

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXVI. ВЯЗКОУПРУГОСТЬ РАСПЛАВА ПОЛИСТИРОЛА**

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

Структурная реологическая модель используется для интерпретации результатов динамических измерений различных расплавов полистирола, а именно, полидисперсный полистирол с широким молекулярно-массовым распределением, монодисперсный полистирол с узким молекулярно-массовым распределением, смесь двух образцов полистирола с различной молекулярной массой. Нами выделены различные интервалы циклической частоты, которые соответствуют различным состояниям полимерного расплава. На участке низких частот структура практически не изменяется, на участке высоких частот структура разрушается. Существуют переходные участки между разными режимами сдвиговых осцилляций. Отдельные режимы сдвиговых осцилляций описываются реологическими уравнениями структурной реологической модели.

Ключевые слова: расплавы полистирола, вязкоупругие свойства, структурная реологическая модель.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.4.57

Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXVI. VISCOELASTICITY OF POLYSTYRENE MELT**

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

The structural rheological model has been used to interpret the results of dynamical measurements of different melts of polystyrene, namely the polydisperse polystyrene with broad molecular weight distribution, the monodisperse polystyrene with narrow molecular weight distribution and the mixture of two samples of polystyrene with different molecular masses. We have distinguished different intervals of the cyclic frequency, which correspond to different states of polymer melt. In the low-frequency region, the structure of polymer melts remains practically unchanged, while in the high-frequency region the structure is destructed. There are transitional regions between different regimes of shear oscillations. Separate regimes of shear oscillations are described by rheological equations of the structural rheological model.

Key words: polystyrene melts, viscoelastic properties, structural rheological model.

1. Введение

Динамические измерения вязкоупругих свойств полимерных расплавов в области линейной вязкоупругости, т. е. при малых значениях сдвиговой деформации, интерпретируются в сфере теоретической реологии с помощью релаксационных спектров. При этом считают, что внутренняя структура образца полимера не изменяется в процессе испытаний на всем диапазоне частот колебаний, а изменяется характер релаксации всего образца, обусловленный упругими и вязкими характеристиками макромолекул, многие из которых связаны зацеплениями.

Как осциллирующее сдвиговое течение, так и стационарное (устойчивое) течение расплавов полимеров часто рассматривались как результат взаимодействия упругих и вязких свойств полимеров с использованием механических моделей Максвелла, Кельвина – Фойхта, Бургерса и различных молекулярных моделей, где основную роль играют времена релаксации полимерной системы.

С другой стороны, еще В. Оствальд приписывал нелинейное неньютоновское течение полимеров наличию некоторой структуры. Такой подход позволил использовать для описания реологии полимеров реологические уравнения, разработанные для структурированных дисперсных систем, например уравнение Кросса и другие степенные уравнения (Карро и Карро – Яшида).

П. А. Ребиндер сформулировал принцип реологии для структурированных систем: вязкость определяется структурой и остается неизменной до тех пор, пока неизменна структура материала. Развивая это утверждение, можно предположить, что упругие характеристики веществ также определяются структурой. Тогда характер изменения структуры под влиянием сдвигового течения обуславливает вид реологических кривых, связанных с упругими свойствами, а именно, функции модуля накопления $G'(\omega)$ и первой разности нормальных напряжений $N_1(\dot{\gamma})$.

Предложенная нами структурная реологическая модель [1, 2] описывает реологические кривые как отражение изменений во внутренней структуре образца. При этом основным фактором, изменяющим структуру вещества, является скорость сдвига $\dot{\gamma}$ при стационарном сдвиговом течении и амплитуда скорости сдвига $\gamma_0 \omega$ при сдви-

говых осцилляциях. Если воздействие сдвиговых колебаний на структуру системы аналогично воздействию простого сдвигового течения, то уравнения, полученные для стационарного сдвигового течения можно обобщить на случай сдвиговых колебаний ($\dot{\gamma} = k \gamma_0 \omega$), где k – некоторый постоянный коэффициент.

2. Реологические характеристики расплавов полистирола

Начнем рассмотрение вязкоупругих реологических свойств с анализа реологических кривых $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ полидисперсного полистирола [3] с широким молекулярно-массовым распределением ($M_w = 230000$ г/моль, $M_n = 60000$ г/моль, $M_w / M_n = 3,8$). Экспериментальные данные приведены на графике (рис. 1). Они аппроксимированы нами с помощью реологических уравнений [1] следующего вида, которые используются на отдельных участках реологической кривой.

Сдвиговые колебания на участках, где происходит разрушение структуры, описываются [1] уравнениями:

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

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

Здесь первое слагаемое относится к структурной вязкости или упругости, второе относится к вязкости или упругости отдельных макромолекул.

При низких частотах, где предположительно структура не изменяется, функции $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ описываются линейными зависимостями вида:

$$G''^{1/2} = g_0' \omega^{1/2}, \quad (3)$$

$$G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2} = g_0''(\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}). \quad (4)$$

При очень низких частотах сдвиговых колебаний иногда наблюдается тенденция к квадратичной зависимости $G' \sim \omega^2$. Все буквенные обозначения в формулах, кроме G' , G'' и ω , являются постоянными коэффициентами и определяются методом нелинейной регрессии в процессоре Excel.

Описанные выше уравнения можно назвать реологическими, поскольку они описывают связь между реологическими величинами, измеряемыми при сдвиговых осцилляциях.

Коэффициенты реологических уравнений должны иметь ясный физический смысл. Коэффициенты η'_∞ и η''_∞ соответствуют предельному значению динамической вязкости и предельному значению динамической упругости системы с полностью разрушенной структурой, что для полимерных систем означает отсутствие зацеплений между

макромолекулами. Коэффициенты g' и g'' пропорциональны силе сцепления между макромолекулами, которая требуется для разрыва зацеплений. Коэффициенты χ' и χ'' пропорциональны вероятности спонтанного разрыва зацеплений в результате теплового движения и равны нулю при отсутствии спонтанного разрыва (табл.).

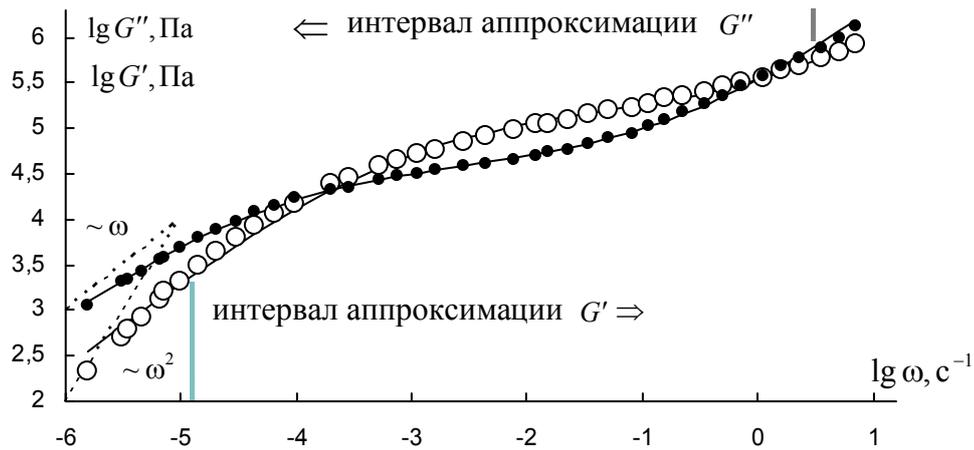


Рис. 1. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты в логарифмических координатах для расплава линейного полистирола с широким молекулярно-массовым распределением (CAS0993-53-6) при 120 °С. Экспериментальные данные из [3]

Fig. 1. The dependence of the storage modulus (circles) and loss modulus (dots) on the cyclic frequency in logarithmic coordinates for the melt of the linear polystyrene with broad molecular mass distribution (CAS0993-53-6) at 120 °C. The experimental data are taken from [3]

Вертикальные линии на графиках указывают на границы интервалов аппроксимации экспериментальных данных уравнениями (1) и (2). Пунктирные линии показывают возможные линейные или квадратичные зависимости измеряемых величин $G' \sim \omega^2$ или $G'' \sim \omega$. На рисунке 2 показаны вязкоупругие характеристики в корневых координатах, для этих реологических кривых производится аппроксимация по уравнениям (1) и (2) с минимизацией суммы квадратов разностей $СКР = \sum (G^{1/2} - G_{расч}^{1/2})$.

Динамические измерения образца полистирола [3] проведены на широком интервале скоростей сдвига ω от 10^{-6} c^{-1} до 10 c^{-1} . Примечатель-

но, что уравнение (1) справедливо практически на всем интервале измерений, за исключением трех точек при наибольших частотах, где можно предположить начало «срыва вязкости», сходного со срывом течения при стационарном течении.

Упругие свойства полимера описываются уравнением (2), начиная примерно с частоты 10^{-3} c^{-1} до предельной частоты 10 c^{-1} . На интервале низких частот функция $G'(\omega)$ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью (уравнение 4), что представлено на графике уравнением «тренда».

В работе [4] эти экспериментальные данные [3] описываются с помощью обобщенной модели Максвелла, релаксационный спектр которой насчитывает $12 * 2$ коэффициентов.

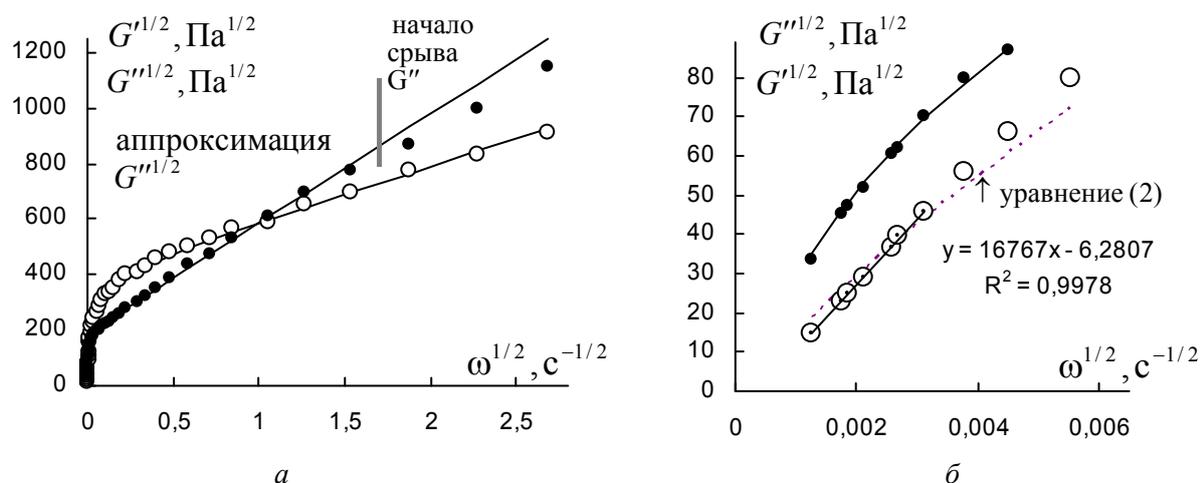


Рис. 2. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты для расплава линейного полистирола с широким молекулярно-массовым распределением (CAS0993-53-6) при 120 °С: *a* – в корневых координатах на полном интервале измерений, *b* – в корневых координатах при низких циклических частотах. Экспериментальные данные из [3]

Fig. 2. The dependence of the storage modulus (circles) and loss modulus (dots) on the cyclic frequency for the melt of the linear polystyrene with broad molecular weight distribution (CAS0993-53-6) at 120 °С:

a – in root coordinates in the entire measurement interval, *b* – in root coordinates at low cyclic frequencies.

The experimental data are taken from [3]

Таблица. Коэффициенты уравнений модуля потерь и модуля накопления для различных образцов расплава полистирола (система СИ)

Table. The coefficients of the equations of the loss modulus and the storage modulus for various polystyrene melt samples (SI)

Полимер		Динамическая вязкость G'' , η'			Упругость G' , η''		
образец	T °С	g'	$\eta_{\infty}'^{1/2}$	χ'	g''	$\eta_{\infty}''^{1/2}$	χ''
Линейный полистирол CAS0993-53-6	120	195,5	392,5	0,0058	393,4	200,6	0,025
Полистирол PS-290k	130	326,3	149,0	0,375	464,7	87,3	0,019
Полистирол PS-550k	130	401,5	131,2	0,699	468,4	82,0	0,008
Смесь 1:1 расплавов полистирола, (4)	–	165,2	3,95	0	420,6	2,32	0,421
Смесь 1:1 расплавов полистирола, (2)	–	88,9	64,1	0	128,2	69,7	0,037

В первой колонке в скобках указаны номера участков на реологической кривой.

Реологические кривые $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ для монодисперсного полистирола представлены в работе [4]. Полистирол PS-290k имеет значение среднемассовой молекулярной массы $M_w = 285000$ г/моль и индекс полидисперсности $PDI = 1,08$. Экспериментальные данные приведены на графике (рис. 3 и 4)

и аппроксимированы уравнениями (1) и (2). Интервалы аппроксимации указаны на графике (рис. 3), причем наблюдается возможный «срыв вязкости» и «срыв упругости» при высоких частотах (рис. 4, *a*).

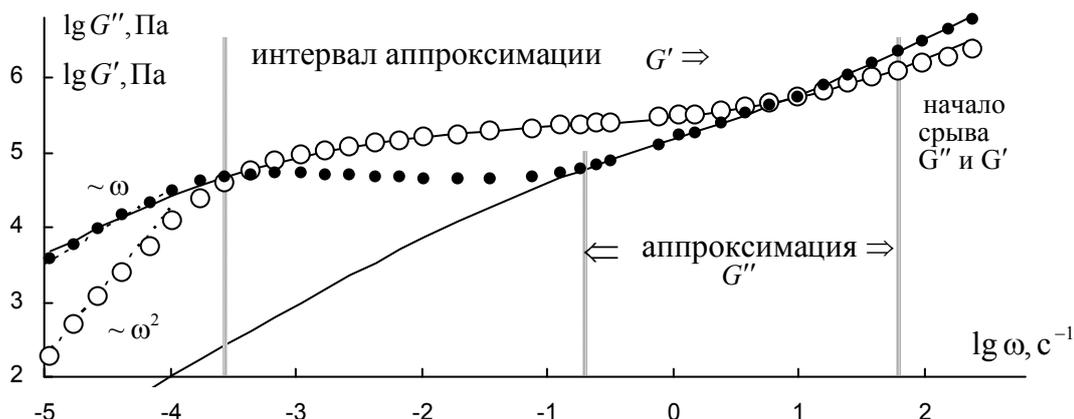


Рис. 3. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты в логарифмических координатах для расплава полистирола с узким молекулярно-массовым распределением (PS-290k) при 130 °С. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 3. The dependence of the storage modulus (circles) and loss modulus (dots) on the cyclic frequency in logarithmic coordinates for the melt of the polystyrene with narrow molecular weight distribution (PS-290k) at 130 °C. Experimental data are taken from [4]

Кривая вязкости $G''(\omega)$ демонстрирует волнообразный участок «псевдоплато» на среднем интервале частот, где имеется небольшое снижение величины G'' с ростом ω . При очень низких частотах (менее $0,007 \text{ c}^{-1}$) наблюдается линейная зависимость (уравнение 3), представленная «трендом» на рис. 4, б.

Функция $G'(\omega)$ хорошо аппроксимируется на интервале частот от 10^{-3} c^{-1} до примерно 60 c^{-1} , где начинается предполагаемый переход к «срыву G'' и G' ». Плато на участке средних частот отсутствует (рис. 3, а). При очень низких частотах сдвиговых колебаний появляется линейная зависимость (рис. 4, б), соответствующая уравнению (4).

Сходные результаты представлены в той же работе [4] для монодисперсного полистирола

PS-550k, который имеет значение среднемассовой молекулярной массы $M_w = 545000 \text{ г/моль}$ и индекс полидисперсности $PDI = 1,12$. На рис. 5, а показан интервал аппроксимации функции $G''(\omega)$ от $0,1 \text{ c}^{-1}$ до максимальной заданной частоты. При более низких частотах наблюдается волнообразный участок «псевдоплато» (от 10^{-5} до 10^{-1} c^{-1}).

Кривая упругости $G'(\omega)$ аппроксимируется уравнением (2) на интервале частот от 10^{-5} c^{-1} до возможного «срыва G'' », примерно при частоте 60 c^{-1} (рис. 6, а).

При очень низких частотах функция $G'(\omega)$ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью (уравнение 4), которая представлена на графике уравнением «тренда» (рис. 6, б).

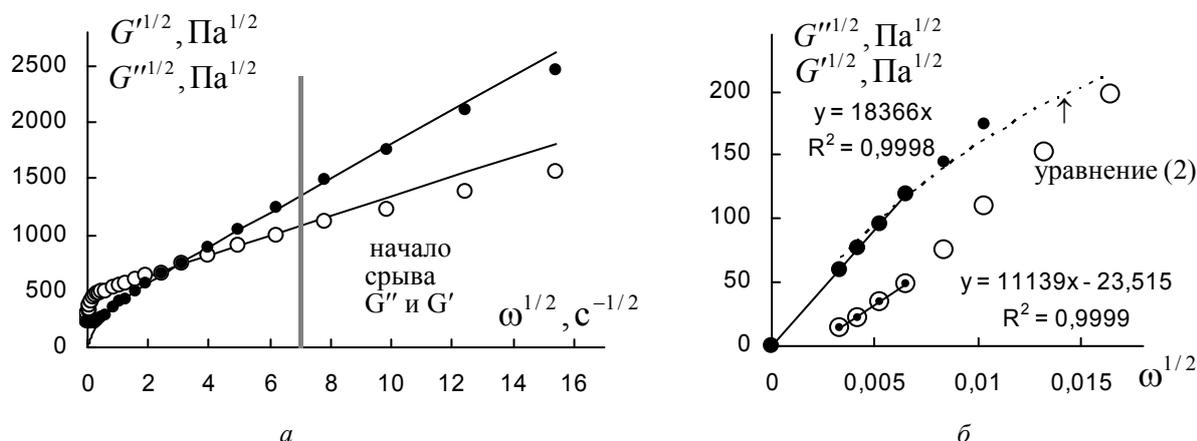


Рис. 4. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты полистирола с узким молекулярно-массовым распределением (PS-290k) при 130 °C: a – в корневых координатах на полном интервале измерений, b – в корневых координатах при низких циклических частотах. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 4. The dependence of the storage modulus (circles) and loss modulus (dots) on the cyclic frequency of the polystyrene with narrow molecular weight distribution (PS-290k) at 130 °C: a – in root coordinates in the entire measurement interval, b – in root coordinates at low cyclic frequencies. The experimental data are taken from [4]

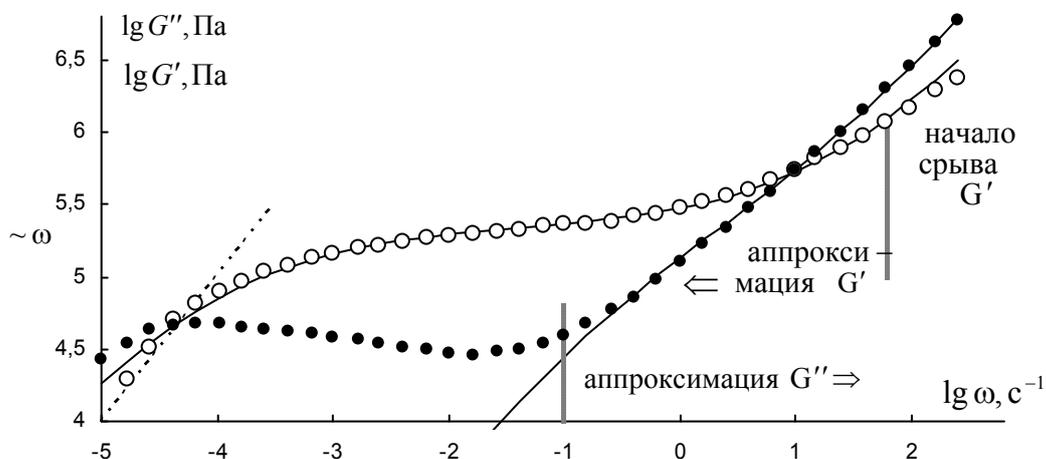


Рис. 5. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты в логарифмических координатах для расплава полистирола с узким молекулярно-массовым распределением (PS-550k) при 130 °C. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 5. The dependence of the storage modulus (circles) and loss modulus (dots) on the cyclic frequency in logarithmic coordinates for the melt of the polystyrene with narrow molecular weight distribution (PS-550k) at 130 °C. Experimental data are taken from [4]

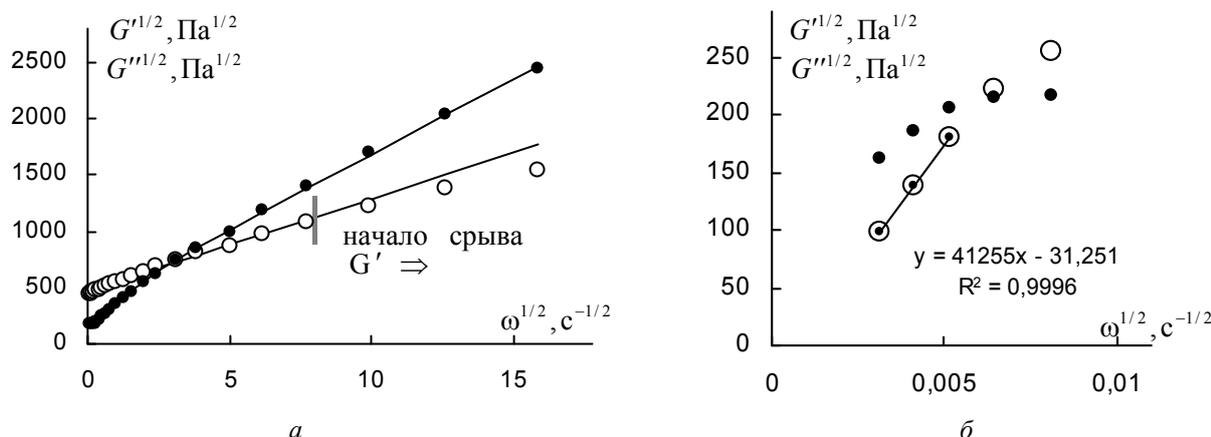


Рис. 6. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты полистирола с узким молекулярно-массовым распределением (PS-550k) при 130 °С: а – в корневых координатах на полном интервале измерений, б – в корневых координатах при низких циклических частотах. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 6. The dependence of the storage modulus (circles) and loss modulus (dots) on the cyclic frequency of the polystyrene with narrow molecular weight distribution (PS-550k) at 130 °C: а – in root coordinates in the entire measurement interval, б – in root coordinates at low cyclic frequencies. The experimental data are taken from [4]

3. Реологические характеристики расплава смеси двух образцов полистирола с различной молекулярной массой

Расплав смеси двух полимеров с различной молекулярной массой может демонстрировать разделение полной реологической кривой на участки с различным характером течения, которые уже

наблюдались в случае отдельных полимеров. Рассмотрим реологическое поведение смеси 50 % монодисперсного полистирола с $M_w = 125000$ г/моль и 50 % монодисперсного полистирола с $M_w = 750000$ г/моль [5]. Экспериментальные данные и результаты аппроксимации показаны на рис. 7 и в табл.

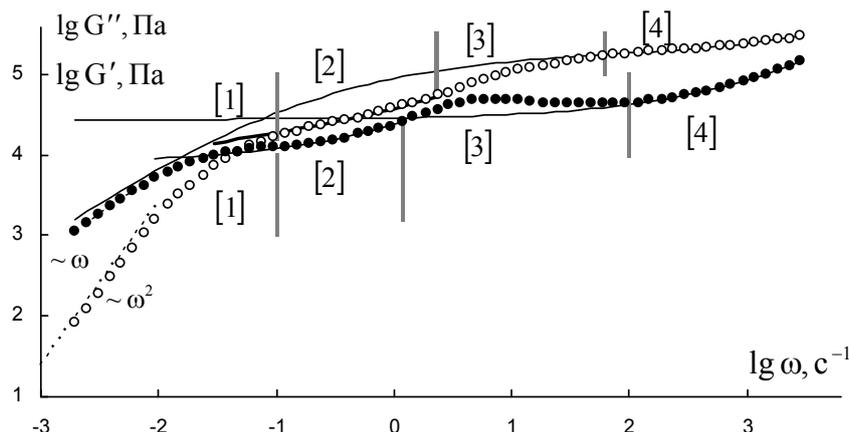


Рис. 7. Зависимости модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты в логарифмических координатах для расплава смеси (1:1) двух монодисперсных полистиролов с молекулярной массой $M = 125000$ и $M = 750000$. Экспериментальные данные из [5]

Fig. 7. The dependence of the storage modulus (circles) and loss modulus (dots) on the cyclic frequency in logarithmic coordinates for the melt of the mixture (1:1) of two monodisperse polystyrenes with the molecular weights $M = 125000$ and $M = 750000$. Experimental data are taken from [5]

Кривая вязкости $G''(\omega)$ разделена на четыре участка (рис. 7). На участке (4) высоких частот справедлива аппроксимация уравнением (1) с коэффициентом $\chi = 0$, что подтверждается на рис. 8, а. На участке (3) наблюдается волнообразный уча-

сток «псевдоплато». На участке (2) выполняется уравнение (1) с коэффициентом $\chi = 0$, что подтверждается на рис. 9, б. На участке (1) происходит переход к линейной зависимости (уравнение 3) при низких частотах, что показано на рис. 9, б.

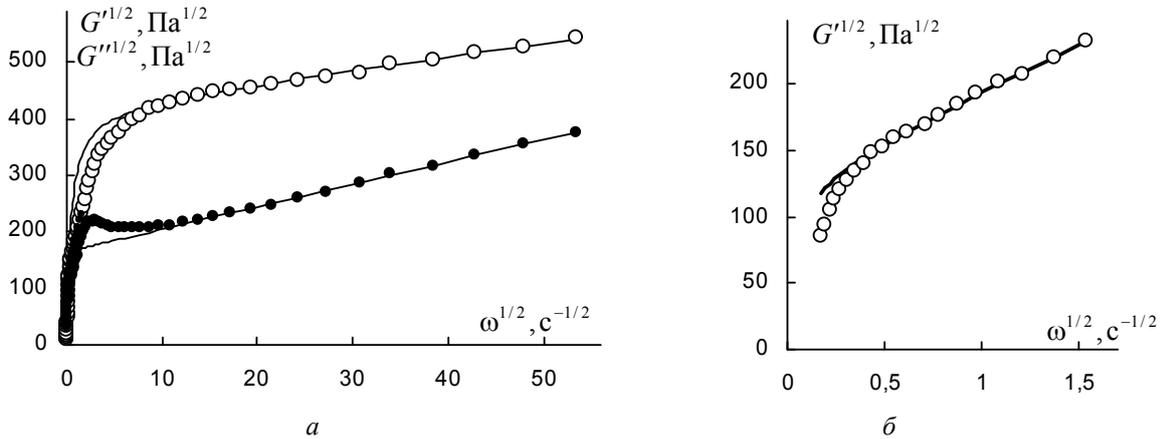


Рис. 8. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты для расплава смеси двух монодисперсных полистиролов (1:1): а – в корневых координатах на полном интервале измерений, б – в корневых координатах на интервале средних циклических частот. Экспериментальные данные из [5]

Fig. 8. The dependence of the storage modulus (circles) and loss modulus (dots) on the cyclic frequency of the melt of the mixture of two monodisperse polystyrenes (1:1): а – in root coordinates in the entire measurement interval, б – in root coordinates in the interval of the average cyclic frequencies. The experimental data are taken from [5]

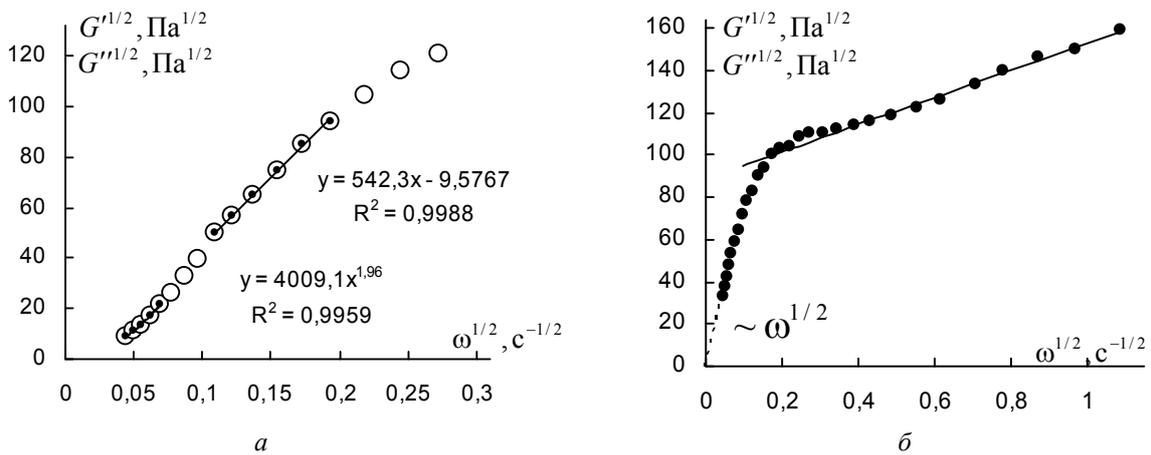


Рис. 9. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты для расплава смеси двух монодисперсных полистиролов (1:1): а – в корневых координатах на интервале низких частот, б – в корневых координатах на интервале низких и средних циклических частот. Экспериментальные данные из [5]

Fig. 9. The dependence of the storage modulus (circles) and loss modulus (dots) on the cyclic frequency for the melt of the mixture of two monodisperse polystyrenes (1:1): а – in root coordinates in the low frequency interval, б – in root coordinates in the interval of low and average cyclic frequencies. The experimental data are taken from [5]

Функция $G'(\omega)$ аппроксимируется на участке частот (4) уравнением (1), что подтверждается на рис. 8, а. Участок (3) можно считать переходным между участками (4) и (2). На участке (2) средних частот выполняется уравнение (2), что подтверждается на рис. 8, б. На участке (1) низких частот наблюдаются два режима: прямолинейная зависимость, описываемая уравнением (4), и зависимость, близкая к квадратичной (рис. 9, а). Отметим, что на рис. 8, а не наблюдается переход к «срыву G'' » или «срыву G' » на высоких циклических частотах.

4. Выводы

В рамках структурной реологической модели [1, 2] рассмотрены результаты динамических измерений расплавов полистирола, которые обычно интерпретируют с помощью уравнений линейной вязкоупругости, используя дискретный релаксационный спектр [3–5]. Использование уравнений структурной реологической модели (1)–(4) позволяет выделить интервалы циклической частоты, где наблюдаются различные режимы сдвиговых колебаний. Уравнения (1) и (2) справедливы в области высоких циклических частот. В отдельных случаях можно допустить переход к «срыву G'' » или «срыву G' » при дальнейшем повышении частоты.

На участке низких частот функция $G''(\omega)$ обычно описывается линейной зависимостью (уравнение 3), т. е. сходно с напряжением сдвига при ньютоновском течении. Функция $G'(\omega)$ обычно описывается на участке низких частот линейной зависимостью (уравнение 4). Зависимость $G'(\omega)$, близкая к квадратичной, наблюдается только при очень низких частотах в случае смеси расплавов полистирола.

Таким образом, характер реологических кривых при сдвиговых осцилляциях описывается

как результат изменений структуры полимерного образца при изменении амплитуды скорости сдвиговых колебаний $\gamma_0 \omega$. На участке низких частот структура практически не изменяется, на участке высоких частот структура разрушается, и существует промежуточный участок между этими двумя режимами сдвиговых колебаний.

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. Структурное обоснование неньютоновского течения // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2017. Т. 58, № 2. С. 59–82. [Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Structural Rationale of a Non-Newtonian Flow. *Moscow University Bulletin. Ser. 2: Chemistry*, 2017, 72 (2), 69–91. DOI: 10.3103/S0027131417020031].
3. Rasmusstn N.K., Eriksson T. Gas displacement of polymer melts in cylinder. Experiments and viscoelastic simulations. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2007, 143, 1–9.
4. Qian Huang. Molecular Rheology of Complex Fluids. *Ph. D. Thesis*. Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, 2013, 203 p.
5. Baumgaertel M., Winter H.H. Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data. *Rheol. Acta*, 1989, 28, 511–519.

Поступила в редакцию 29.08.2018 г.
Received 29 August 2018