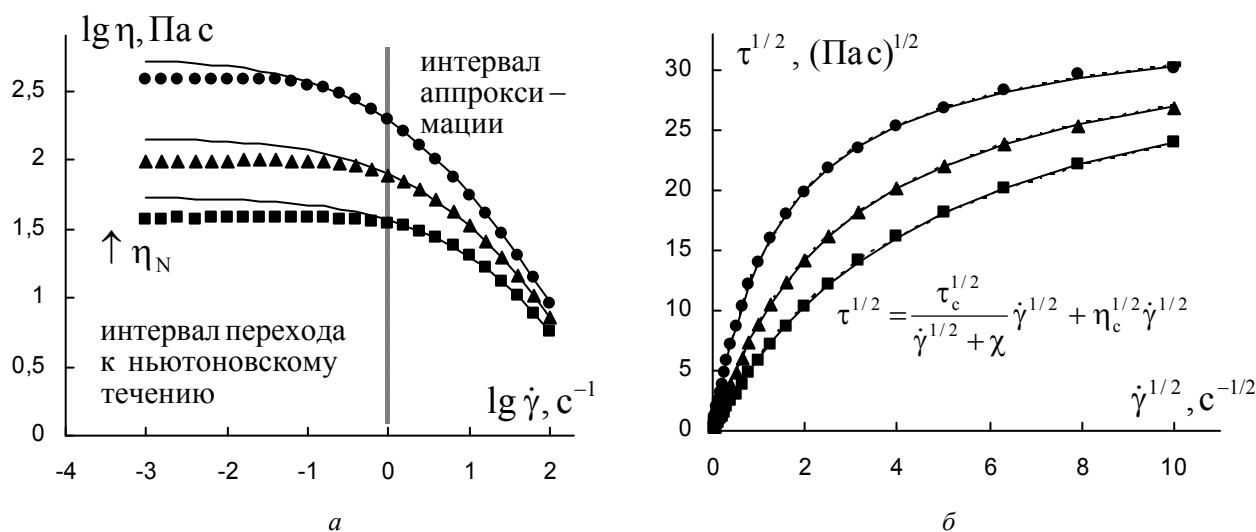


Рис. 1. Реологические характеристики при стационарном сдвиговом течении раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане (SRM 2490) при температурах 0° (точка), 25° (треугольник) и 50 °С (квадрат): а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах, б – кривая течения в корневых координатах.

Экспериментальные данные из работы [1]

Fig. 1. Rheological characteristics of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490) at the steady-state shear flow and at the temperatures of 0 °C (dot), 25 °C (triangle) and 50 °C (square): а – viscosity curves in double logarithmic coordinates, б – flow curves in root coordinates.

The experimental data are taken from [1]

Аппроксимация экспериментальных данных проводилась в процессоре *Excel* методом нелинейной регрессии с минимизацией суммы квадратов разностей экспериментального и расчетного значений корней напряжения сдвига

$$СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2.$$

Для аппроксимации нами выбрана область высоких скоростей сдвига, где наблюдается выраженное сдвиговое разжижение и осуществляется наилучшая подгонка значений коэффициентов реологического уравнения.

В обобщенном уравнении течения величина  $\tau_c^{1/2}/\chi$  соответствует структурной части вязкости,

стандартное отклонение определяется по формуле

$$S_{n-2} = \sqrt{\sum (\tau_i^{1/2} - \tau_{i расч}^{1/2})^2 / (n - 2)}.$$

Нужно отметить, что значение коэффициента  $\eta_c^{1/2}$  при аппроксимации становится отрицательным, но близким к нулю. Поэтому нами выбрано нулевое значение предельного коэффициента вязкости Кэссона  $\eta_c^{1/2}$ , что соответствует условию  $\eta(\dot{\gamma}) \gg \eta_c$ . Кроме того, близкие значения  $\tau_c^{1/2}$  и отсутствие регулярного изменения этих значений с температурой позволяют предположить отсутствие температурной зависимости  $\tau_c^{1/2}$  для данного полимерного раствора.

Таблица 1. Коэффициенты обобщенного уравнения течения (1) для раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане (SRM 2490) при различных температурах

Table 1. Coefficients of the generalized flow equation (1) for the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490) at various temperatures

Параметры	Аппроксимация по уравнению (1) $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$			Аппроксимация по (1) с заданным средним значением $\tau_c^{1/2}$		
	0	25	50	0	25	50
$t, ^\circ\text{C}$	0	25	50	0	25	50
$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	34,9	34,7	35,7	35	35	35
$\eta_c^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	0	0	0	0	0	0
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	1,50	2,89	4,89	1,51	2,95	4,69
$\tau_c^{1/2}/\chi$	23,26	11,99	7,32	23,14	11,87	7,46
$S_{n-2}$	0,135	0,056	0,092	0,138	0,082	0,138

Коэффициент  $\tau_c$  прямо пропорционален силе сцепления, препятствующей разрыву зацепления между макромолекулами. Можно допустить, что сила, препятствующая разрыву макромолекул в зацеплениях, слабо зависит от температуры полимерного раствора. Использование при расчете среднего значения  $\tau_c^{1/2} \approx 35 \text{ Па}^{1/2}$  позволяет получить сходные значения коэффициента  $\chi$ , причем кривые течения в корневых координатах практически совпадают (рис. 1, б).

Коэффициент  $\chi$  увеличивается с ростом температуры, что в рамках структурной реологической модели можно объяснить увеличением вероятности разрыва зацеплений с ростом температуры. Зависимость  $\chi(T)$  описывается законом

Аррениуса:  $\chi \sim \exp(-E_0/kT)$ . Уравнение «тренда» имеет вид  $\chi = 3120,6 \exp(-2084/T)$ , величина достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,9997$ .

Отсюда можно подсчитать соответствующую энергию активации процесса спонтанного разрыва зацепления под действием теплового движения  $E_0 = 2,88 \cdot 10^{-20}$  Дж.

На рисунке 2 показаны кривые течения  $\tau(\dot{\gamma})$  в двойных логарифмических координатах и обобщенная кривая вязкости, полученная с помощью коэффициентов, приведенных в табл. 1 (три левых колонки) в соответствии с формулой:

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

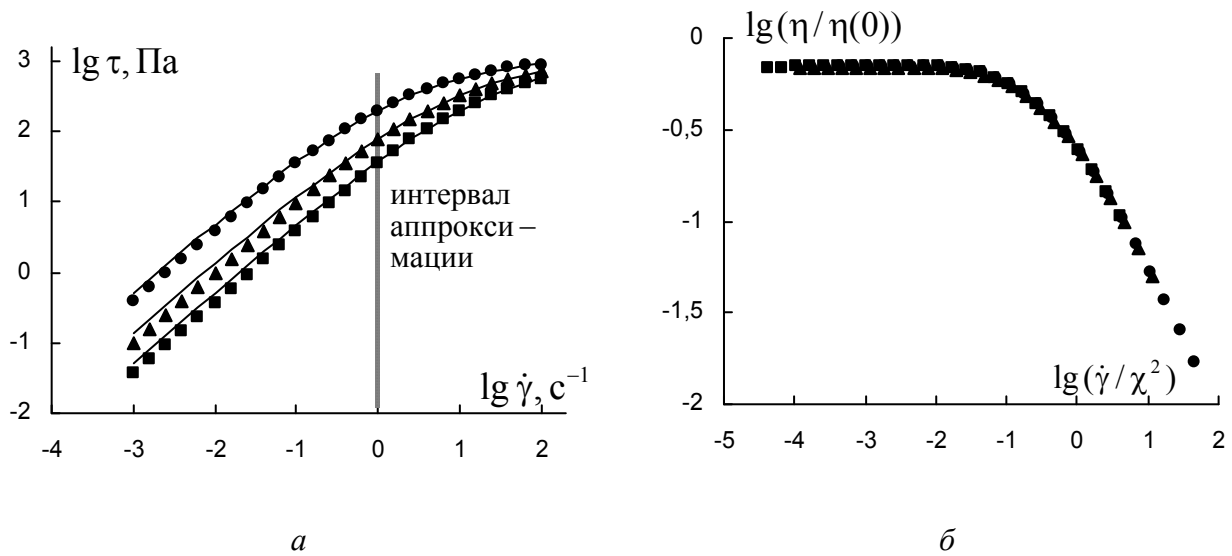


Рис. 2. Реологические характеристики при стационарном сдвиговом течении раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетрамилпентадекане (SRM 2490) при температурах 0° (точка), 25° (треугольник) и 50 °С (квадрат): а – кривые течения в двойных логарифмических координатах, б – обобщенная кривая вязкости в двойных логарифмических координатах

Fig. 2. Rheological characteristics of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490) at the stationary shear flow and at the temperatures of 0 °C (dot), 25 °C (triangle) and 50 °C (square): a – flow curves in double logarithmic coordinates, b – generalized viscosity curve in double logarithmic coordinates

Это приближенное уравнение (2) можно считать справедливым при достаточно малом соотношении

$$\eta_{\infty} / \eta(0), \text{ где } \eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}, \eta_{\infty}^{1/2} = \eta_c^{1/2}.$$

В рамках структурной реологической модели упругие свойства при стационарном течении могут быть описаны аналогично вязким свойствам. Кривая первой разности нормальных напряжений  $N_1(\dot{\gamma})$  может быть описана уравнением упругости в интервале высоких скоростей сдвига:

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (3)$$

При более низких скоростях сдвига можно использовать уравнение вида

$$N_1^{1/2} \approx n_0 \dot{\gamma}^{1/2} - \Delta N_1^{1/2}. \quad (4)$$

При очень низких скоростях (и достаточно редко) появляется степенная зависимость вида

$$N_1 \approx n_{00} \dot{\gamma}^n, \text{ где } n \approx 2. \quad (5)$$

В работе [1] одновременно с напряжением сдвига измерялась величина нормальной силы и рассчитывалась величина первой разности нормальных напряжений  $N_1(\dot{\gamma})$ . Экспериментальные данные приведены на рис. 3, результаты аппроксимации уравнением (3) показаны сплошными линиями. Величина коэффициентов реологических уравнений приведена в табл. 2.

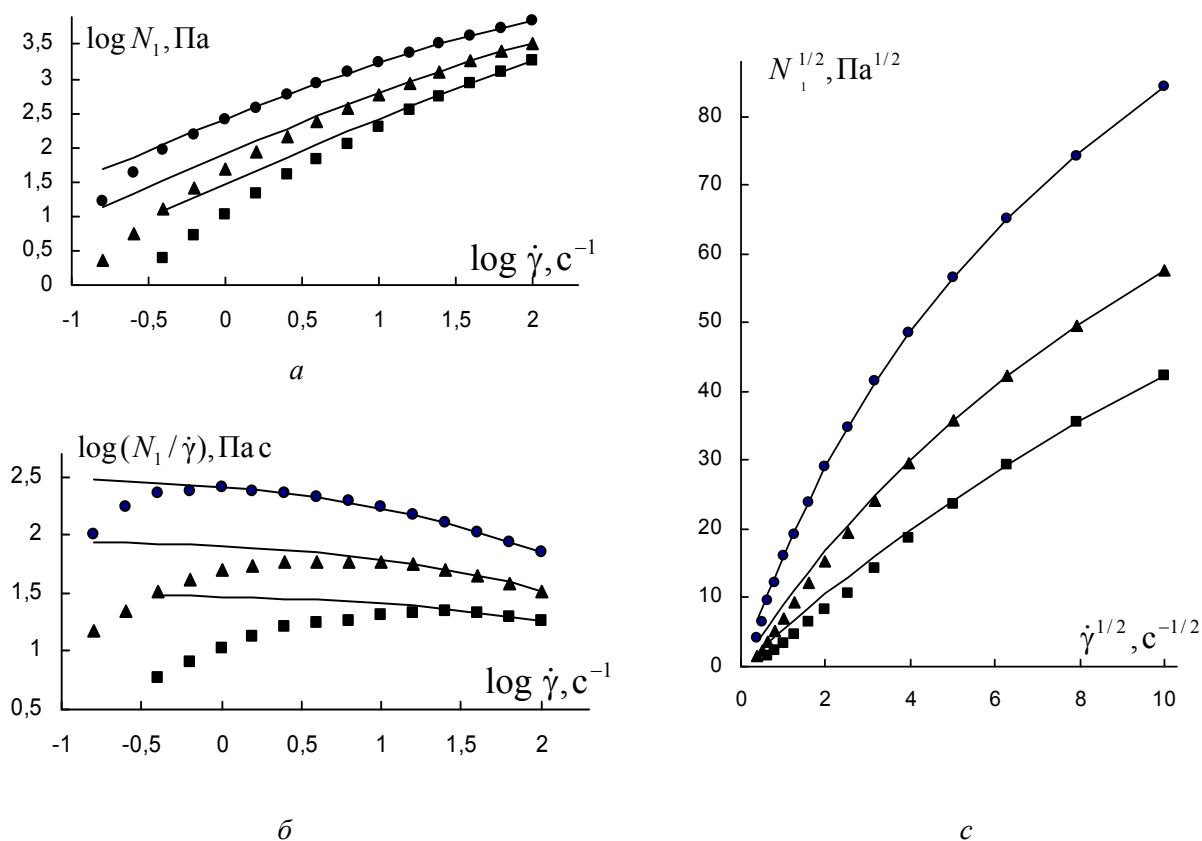


Рис. 3. Реологические характеристики при стационарном сдвиговом течении раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетрамептпентадекане (SRM 2490) при температурах 0° (точка), 25° (треугольник) и 50 °С (квадрат): *a* – кривая зависимости  $N_1(\dot{\gamma})$  в двойных логарифмических координатах, *b* – кривая зависимости  $(N_1/\dot{\gamma})$  от  $\dot{\gamma}$  в двойных логарифмических координатах, *c* – кривая зависимости  $N_1(\dot{\gamma})$  в корневых координатах. Экспериментальные данные из работы [1]

Fig. 3. Rheological characteristics of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490) at the stationary shear flow and at the temperatures of 0 °C (dot), 25 °C (triangle) and 50 °C (square): *a* – the dependence  $N_1(\dot{\gamma})$  in double logarithmic coordinates, *b* – the dependence  $(N_1/\dot{\gamma})$  on  $\dot{\gamma}$  in double logarithmic coordinates, *c* – the dependence  $N_1(\dot{\gamma})$  in root coordinates. The experimental data are taken from [1]

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (3) и (4) для раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетрамептпентадекане (SRM 2490) при различных температурах ( $\dot{\gamma}_0^{1/2} = \Delta N_1^{1/2} / n_0$ )

Table 2. The coefficients of equations (3) and (4) for the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490) at various temperatures ( $\dot{\gamma}_0^{1/2} = \Delta N_1^{1/2} / n_0$ )

Температура $t$ , °С	$n_{ST}$	$n_\infty$	$\chi_{ST}$	$n_{ST} / \chi_{ST}$	$n_0$	$\Delta N_1^{1/2}$	$\dot{\gamma}_0^{1/2}$
0	121	1,41	7,2	16,7	23,78	5,38	0,226
25	117	0,71	13,2	8,9	9,06	2,09	0,231
50	164	0,14	29,9	5,5	5,06	1,75	0,346

На рисунке 4, а показана корневая зависимость первой разности нормальных напряжений  $N_1$  от корня скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  на интервале низких

скоростей сдвига. Пунктирные линии соответствуют уравнению упругости (3), указаны линии «тренда» уравнения (4) и коэффициент детерминации  $R^2$ .

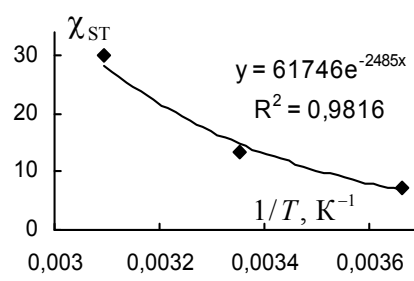
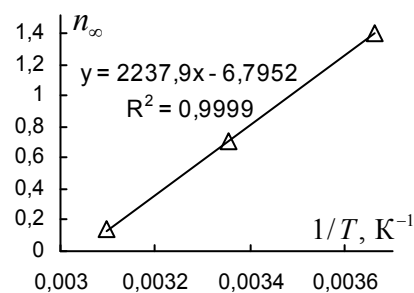
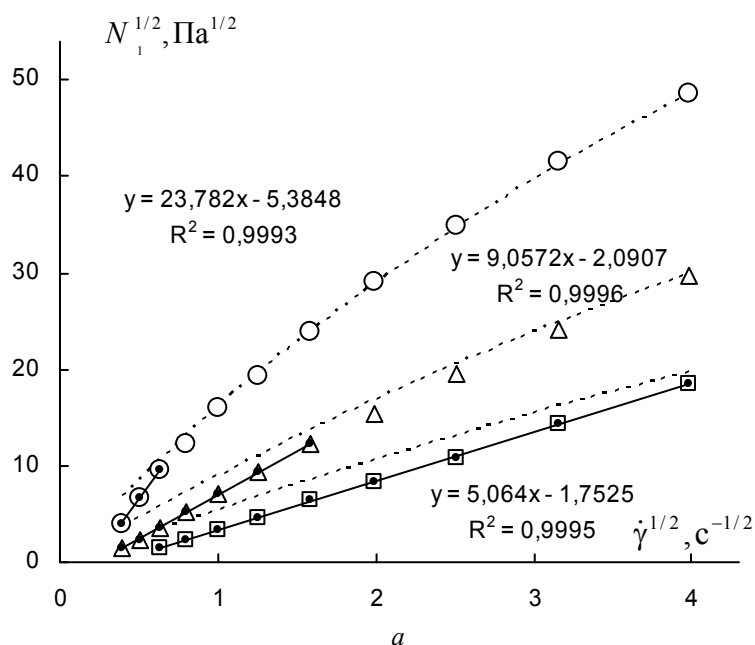


Рис. 4. Реологические характеристики при стационарном сдвиговом течении раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане (SRM 2490) при температурах 0° (точка), 25° (треугольник) и 50° (квадрат): а – зависимость первой разности нормальных напряжений  $N_1$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  в корневых координатах при низких скоростях сдвига; б – зависимость коэффициента предельной упругости  $n_\infty$  от обратной абсолютной температуры ( $1/T$ ); с – зависимость коэффициента  $\chi_{ST}$  от обратной абсолютной температуры ( $1/T$ ). Данные из работы [1]

Fig. 4. Rheological characteristics of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490) at the stationary shear flow and at the temperatures of 0 °C (dot), 25 °C (triangle) and 50 °C (square): а – the dependence of the first normal stress difference  $N_1$  on the shear rate  $\dot{\gamma}$  in root coordinates at low shear rates; б – the dependence of the limiting elasticity coefficient  $n_\infty$  on the reciprocal absolute temperature ( $1/T$ ); с – the dependence of the coefficient  $\chi_{ST}$  on the reciprocal absolute temperature ( $1/T$ ). The data are taken from [1]

## 2. Реологические характеристики раствора полиизобутилена в органическом растворителе 2,6,10,14-тетраметилпентадекан. Сдвиговые колебания

Измерения характеристик сдвиговых колебаний (динамические измерения) производились с помощью реометра с контролируемой деформацией сдвига (20 %) в геометрии плоскость-плоскость. Экспериментальные результаты [1] и реологические

кривые, полученные с помощью структурной реологической модели, показаны на графиках (рис. 5–9).

Для описания «вязкого» поведения будем использовать [2] уравнение для модуля потерь (модуля вязкости)  $G''(\omega)$  следующего вида:

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

Первое слагаемое соответствует потерям энергии за счет внутреннего трения при обтекании ассоциатов макромолекул в процессе сдвиговых колебаний, т. е. относится к структурной части модуля потерь. Второе слагаемое соответствует потерям энергии при обтекании всех отдельных макромолекул в предельном случае полного разрыва всех зацеплений. По аналогии со стационарным сдвиговым течением возможно появление «ньюто-

новского» участка при низких циклических частотах колебаний.

Зависимости  $G''(\omega)$  при разных температурах представлены на рис. 5 в логарифмических и корневых координатах. Пунктирной прямой показана возможная линейная зависимость вида  $G''^{1/2} = g'_0 \omega^{1/2}$ . Коэффициенты реологического уравнения показаны в табл. 3.

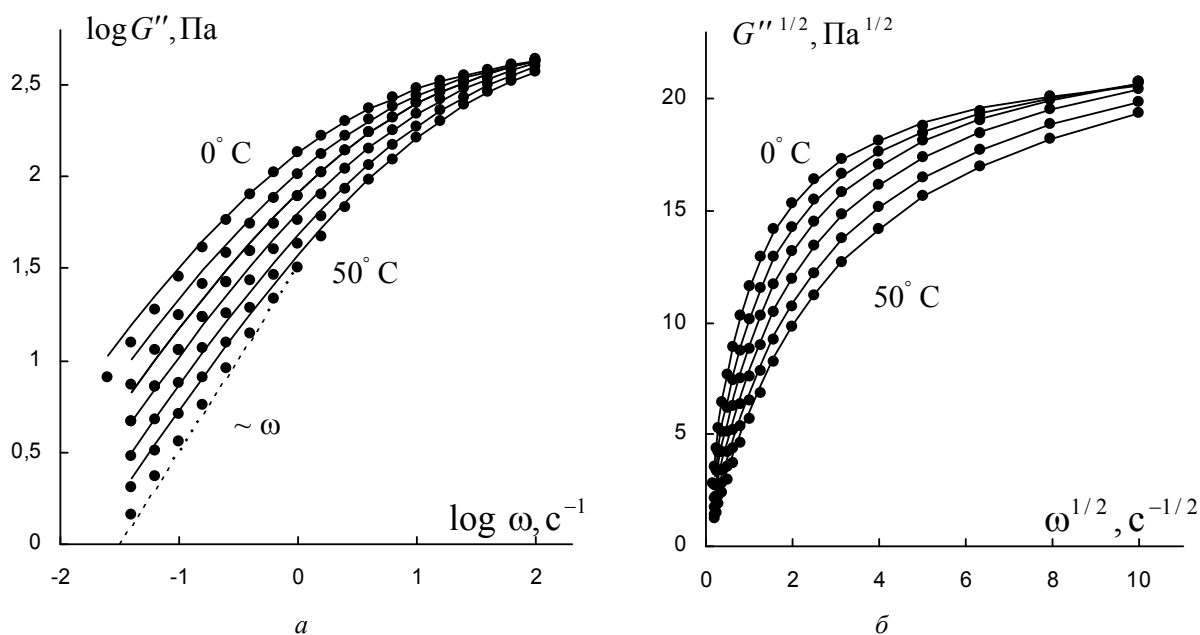


Рис. 5. Реологические характеристики при осциллирующем сдвиговом течении раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане (SRM 2490) при температурах 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50° (сверху вниз): а – кривая модуля потерь  $G''(\omega)$  в двойных логарифмических координатах; б – кривая модуля потерь  $G''(\omega)$  в корневых координатах. Аппроксимация по уравнению (6). Данные из [1]

Fig. 5. Rheological characteristics of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490) at the oscillating shear flow and at the temperatures of 0, 10, 20, 30, 40 and 50 °C (from top to bottom): а – loss modulus curves  $G''(\omega)$  in double logarithmic coordinates; б – loss modulus curves  $G''(\omega)$  in root coordinates. Approximation was made according the equation (6). The data are taken from [1]

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (6) для модуля потерь  $G''(\omega)$  в образцах раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане (SRM 2490)

Table 3. The coefficients of the equation (6) for the loss modulus  $G''(\omega)$  of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490)

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
$g'$	22,29	23,10	24,03	24,50	24,98	25,52
$\eta_\infty^{1/2}$	0,0253	0,0146	0,0070	0,0131	0,0071	0,0021
$\chi'$	0,0928	1,256	1,653	2,080	2,596	3,168
$g'/\chi'$	24,00	18,40	14,54	11,78	9,62	8,05

На рисунке 6 можно видеть постепенный переход к постоянной динамической вязкости  $\eta'$  по мере уменьшения частоты колебаний. Однако отдельное рассмотрение интервала низких частот (рис. 7) показывает, что к «ньютоновскому» пове-

дению динамическая вязкость  $\eta'$  в данном случае приближается при увеличении температуры, а функциональная зависимость соответствует уравнению (6) при  $\chi' = 0$ .

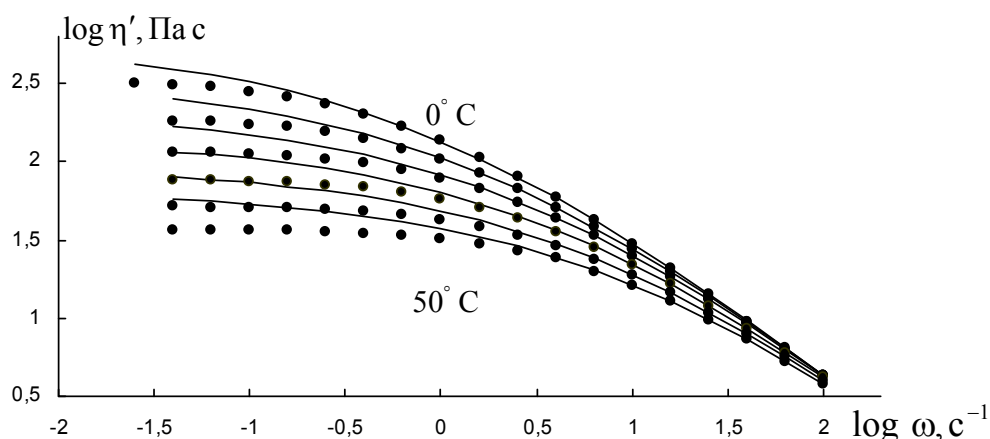


Рис. 6. Реологические характеристики при осциллирующем сдвиговом течении раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане (SRM 2490) при температурах 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50° (сверху вниз).

Кривая динамической вязкости  $\eta'(\omega)$  в двойных логарифмических координатах. Аппроксимация по уравнению (6).  
Экспериментальные данные из [1]

Fig. 6. Rheological characteristics of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490) at the oscillating shear flow and at the temperatures of 0, 10, 20, 30, 40 and 50 °C (from top to bottom). Dynamic viscosity curve  $\eta'(\omega)$  is shown in double logarithmic coordinates. Approximation was made according the equation (6).

The experimental data are taken from [1]

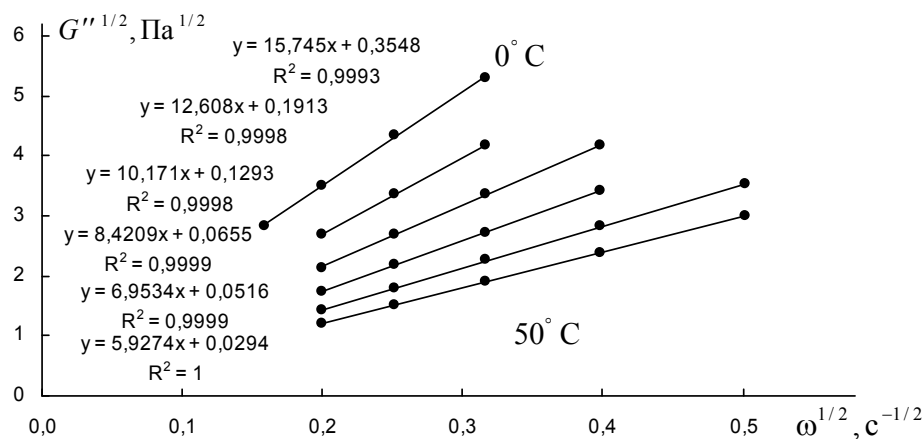


Рис. 7. Реологические характеристики при осциллирующем сдвиговом течении раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане (SRM 2490) при температурах 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50° (сверху вниз). Кривая модуля потерь  $G''(\omega)$  при низких частотах в корневых координатах. Аппроксимация по уравнению (6) при  $\chi' = 0$ .

Экспериментальные данные из [1]

Fig. 7. Rheological characteristics of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490) at the oscillating shear flow and at the temperatures of 0, 10, 20, 30, 40 and 50 °C (from top to bottom).

The loss modulus  $G''(\omega)$  at low frequencies is shown in the root coordinates. Approximation was made according the equation (6) at  $\chi' = 0$ . The experimental data are taken from [1]



Зависимость  $\chi'(T)$ , представленная в табл. 3, описывается законом Аррениуса:  $\chi' \sim \exp(-E_0/kT)$ . Уравнение «тренда» имеет вид  $\chi' = 2570 \exp(-2159/T)$ , величина достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,9991$ .

Более сложная картина наблюдается при рассмотрении модуля накопления (модуля упругости)  $G'(\omega)$ . В области высоких частот можно использовать уравнение для модуля накопления следующего вида:

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

Первое слагаемое соответствует упругой энергии, которая запасается за четверть периода колебаний в ассоциатах макромолекул, связанных зацеплениями. Второе слагаемое соответствует упругой энергии, запасенной в отдельных макромолекулах за счет изменения их конформации.

Таким образом, макромолекулы и их ассоциаты можно представить в виде некоторых «молекулярных пружин». С увеличением частоты колебаний и, соответственно, скорости сдвига  $\omega\gamma_0$  зацепления разрываются и упругость «молекулярных пружин» уменьшается. Соответственно, уменьшаются упругая энергия и величина модуля накопления  $G'(\omega)$ .

Рассмотрим поведение динамического модуля  $G'$  при различных температурах, представленное на рис. 8, где указан интервал аппроксимации экспериментальных данных. Коэффициенты реологического уравнения (7) даны в табл. 4.

В пределах интервала аппроксимации справедливо уравнение (7), которое описывает изменение упругости полимерного раствора при увеличении частоты в результате разрыва зацеплений под действием сдвиговых колебаний.

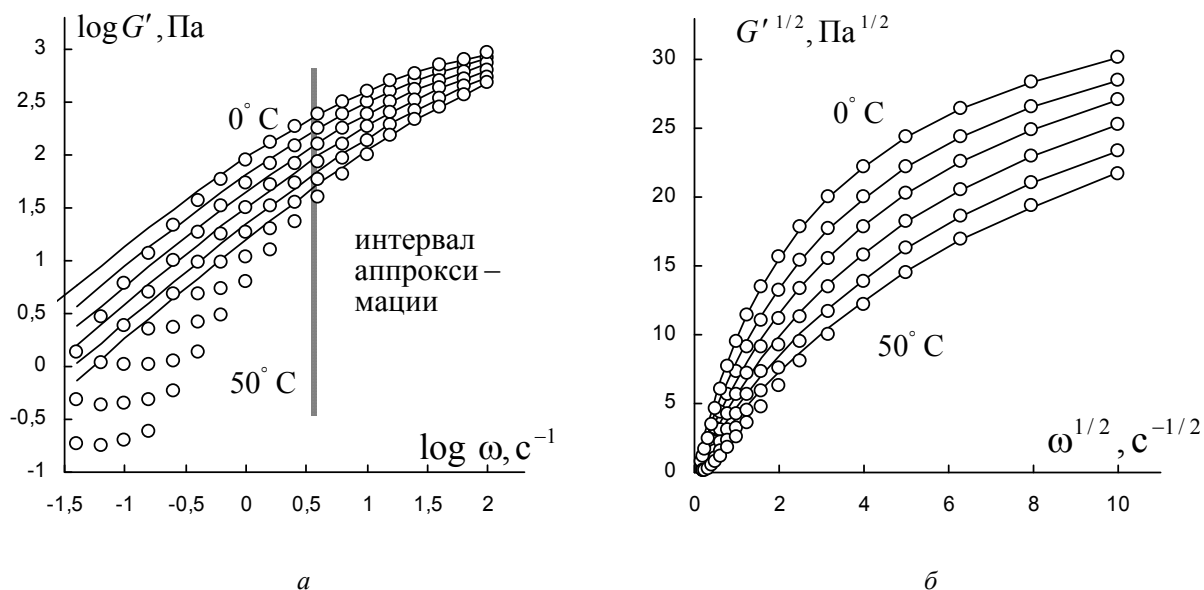


Рис. 8. Реологические характеристики при осциллирующем сдвиговом течении полимерного раствора SRM 2490 при температурах 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50° (сверху вниз): а – кривая модуля накопления  $G'(\omega)$  в двойных логарифмических координатах; б – кривая модуля  $G'(\omega)$  в корневых координатах. Аппроксимация по уравнению (7). Данные из [1]

Fig. 8. Rheological characteristics of the polymeric solution SRM 2490 at the oscillating shear flow and at the temperatures of 0, 10, 20, 30, 40 and 50 °C (from top to bottom): а – storage modulus curves  $G'(\omega)$  in double logarithmic coordinates; б – storage modulus curves  $G'(\omega)$  in root coordinates. Approximation was made according the equation (7). The data are taken from [1]

Таблица 4. Коэффициенты уравнений (7) и (8) для модуля накопления  $G'(\omega)$  в образцах раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане (SRM 2490)

Table 4. The coefficients of the equations (7) and (8) for the storage modulus  $G'(\omega)$  of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490)

t, °C	0	10	20	30	40	50
$g''$	39,08	38,59	40,54	40,90	41,95	43,23
$\eta_{\infty}''^{1/2}$	0,0133	0,0631	0,0100	0,0102	0	0
$\chi''$	3,02	3,82	5,05	6,25	7,90	9,84
$g''/\chi''$	12,92	10,10	8,03	6,54	5,31	4,40
$g_0''$	11,42	8,60	6,77	5,53	4,54	3,86
$\Delta G^{1/2}$	1,127	1,142	1,169	1,260	1,273	1,327
$\omega_0^{1/2}$	0,0987	0,1328	0,1726	0,2278	0,2801	0,3436

Можно допустить, что при низких циклических частотах количество ассоциатов и зацеплений практически не изменяется, т. е. «упругая структура» не изменяется с уменьшением частоты. При низких частотах может наблюдаться участок, описываемый уравнением, линейным в корневых координатах, а именно:

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

При дальнейшем уменьшении частоты колебаний иногда появляется кривая  $G' = g_2 \omega^n$ , где  $n \approx 2$ . Такое реологическое поведение представлено на рис. 9.

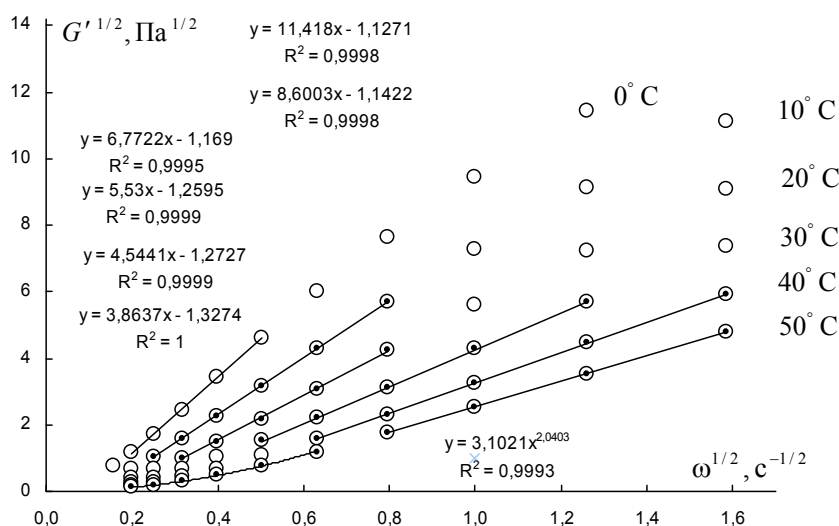


Рис. 9. Реологические характеристики при осциллирующем сдвиговом течении раствора полиизобутилена в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане (SRM 2490) при температурах 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50° (сверху вниз). Кривая модуля накопления  $G'(\omega)$  в корневых координатах в области низких частот. Аппроксимация по уравнению (8). Данные из работы [1]

Fig. 9. Rheological characteristics of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (SRM 2490) at the oscillating shear flow and at the temperatures of 0, 10, 20, 30, 40 and 50 °C (from top to bottom). The storage modulus curves  $G'(\omega)$  are shown in the root coordinates in the low-frequency region. Approximation was made according to the equation (8). The data are taken from [1]

Нулевые значения коэффициента  $\eta_{\infty}''^{1/2}$  заданы нами в том случае, если в результате аппроксимации этот коэффициент приобретает отрицательное значение, не имеющее физического смысла. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с малым количеством экспериментальных точек, используемых для аппроксимации в случае высоких температур. В рамках структурной модели крайне малая величина коэффициента  $\eta_{\infty}''^{1/2}$  свидетельствует о малом вкладе в упругие свойства отдельных, не связанных между собой макромолекул. Величина коэффициента  $g''$  слабо увеличивается с ростом температуры, что свидетельствует о небольшом увеличении силы, необходимой для разрыва зацеплений между макромолекулами. Величина  $\chi''$  существенно увеличивается с температурой, что говорит об увеличении вероятности спонтанного разрыва зацеплений под действием теплового движения. Зависимость  $\chi''(T)$  описывается законом Аррениуса:  $\chi \sim \exp(-E_0/kT)$ . Уравнение «тренда» имеет вид

$\chi'' = 6273 \exp(-2089/T)$ , величина достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,9989$ .

Упругое реологическое поведение при низких частотах показано на рис. 9. По мере увеличения температуры линейный участок зависимости  $G'(\omega)$  смещается в сторону высоких частот. Одновременно увеличивается интервал нелинейного участка при очень низких частотах. При 50 °C величина этого интервала становится достаточной для надежной аппроксимации степенной функцией  $G' = g_2 \omega^n$ , а именно  $G' = 3,102 \omega^{2,0403}$ . Критическая частота  $\omega_0^{1/2}$ , при которой экстраполированная прямая  $G'(\omega)$  пересекает ось частот, закономерно увеличивается с ростом температуры.

Представляет интерес характер изменения с температурой коэффициентов  $g_0''$  и  $\omega_0^{1/2}$  (рис. 10). Экспоненциальные зависимости этих коэффициентов от обратной абсолютной температуры указывают на механизм упругости, связанный с некоторой энергией активации.

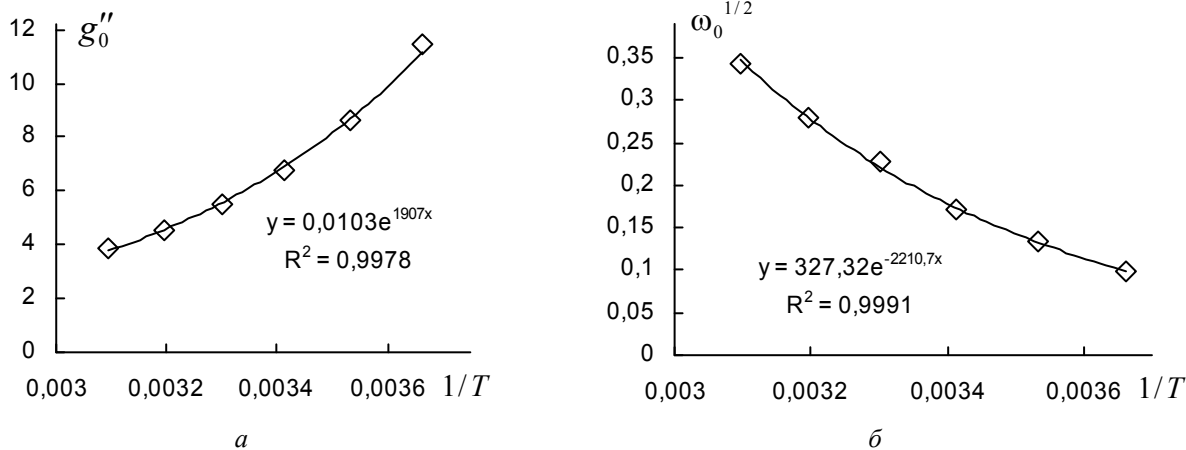


Рис. 10. Реологическое поведение полиизобутилена в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане при низких частотах. Зависимость коэффициентов уравнения (8) от обратной температуры:

*a* – зависимость коэффициента  $g_0''$ ; *b* – зависимость корня критической частоты  $\omega_0^{1/2}$

Fig. 10. Rheological behavior of the solution of polyisobutylene in 2,6,10,14-tetramethylpentadecane at low frequencies. Dependences of the coefficients of the equation (8) on the reciprocal temperature:

*a* – the dependence of the coefficient  $g_0''$ ; *b* – the dependence of the root of the critical frequency  $\omega_0^{1/2}$

### 3. Связь между коэффициентами реологических уравнений

Рассмотрим связь между структурной частью сдвиговой вязкости ( $\tau_c^{1/2} / \chi$ ) и структурной

частью упругой силы ( $n_{ST} / \chi_{ST}$ ), выраженной через первую разность нормальных напряжений (рис. 11, а). Аналогично сопоставим структурную часть модуля потерь ( $g' / \chi'$ ) и структурную часть модуля накопления ( $g'' / \chi''$ ) на рис. 11, б.

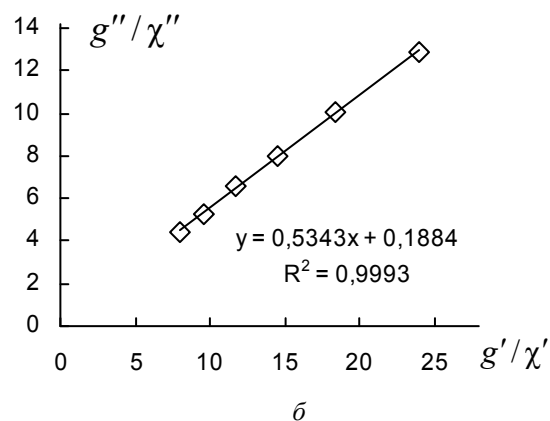
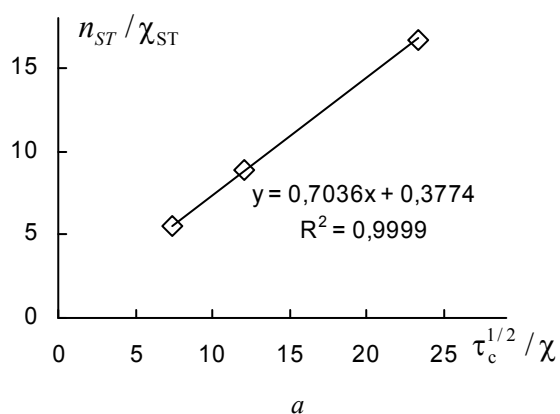


Рис. 11. Связь между структурными частями реологических уравнений:

а – взаимная зависимость структурных частей при стационарном сдвиговом течении; б – взаимная зависимость структурных частей при сдвиговых колебаниях

Fig. 11. The relationship between structural parts of rheological equations:

а – mutual dependence of structural parts at the stationary shear flow; б – mutual dependence of structural parts at the shear oscillations

Корреляция между этими величинами указывает на прямую связь между упругими свойствами и вязкими свойствами полимерного раствора как при стационарном сдвиговом течении, так и при сдвиговых осцилляциях.

#### Список литературы / References

- Schultheisz C.R., Leigh S.D. Certification of the Rheological Behavior of SRM 2490, Polyisobutylene Dissolved in 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane. *NIST Special Publication 260-143. Standard Reference Materials*. U.S. department of commerce, national institute of standards and technology, 2002, Issued February, 93 p.

- 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.)].

Поступила в редакцию 31.08.2018 г.  
Received 31 August 2018