

Физика

Научная статья

УДК 541.64:532.783

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXXVII. ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ГЛИНА / НЕЙЛОН-11**

Михаил Петрович Вековищев*, Евгений Александрович Кирсанов

*Государственный социально-гуманитарный университет,
Коломна, Московская область, Россия*

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 6.06.2023

Одобрена 25.07.2023

Принята 10.08.2023

Ключевые слова:

реология,
вязкоупругость,
наноккомпозиты,
нейлон 11,
структурная реологическая
модель

АННОТАЦИЯ

Структурная реологическая модель используется для интерпретации результатов реологических измерений в полимерном наноккомпозите глина/нейлон-11. Наноккомпозит представляет собой суспензию наночастиц глины, в которой возможна агрегация наночастиц. Уравнения структурной реологической модели использованы для аппроксимации экспериментальных данных на отдельных участках реологических кривых, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$, $\tau(\dot{\gamma})$. Определены участки реологических кривых, соответствующие различному состоянию структуры образца. Показано, что характер упругого поведения отличается от характера вязкого поведения на том же интервале частот. Вязкоупругое поведение полимерного композита определяется состоянием его структуры в процессе осциллирующего течения, а именно, разрушением или формированием структуры по мере увеличения частоты сдвиговых колебаний.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.67

Для цитирования:

Вековищев М. П., Кирсанов Е. А. Неньютонское течение структурированных систем. XXXVII. Вязкоупругость полимерного композита глина / нейлон-11 // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 4. С. 67–75.

*Адрес для переписки: mpv.71@mail.ru

© Вековищев М. П., Кирсанов Е. А., 2023

Physics

Research Article

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXXVII. VISCOELASTICITY OF CLAY / NYLON-11 POLYMER COMPOSITE**

Mikhail P. Vekovishchev*, Evgeniy A. Kirsanov

State University of Humanities and Social Studies, Kolomna, Moscow Region, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 6 June 2023

Approved 25 July 2023

Accepted 10 August 2023

Key words:

rheology,
viscoelasticity,
nanocomposites,
nylon 11,
structural rheological model

The structural rheological model is used to interpret the results of rheological measurements of the clay/nylon-11 polymer nanocomposite. A nanocomposite is a suspension of clay nanoparticles, in which aggregation of nanoparticles is possible. To approximate the experimental data at separate sections of the rheological curves $G''(\omega)$, $G'(\omega)$, $\tau(\dot{\gamma})$, equations of the structural rheological model are used. The sections of the rheological curves corresponding to different states of the nanocomposite structure were determined. It was shown that in the same frequency range, the nature of elastic behavior differs from the nature of viscous behavior. The viscoelastic behavior of the polymer nanocomposite is determined by its structure state during oscillating flow process, specifically, by the destruction or formation of the structure as the shear oscillation frequency increases.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.67

For citation:

Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A. Non-newtonian flow of structured systems. XXXVII. Viscoelasticity of clay / nylon-11 polymer composite. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (4), 67–75 (in Russ.).

*Corresponding author: mpv.71@mail.ru

© Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A., 2023

Введение

В настоящей работе структурный подход используется для анализа реологического поведения полимерного нанокомпозита. Нанокомпозиты представляют собой суспензии наночастиц, суспендированных в расплав полимера. Наночастицы способны образовывать кластеры или агрегаты частиц. В расплаве полимера возникают зацепления, формирующие ассоциаты макромолекул, в том числе связанных с частицами наполнителя. Таким образом, нанокомпозиты можно отнести к структурированным жидкостям и описывать с помощью структурной реологической модели [1, 2, 3].

В работе [4] были выполнены реологические измерения расплава нанокомпозита, состоящего из наночастиц глины в матрице полиамида PA11 (*nylon-11*). Пластины глины имеют толщину около 1 нм и уложены в стопку толщиной около 80 нм. Частица представляет собой пластинку органомодифицированной глины. Частицы равномерно распределены в полимерной матрице и способны образовывать агрегаты при достаточно высокой концентрации. Для измерения реологических характе-

ристик был использован реометр с геометрией параллельных пластин с зазором 0,8 мкм. Измерения произведены при температуре 210 °С.

Вязкоупругие характеристики осциллирующего течения

Экспериментальные данные динамических измерений в области линейной вязкоупругости показаны на рис. 1.

Для интерпретации реологических кривых будем использовать реологические уравнения структурной модели [1, 2], пригодные для различных интервалов частоты. Результаты анализа кривых показаны в различных координатных осях, что позволяет лучше представить различные режимы осциллирующего течения. Аппроксимация экспериментальных данных проводится путем минимизации суммы квадратов разностей $СКР = \sum (G_i^{1/2} - G_{i\text{расч}}^{1/2})^2$, а также с помощью встроенных функций в пакете *Excel* с коэффициентом детерминации R^2 .

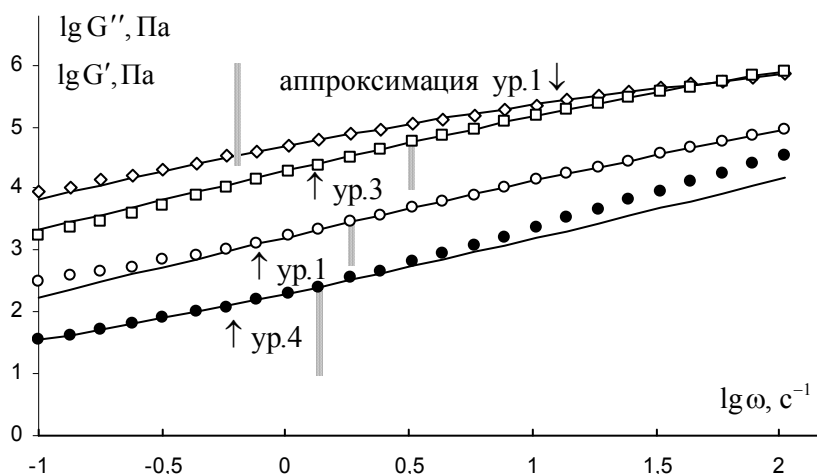


Рис. 1. Зависимость модуля потерь (ромб, круг) и модуля накопления (квадрат, точка) от частоты при амплитуде деформации 5 % и температуре 210 °С в двойных логарифмических координатах для исходного расплава PA11 (круг, точка) и нанокомпозита PA11/глина с концентрацией наполнителя 2 мас. % (ромб, квадрат). Экспериментальные данные из [3]

Fig. 1. Dependence of loss modulus (rhombus, circle) and storage modulus (square, point) on frequency at a strain amplitude of 5 % and a temperature of 210 °C in double logarithmic coordinates for the pristine melt PA11 (circle, dot) and nanocomposite PA11/ clay with concentration of clay filler 2 wt. % (rhombus, square). Experimental data are taken from [3]

Если по мере увеличения амплитуды сдвиговых колебаний ($\gamma_0 \omega$) происходит постепенный разрыв контактов между частицами, то уменьшается количество агрегированных частиц N_2 и, соответственно, динамическая вязкость η' , равная G''/ω . Реологическое уравнение имеет вид:

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

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

Если в результате сдвига одновременно происходят процессы разрушения агрегатов и процессы формирования агрегатов, то используется уравнение:

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

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

В случае доминирования процесса формирования агрегатов коэффициент $\Delta G''^{1/2}$ является положительным, и динамическая вязкость η' увеличивается с ростом частоты. Это аномальное увеличение динамической вязкости сходно с явлением сдвигового затвердевания при стационарном течении; образуется структура, индуцированная сдвигом. Результаты аппроксимации показаны на рис. 1 в логарифмических координатах; коэффициенты уравнений представлены в табл. 1 и 2.

Совершенно аналогично рассматриваются структурные изменения системы с агрегатами ча-

стиц, в которой проявляются упругие свойства. Уравнения имеют следующий вид:

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

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

$$G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}, \quad (4, a)$$

$$\eta''^{1/2} = g_0'' - \Delta G'^{1/2} / \omega^{1/2}. \quad (4, б)$$

Более наглядно можно представить результаты аппроксимации в корневых координатах отдельно для нанокompозита PA11/глина (рис. 2, а) и исходного расплава PA11 (рис. 2, б) на полном интервале частот сдвиговых колебаний. Легко видеть, что на интервале высоких частот вязкие свойства описываются уравнением 1, что соответствует постепенному разрушению агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул).

Упругие свойства композита PA11/глина при высоких частотах аппроксимируются уравнением 3, что говорит о разрыве «упругих» связей между частицами и макромолекулами. Однако для базового расплава полимера PA11/глина реологическая кривая $G'(\omega)$ описывается уравнением 4, что свидетельствует о протекании под действием сдвига двух одновременных процессов разрушения и формирования агрегатов с преобладанием формирования структуры.

Таблица 1. Коэффициенты уравнений (1) и (2) для модуля потерь $G''(\omega)$ полимерного расплава PA11 и нанокompозита PA11/глина при концентрации 2 мас. % и температуре 210 °C

Table 1. Coefficients of equations (1) and (2) for the loss modulus $G''(\omega)$ of polymer melt PA11 and nanocomposite PA11/clay at concentration of clay filler 2 wt. % and temperature 210 °C

Интервал	Высокие частоты		Низкие частоты колебаний		
концентрация	0 %	2 %	концентрация	0 %	2 %
g' , (Па) ^{1/2}	242,8	749,5	g_0'	33,3	197,15
$\eta_{\infty}'^{1/2}$, (Па с) ^{1/2}	17,4	25,7	$\Delta G''^{1/2}$	–7,17	–31,9
χ'	9,77	2,87	–	–	–

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (3) и (4) для модуля накопления $G'(\omega)$ полимерного расплава PA11 и нанокомпозита PA11/глина при концентрации 2 мас. % и температуре 210 °C

Table 2. Coefficients of equations (1) and (2) for the storage modulus $G'(\omega)$ of polymer melt PA11 and nanocomposite PA11/clay at concentration of clay filler 2 wt. % and temperature 210 °C

Интервал	Высокие частоты			Низкие частоты колебаний		
концентрация	2 %	концентрация	0 %	концентрация	0 %	2 %
g'' , (Па) ^{1/2}	1297,0	g_0''	19,4	g_0''	11,73	137,0
$\eta_{\infty}''^{1/2}$, (Па с) ^{1/2}	24,6	$\Delta G'^{1/2}$	14,5	$\Delta G'^{1/2}$	-2,25	4,38
χ''	10,3	—	—	—	—	—

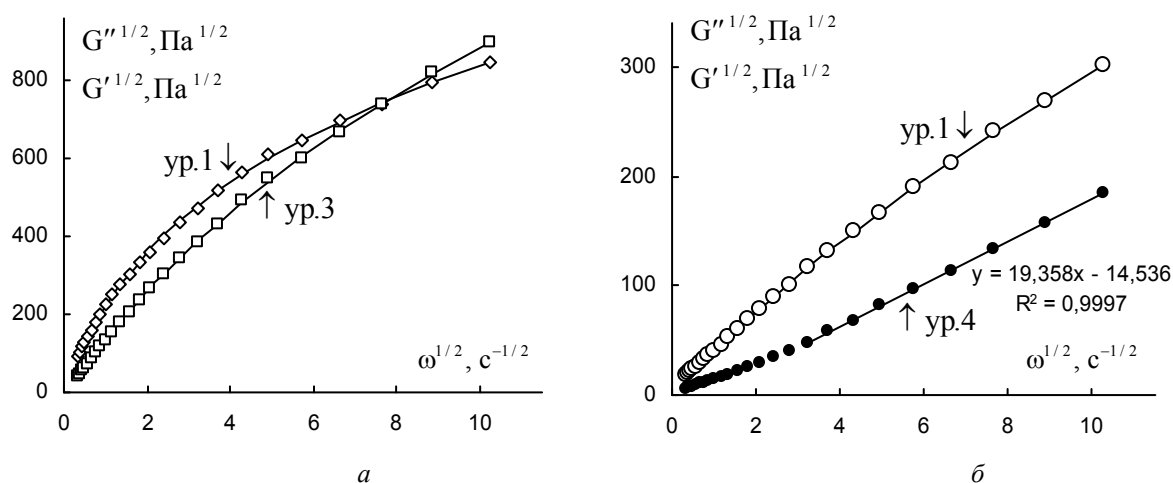


Рис. 2. Зависимость модуля потерь (ромб, круг) и модуля накопления (квадрат, точка) от частоты при амплитуде деформации 5 % и температуре 210 °C в корневых координатах:

a – нанокомпозит PA11/глина с концентрацией 2 мас. %; b – исходный расплав PA11.

Экспериментальные данные из [3]

Fig. 2. Dependence of loss modulus (rhombus, circle) and storage modulus (square, point) on frequency at a strain amplitude of 5 % and a temperature of 210 °C in root coordinates:

a – nanocomposite PA11/clay with concentration of clay filler 2 wt. %; b – pristine PA11 melt.

Experimental data are taken from [3]

На интервале низких частот (рис. 3) реологическое поведение соответствует результирующему сдвиговому разрушению ($\Delta G''^{1/2} < 0$, $\Delta G'^{1/2} < 0$) или результирующему сдвиговому формированию ($\Delta G''^{1/2} > 0$, $\Delta G'^{1/2} > 0$) агрегатов (ассоциатов) в одновременно протекающих процессах разрушения и формирования структуры образца. Коэффициенты реологических уравнений для низких частот приведены в табл. 1 и 2.

Нужно отметить, что в соответствии со структурной моделью [4] величина коэффициентов $\eta_{\infty}'^{1/2}$, $\eta_{\infty}''^{1/2}$, описывающих предельную вязкость полностью разрушенной структуры, мала по срав-

нению с коэффициентами агрегации g' , g'' и по сравнению с коэффициентами g'/χ' , g''/χ'' , связанными со структурной частью вязкости и упругости.

Наоборот, в случае совместных процессов формирования и разрушения под действием сдвига коэффициенты g_0' и g_0'' больше модуля коэффициентов $|\Delta G''^{1/2}|$ и $|\Delta G'^{1/2}|$ или сравнимы с ними по величине. Поведение динамической вязкости η' и динамической упругости η'' удобно представить в двойных логарифмических координатах (рис. 4).

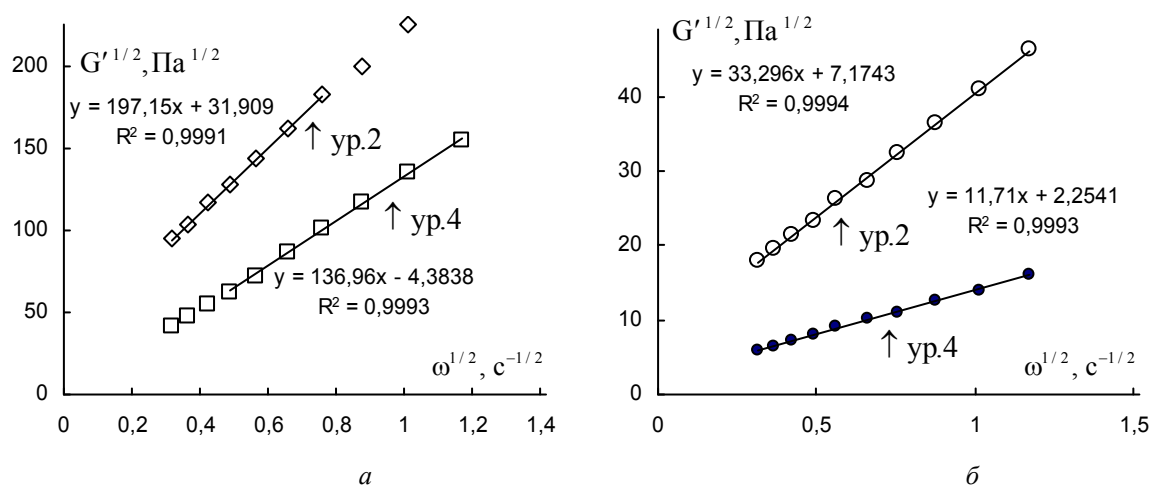


Рис. 3. Зависимость модуля потерь (ромб, круг) и модуля накопления (квадрат, точка) от частоты при амплитуде деформации 5 % и температуре 210 °С в корневых координатах в интервале низких частот:
 а – наноккомпозит PA11/глина с концентрацией 2 мас. %; б – исходный расплав PA11.
 Экспериментальные данные из [3]

Fig. 3. Dependence of the loss modulus (rhombus, circle) and storage modulus (square, point) on frequency at strain amplitude of 5 % and a temperature of 210 °C in root coordinates in the low frequency range:
 а – nanocomposite PA11/clay with concentration of clay filler 2 wt. %; б – pristine RA11 melt.
 Experimental data are taken from [3]

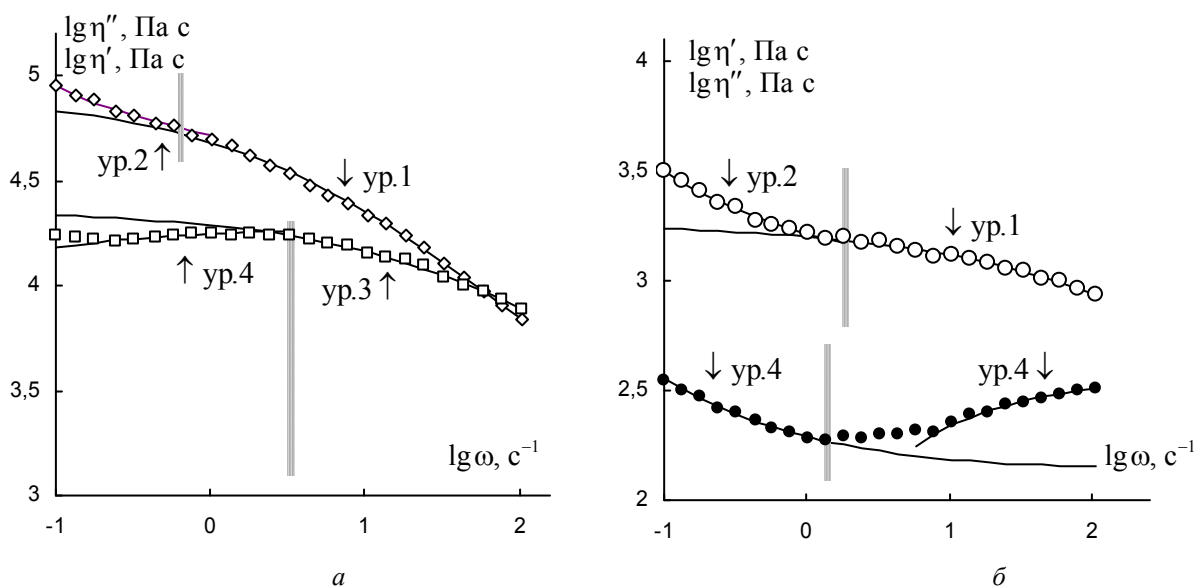


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости (ромб, круг) и динамической упругости (квадрат, точка) от частоты при амплитуде деформации 5 % и температуре 210 °С в двойных логарифмических координатах:
 а – наноккомпозит PA11/глина с концентрацией 2 мас. %; б – исходный расплав PA11.
 Экспериментальные данные из [3]

Fig. 4. Dependence of dynamic viscosity (rhombus, circle) and dynamic elasticity (square, point) on frequency at a strain amplitude of 5 % and a temperature of 210 °C in double logarithmic coordinates:
 а – nanocomposite PA11/clay with concentration of clay filler 2 wt. %; б – pristine RA11 melt.
 Experimental data are taken from [3]

Вязкость полимерного композита при стационарном течении

Для полноты картины рассмотрим характер стационарного течения этого полимерного композита. На рисунке 5 представлены экспериментальные данные из работы [4]. Наблюдается довольно большой разброс экспериментальных значений и большой участок, который можно приближенно считать «ньютоновским». Значительное сдвиговое разжижение присутствует на малом интервале скоростей сдвига (примерно один порядок величины). На выбранных участках, которые ограничены вертикальными линиями на рис. 5, выполнена аппроксимация с помощью обобщенного уравнения течения, представленного здесь в двух эквивалентных формах:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (5, a)$$

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}. \quad (5, б)$$

Обобщенное уравнение течения и физический смысл его коэффициентов описаны в работах [1, 2]. Это уравнение получено при условии, что агрегаты частиц постепенно разрушаются под действием гидродинамических сил по мере увеличения скорости сдвига. Величина коэффициента структурной вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$, рассчитанной для нулевой скорости сдвига, существенно превышает величину коэффициента Кэссона $\eta_c^{1/2}$, связанного с вязкостью предельно разрушенной структуры (табл. 3).

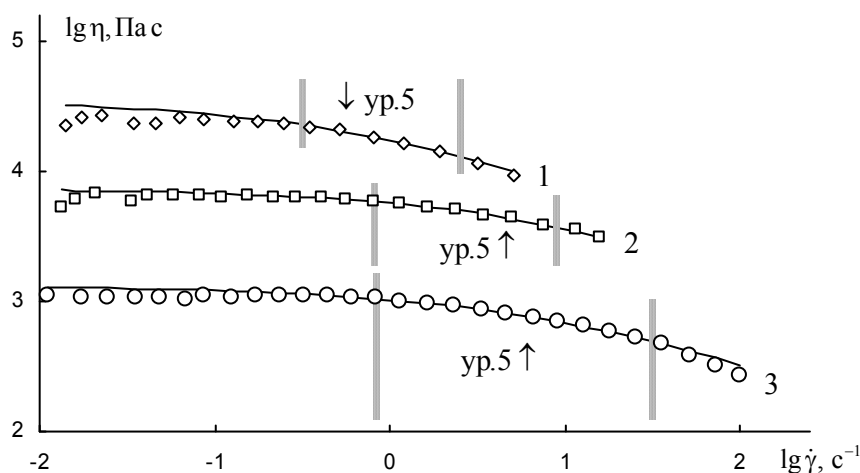


Рис. 5. Зависимость вязкости от скорости сдвига $\eta(\dot{\gamma})$ в двойных логарифмических координатах для нанокompозита PA11/глина с концентрацией 2 мас. % (1), 1 мас. % (2) и исходного расплава PA11 (3) при температуре 210 °С. Экспериментальные данные из [3]

Fig. 5. Dependence of viscosity on shear rate $\eta(\dot{\gamma})$ in double logarithmic coordinates for the PA11/clay nanocomposite with concentration of clay filler 2 wt. % (1), 1 wt. % (2) and the pristine melt PA11 (3) at a temperature of 210 °C. Experimental data are taken from [3]

Таблица 3. Коэффициенты уравнений (4) и (5) для полимерного расплава PA11 и нанокompозита PA11/глина при температуре 210 °С при стационарном равновесном течении и разных концентрациях наночастиц глины

Table 3. Coefficients of equations (4) and (5) for polymer melt PA11 and nanocomposite PA11/clay at a temperature of 210 °C at stationary equilibrium flow and different concentrations of clay nanoparticles

Интервал	Высокие скорости сдвига			Низкие скорости сдвига			
концентрация наночастиц	2 мас. %	1 мас. %	0 мас. %	концентрация наночастиц	2 мас. %	1 мас. %	0 мас. %
$\tau_c^{1/2}, (\text{Па})^{1/2}$	287,7	574,4	170,4	$\tau_{cv}^{1/2}, (\text{Па})^{1/2}$	–0,739	–0,360	0
$\eta_c^{1/2}, (\text{Па с})^{1/2}$	28,2	3,32	7,30	$\eta_{cv}^{1/2}, (\text{Па с})^{1/2}$	153,1	77,8	32,8
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	1,78	6,95	5,88	$\approx \eta_N, (\text{Па с})$	23440	6053	1076
$\tau_c^{1/2}/\chi$	161,6	82,6	28,98	–	–	–	–

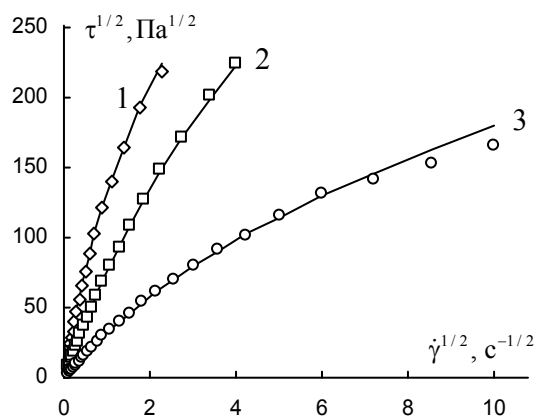
На рисунке 6, а зависимость $\tau(\dot{\gamma})$ представлена в корневых координатах. Исходный расплав PA11 демонстрирует небольшое отклонение от теоретической кривой на малом участке высоких скоростей сдвига. Подобное поведение будем считать началом «срыва течения».

На рисунке 6, б показан участок низких скоростей сдвига, где поведение напоминает «ньютоновское». В этой области низких скоростей сдвига

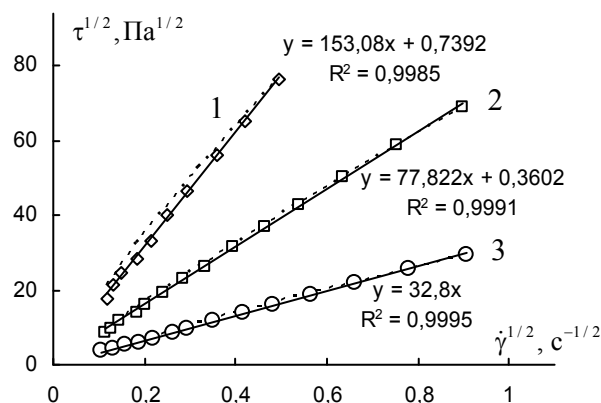
реологическое поведение можно описать уравнением:

$$\tau^{1/2} = \eta_{cv}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} - \tau_{cv}^{1/2}, \quad (6)$$

где коэффициент $\tau_{cv}^{1/2}$ по величине намного меньше коэффициента $\eta_{cv}^{1/2}$ (табл. 3). Пунктирной линией показаны кривые, рассчитанные по уравнению 5.



а



б

Рис. 6. Кривые течения нанокompозита PA11/глина с концентрацией 2 мас. % (1), 1 мас. % (2) и исходного расплава PA11 (3) в корневых координатах при температуре 210 °С :
 а – на полном интервале скоростей сдвига; б – на интервале низких скоростей сдвига

Fig. 6. Flow curves of the nanocomposite PA11/clay with concentration of clay filler 2 wt. % (1), 1 wt. % (2) and the pristine melt PA11 (3) in root coordinates at a temperature of 210 °C:
 а – over full range of shear rates; б – at low shear rates

Такое реологическое поведение соответствует состоянию структуры, при котором происходит одновременное разрушение агрегатов частиц в результате сдвига и формирование агрегатов частиц при столкновениях частиц в сдвиговом течении. Доминирует процесс разрушения агрегатов, поскольку $\tau_{cv}^{1/2} < 0$. С другой стороны, величина $\tau_{cv}^{1/2}$ настолько мала, что поведение при малых скоростях легко принять за «ньютоновское». В исходном расплаве PA11 течение можно считать ньютоновским с хорошей точностью (кривая 3, рис. 6, б). В расплавах PA11/глина течение можно приближенно описывать как ньютоновское со сдвиговой вязкостью η_N , значения которой приведены в табл. 3.

Выводы

Структурная реологическая модель использована для описания результатов реологических измерений полимерных нанокомпозитов, а именно, наночастиц глины в расплаве нейлона-11. В области линейной вязкоупругости на полном интервале частот можно выделить два участка с двумя различными режимами осциллирующего течения. Экспериментальные результаты легче интерпретировать при использовании как двойных логарифмических координат, так и корневых координат.

Характер реологических кривых показывает, что упругое поведение отличается от вязкого на том же интервале частот. Однако реологические уравнения, описывающие эти кривые, следуют из структурной модели.

Вязкоупругое поведение полимерного композита определяется состоянием его структуры в процессе осциллирующего течения, а именно, разрушением или формированием структуры по мере увеличения частоты сдвиговых колебаний.

Список источников / 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. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Вязкость и упругость структурированных жидкостей. М. : Техносфера, 2022. 284 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Viscosity and elasticity of structured liquids. Moscow : Technosphere, 2022, 284 p. (in Russ.)].
3. Богданов Д. Л., Геворкян Э. В., Кузнецов В. С. Релаксация ориентации нематического жидкого кристалла Н8 и его раствора в немезогенном растворителе при наложении магнитного поля // Вестник Московского гос. областного ун-та. Серия: Физика-Математика. 2008. № 1. С. 30–35. ISSN 2072-8514. [Bogdanov D.L., Gevorkyan E.V., Kuznetsov V.S. Relaxation of the orientation of a nematic liquid crystal H8 and its solution in a non-mesogenic solvent under the imposition of a magnetic field. Bull. Moscow State Regional University. Series: Physics-Mathematics, 2008, (1), 30–35. ISSN 2072-8514 (in Russ.)].
4. Xiaofeng He, Jun Yang, Lianchao Zhu, Biao Wang, Guangping Sun, Pengfei Lv, Yee Phang, Tianxi Liu. Morphology and melt rheology of nylon 11 / clay nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci., 2006, **102**, 542–549. DOI: 10.1002/app.24281.

Вклад авторов:

Авторы сделали эквивалентный вклад в эту статью.

Contribution of the authors:

The authors contributed equally to this article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

Вековицев М. П. – <https://orcid.org/0000-0001-9100-9526>

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

Поступила 6.06.2023, одобрена 25.07.2023, принята 10.08.2023
Received 6.06.2023, approved 25.07.2023, accepted 10.08.2023