

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXI. РЕОЛОГИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА**

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

Реологические данные раствора полиизобутилена в декагидронафталине рассмотрены в рамках структурной реологической модели. В условиях стационарного течения кривые течения описываются обобщенным уравнением течения. При низких скоростях сдвига наблюдается участок ньютоновского течения. Срыв течения возникает при высоких скоростях сдвига. В условиях динамических измерений аналогичные участки наблюдаются на кривой динамической вязкости. Это является свидетельством того, что вязкость при стационарном сдвиговом течении и вязкость при сдвиговых колебаниях имеют сходный характер. Кривые модуля накопления в общем случае содержат три участка. При высоких частотах кривая описывается уравнением упругости, сходным с обобщенным уравнением течения. При более низких частотах наблюдается линейная зависимость в корневых координатах. В отдельных случаях при очень низких частотах наблюдается степенная зависимость модулей накопления.

Ключевые слова: полимерные растворы, структурная реологическая модель, стационарное течение, модули накопления, модули потерь.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.80

Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXI. RHEOLOGY OF POLYISOBUTYLENE SOLUTIONS**

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

The rheological data of the solution of polyisobutylene in decahydronaphthalene are considered in terms of structural rheological model. Under conditions of steady flow the flow curves are described by the generalized flow equation. At low shear rates the region of Newtonian flow is observed. The flow disruption occurs at high shear rates. Under conditions of dynamic measurements similar plots are observed on the curve of dynamic viscosity. It is the evidence that viscosity at shear steady flow and viscosity at shear vibrations have the similar character. Curves of the storage modulus, in general, contain three plots. At high frequencies the curve is described by the equation of elasticity, similar to the generalized flow equation. At lower frequencies there is a linear dependence in the root coordinates. In some cases, at very low frequencies power dependence of the storage modulus are observed.

Key words: polymer solutions, structural rheological model, steady flow, storage modulus, loss modulus.

Введение

Для описания реологического поведения расплавов и растворов полимеров обычно применяют два вида реологических моделей. В одной модели сдвиговая вязкость $\eta(\dot{\gamma})$ аппроксимируется на всем интервале измерений полуэмпирическим уравнением, включающим в себя степенную зависимость. Часто используют реологические уравнения Кросса, Карро, Карро – Яшида, где имеются четыре или пять подгоночных коэффициентов [1, 2]. В другой модели используют идею релаксационного спектра, который рассчитывают из данных динамических измерений, т. е. по значениям модулей упругости и вязкости $G'(\omega)$, $G''(\omega)$. Полученные спектральные характеристики затем используют при расчете сдвиговой вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ и первой разности нормальных напряжений $N_1(\dot{\gamma})$ [1, 2, 3]. В этих моделях предполагается, что структура системы не изменяется или изменяется единообразно на всем интервале скоростей сдвига или частот сдвиговых колебаний; поэтому одна теоретическая кривая может быть распространена на весь интервал измерений.

В рамках новой структурной реологической модели [4] полный интервал скоростей или частот разбивается на отдельные участки в соответствии с характером изменения структуры. Если структура не изменяется, то экспериментально наблюдается постоянная вязкость. Если структура разрушается, то сдвиговая и динамическая вязкости уменьшаются, если степень структурированности системы возрастает, то вязкость увеличивается. Аналогично можно описать параметры упругости $G'(\omega)$ и $N_1(\dot{\gamma})$.

Рассмотрим особенности реологического поведения полимерного раствора при различных концентрациях полимера на примере раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*), который был исследован [5] с помощью ротационного вискозиметра (система конус-плоскость). В оригинальной статье [5] реологическое поведение полимерного раствора хорошо описывается теорией, основанной на релаксационном спектре с 11 временами релаксации и дополнительными коэффициентами для функции затухания (всего 23 коэффициента).

Реологические кривые и их интерпретация

Реологические данные [5] для стационарного течения описываются нами в рамках структурной реологической модели [4]. Реологические кривые представлены здесь в двойных логарифмических и в корневых координатах (рис. 1, 2). Реологические данные аппроксимируются обобщенным уравнением течения:

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

При расчете была выбрана сумма квадратов разностей СКР = $\sum (\tau^{1/2} - \tau_{\text{расч}}^{1/2})^2$.

Коэффициент компактности χ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого ассоциата макромолекул ($\chi = 0$ в случае сплошной сетки). Величина χ пропорциональна вероятности спонтанного разрыва зацеплений макромолекул. Коэффициент агрегации τ_c пропорционален вероятности самопроизвольного возникновения зацеплений между макромолекулами. Он характеризует уровень агрегации системы приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига только при условии $\chi \rightarrow 0$.

Коэффициент вязкости Кэссона η_c равен предельной вязкости системы при полном разрыве всех зацеплений между макромолекулами, что предполагается при бесконечно большой скорости сдвига.

При высоких концентрациях полимера (рис. 1) наблюдается явление срыва течения, т. е. при высоких скоростях сдвига напряжение сдвига уменьшается с ростом скорости или остается постоянным. Для всех рассмотренных концентраций прямой расчет по обобщенному уравнению течения (ОУТ) приводит к отрицательным значениям предельной вязкости $\eta_c^{1/2}$. Поэтому в качестве коэффициента вязкости Кэссона нами выбрано значение вязкости растворителя $\eta_0 = 0,00241$ Па с, т. е. нижний предел возможного значения вязкости, равный вязкости дисперсионной среды.

Таким образом, в обобщенном уравнении течения (ОУТ) появляются два подгоночных коэффициента $\tau_c^{1/2}$ и χ .

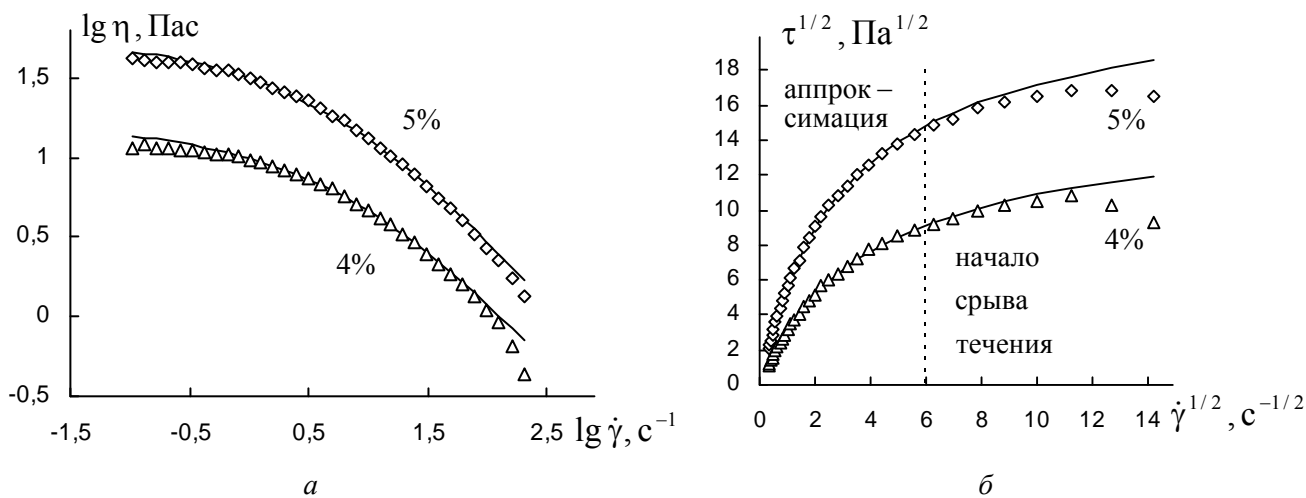


Рис. 1. Кривые течения раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*), представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью обобщенного уравнения течения с коэффициентами, приведенными в табл. 1. Указаны значения концентрации, район аппроксимации и район начала срыва течения. Экспериментальные данные из [5]

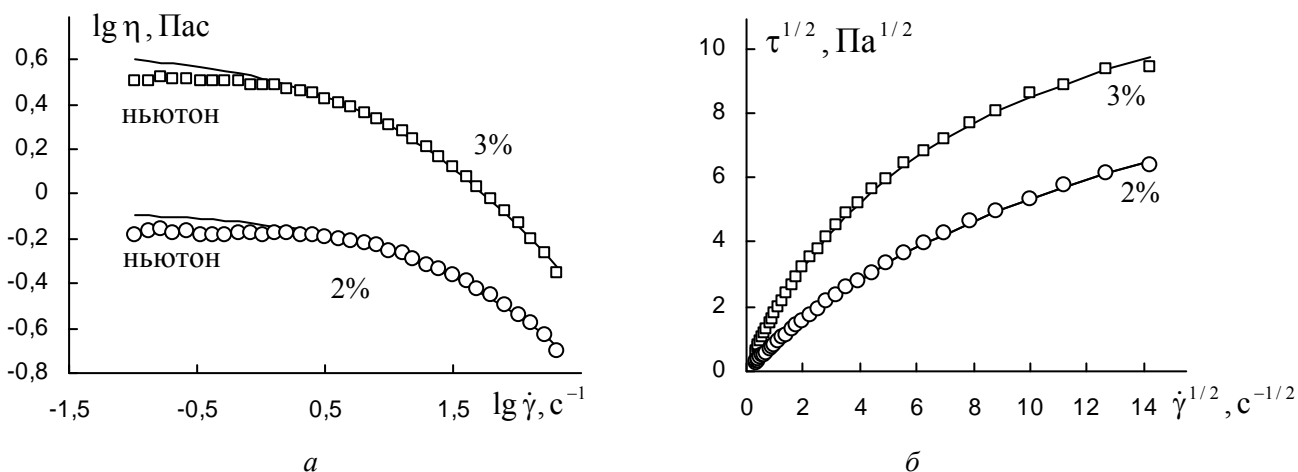


Рис. 2. Кривые течения раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*), представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью обобщенного уравнения течения с коэффициентами, приведенными в табл. 1. Указаны концентрации и район ньютоновского течения. Аппроксимация по ОУТ на всем интервале измерений. Экспериментальные данные из [5]

Таблица 1. Коэффициенты обобщенного уравнения течения растворов полимера полиизобутилен (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*). Значение предельной вязкости выбрано равным $\eta_c = \eta_0 = 0,00241$ Па с

Концентрация %	$\tau_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	$\tau_c^{1/2}/\chi$
5	21,4	2,9	7,57	7,52
4	14,1	3,5	4,02	3,97
3	13,1	6,4	2,1	2,0
2	10,9	12,5	0,92	0,87

При увеличении концентрации величина $\tau_c^{1/2}$ увеличивается, величина χ уменьшается. Эти изменения соответствуют увеличению степени агрегации системы, т. е. увеличению количества зацеплений между макромолекулами, и уменьшению вероятности разрыва зацеплений. Структурная часть вязкости, представленная выражением $\tau_c^{1/2}/\chi$, также увеличивается с концентрацией полимера.

Появление ньютоновских участков при снижении концентрации до 3 % и 2 % (рис. 2) показывает, что при низких скоростях гидродинамические силы недостаточно велики для разрыва зацеплений между макромолекулами. При концентрации 1 % поведение раствора полимера уже является практически ньютоновским на всем диапазоне скоростей с вязкостью примерно 0,12 Па·с.

Динамические измерения были выполнены при деформации 50 %. Кривые динамической вязкости $\eta'(\omega)$ и модуля вязкости $G''(\omega)$ по своей форме сходны с кривыми сдвиговой вязкости

$\eta(\dot{\gamma})$ и напряжения сдвига $\tau(\dot{\gamma})$. Наблюдаются участки постоянной вязкости при низких частотах (явление, сходное с ньютоновским течением) и участки снижения величины модуля вязкости с увеличением частоты (явление, сходное со срывом течения). Расчет проводился нами по уравнению модуля вязкости [4]:

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

где коэффициент g' показывает уровень агрегации частиц или плотность зацеплений макромолекул, коэффициент χ' указывает на тенденцию образования рыхлых агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул, коэффициент $\eta_\infty'^{1/2}$ описывает вязкость, возникающую за счет обтекания отдельных частиц или макромолекул.

Кривые динамической вязкости $\eta'(\omega)$ и модуля вязкости $G''(\omega)$ показаны на рис. 3–5.

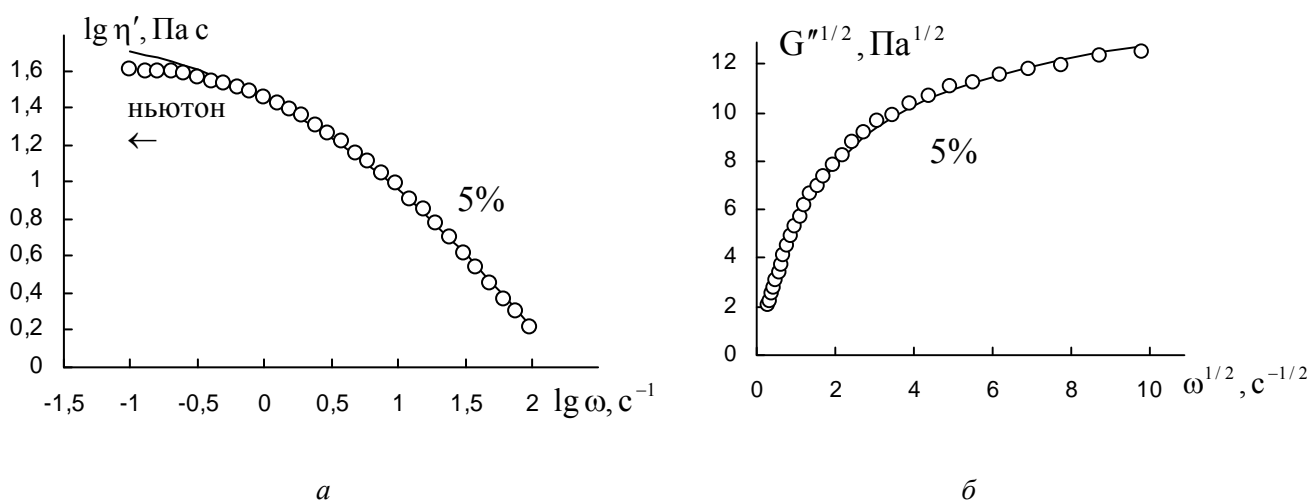


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости и модуля вязкости (модуля потерь) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью уравнения вязкости (2) с коэффициентами, приведенными в табл. 2. Аппроксимация проведена на всем интервале измерений. Экспериментальные данные из [5]

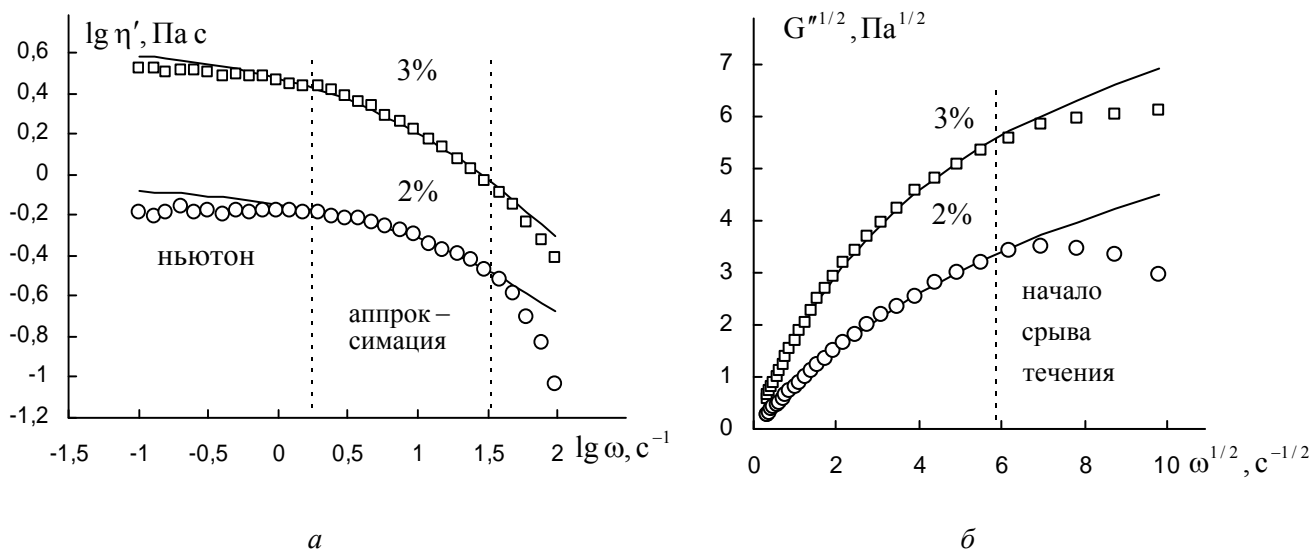


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости и модуля вязкости (модуля потерь) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а) в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью уравнения вязкости (2) с коэффициентами, приведенными в табл. 2. Указаны район «срыва течения» и район «ньютоновского течения». Экспериментальные данные из [5]

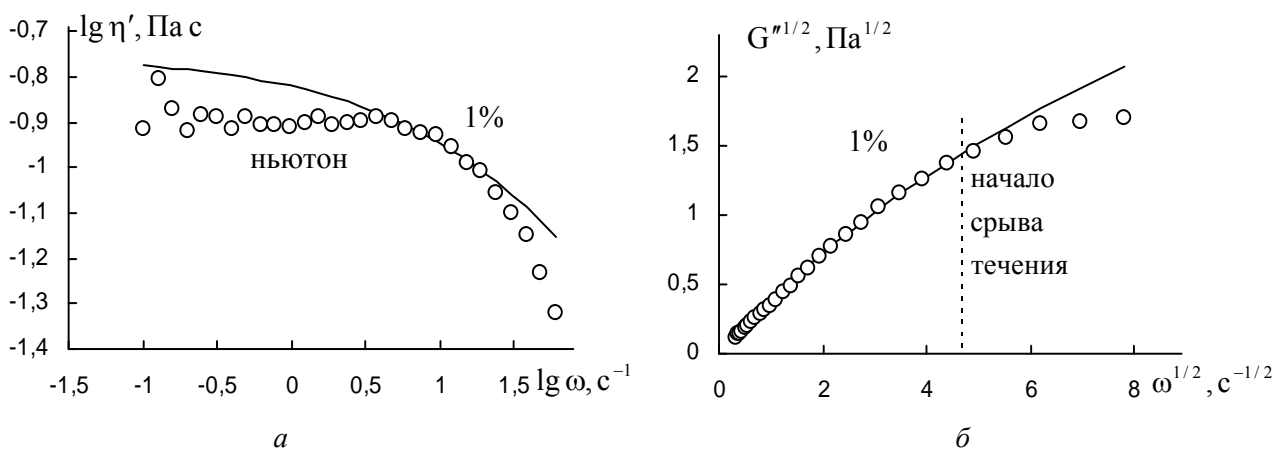


Рис. 5. Зависимость модуля вязкости (модуля потерь) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью уравнения вязкости (2) с коэффициентами, приведенными в табл. 2. Указаны район «срыва течения» и район «ньютоновского течения». Экспериментальные данные из [5]

При увеличении концентрации полимера коэффициент g' увеличивается, что соответствует увеличению плотности зацеплений макромолекул, величина коэффициента χ' уменьшается, что соответствует уменьшению вероятности разрыва за-

цеплений. Коэффициент η'_{∞} описывает динамическую вязкость, возникающую в системе макромолекул, где зацепления отсутствуют. В данном случае значение η'_{∞} принято равным вязкости растворителя.

Таблица 2. Коэффициенты уравнений вязкости и упругости растворов полимера полиизобутилен (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*). Значение предельной вязкости выбрано $\eta'_{\infty} = \eta_0 = 0,00241$ Па с

Концентрация %	Вязкость G'', η'				Упругость G', η''		
	g'	$\eta'^{1/2}_{\infty}$	χ'	g'/χ'	g''	$\eta''^{1/2}_{\infty}$	χ''
5	14,43	0,0491	1,73	8,34	21,9	0,142	4,76
4	10,23	0,0491	2,44	4,19	17,2	0,067	7,34
3	9,46	0,0491	4,61	2,05	11,3	0,323	14,68
2	7,39	0,0491	8,24	0,90	–	–	–
1	4,06	0,0491	10,96	0,37	–	–	–

Кривые упругости $G'(\omega)$ представлены в корневых координатах (рис. 6—10) на полном интервале циклических частот и отдельно на участке низких частот. На участке высоких частот используется уравнение модуля упругости [4]:

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

Первое слагаемое представляет собой структурную часть модуля упругости, обусловленную

ассоциатами макромолекул; второе слагаемое описывает часть модуля упругости, связанную с отдельными макромолекулами. Все буквенные обозначения в формулах (2) и (3), кроме G и ω являются постоянными коэффициентами.

При низких частотах используется эмпирическая линейная зависимость вида

$$G'^{1/2} = g''_0 \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}. \quad (4)$$

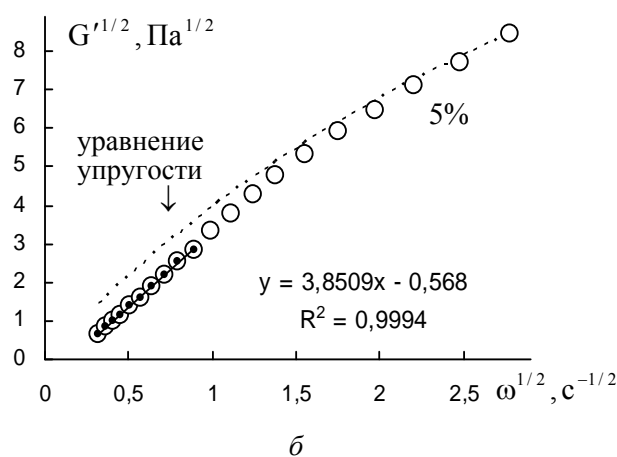
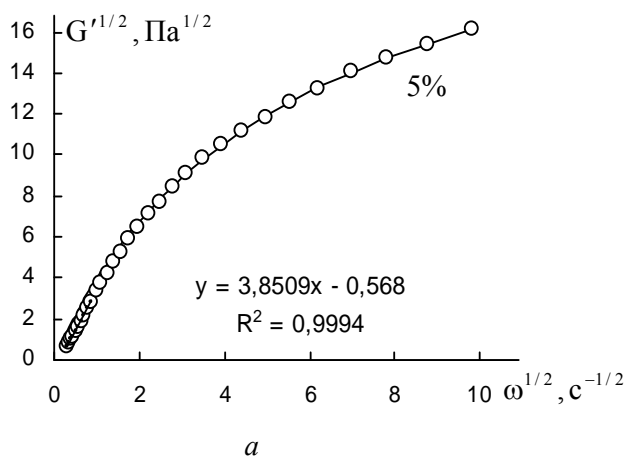


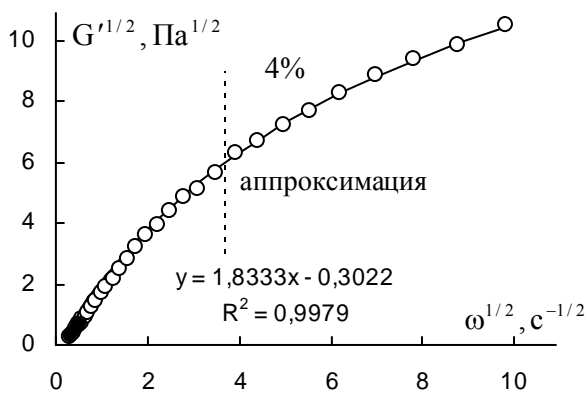
Рис. 6. Зависимость модуля упругости (модуля накопления) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах на всём интервале частот (а), на участке низких частот (б). Кривая построена с помощью уравнения упругости (3) с коэффициентами, приведенными в табл. 2. Аппроксимация на всем интервале измерений. Показано уравнение тренда для района низких частот. Экспериментальные данные из [5]

Как следует из табл. 2, при увеличении концентрации полимера коэффициент g'' увеличивается, что соответствует увеличению плотности зацеплений макромолекул в «упругом ассоциате». Величина коэффициента χ'' уменьшается, что

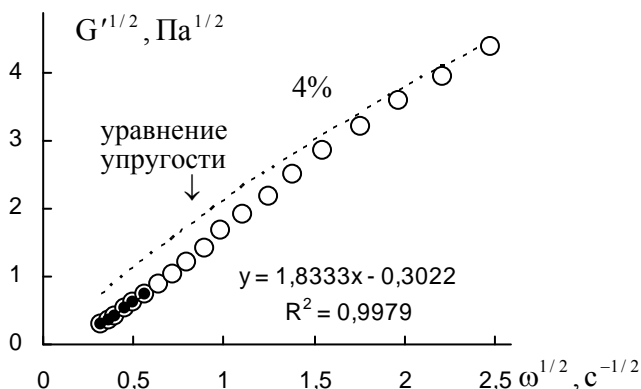
соответствует уменьшению вероятности разрыва зацеплений в «упругом ассоциате». Коэффициент $\eta''^{1/2}_{\infty}$ описывает собственную упругость отдельных макромолекул, если зацепления отсутствуют.

При низких концентрациях (2 %, 1 %) уравнение упругости (3) уже не описывает экспериментальные данные. На графиках (рис. 9, 10) наблюдается линейная зависимость вида (4) и появляется низкочастотный участок степенной зависимости

$G' \sim \omega^n$, причем величина $n \approx 2$. Для сравнения приведен график в двойных логарифмических координатах (рис. 10, а), где показана условная линия квадратичной зависимости.

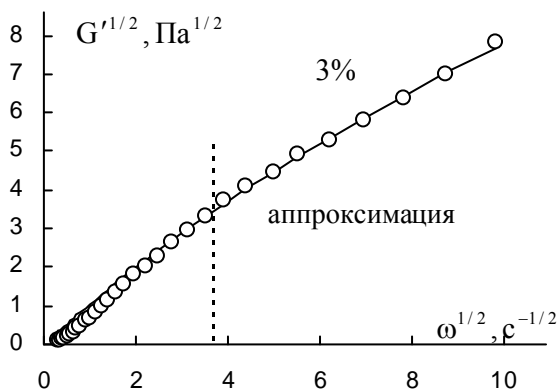


а

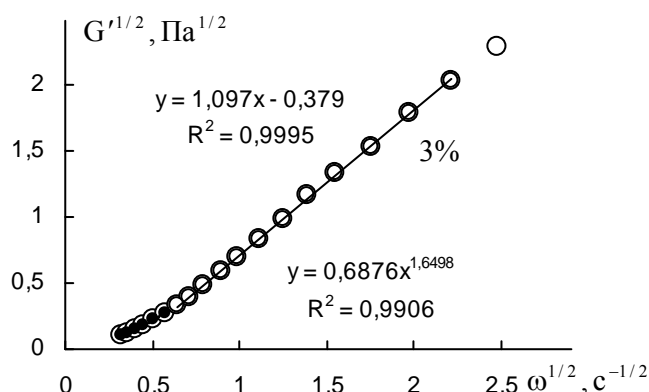


б

Рис. 7. Зависимость модуля упругости (модуля накопления) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах на всем интервале частот (а), на участке низких частот (б). Кривая построена с помощью уравнения упругости (3) с коэффициентами, приведенными в табл. 2. Указан интервал аппроксимации. Показано уравнение тренда для района низких частот. Данные из [5]



а



б

Рис. 8. Зависимость модуля упругости (модуля накопления) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах на всем интервале частот (а), на участке низких частот (б). Кривая построена с помощью уравнения упругости (3) с коэффициентами, приведенными в табл. 2. Указан интервал аппроксимации. Показаны уравнения тренда для района низких частот. Данные из [5]

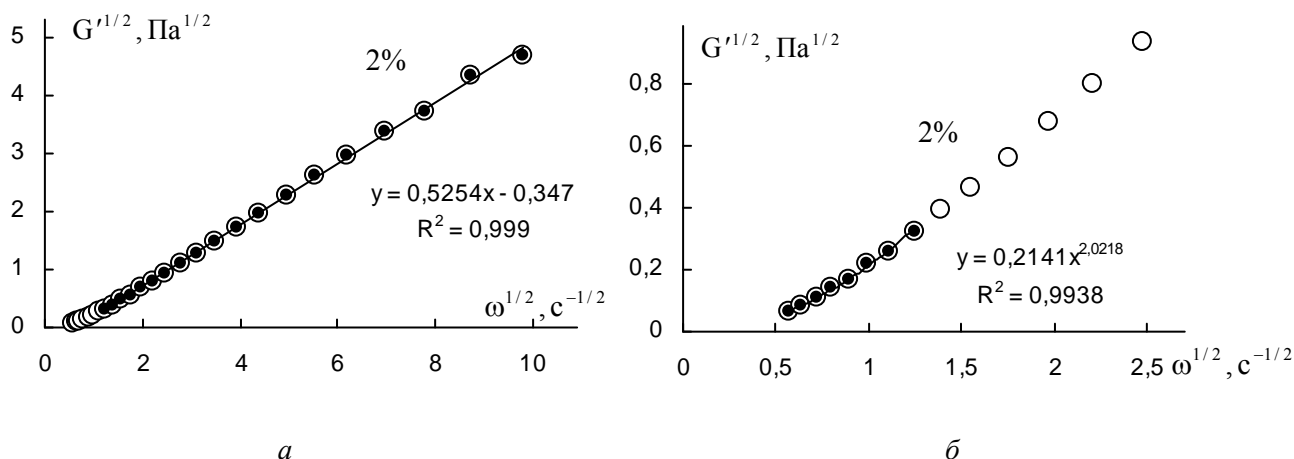


Рис. 9. Зависимость модуля упругости (модуля накопления) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах на всем интервале частот (а), на участке низких частот (б). Сплошные линии построены с помощью уравнений $G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}$ и $G' = g_2 \omega^n$ с коэффициентами, приведенными на графиках. Экспериментальные данные из [5]

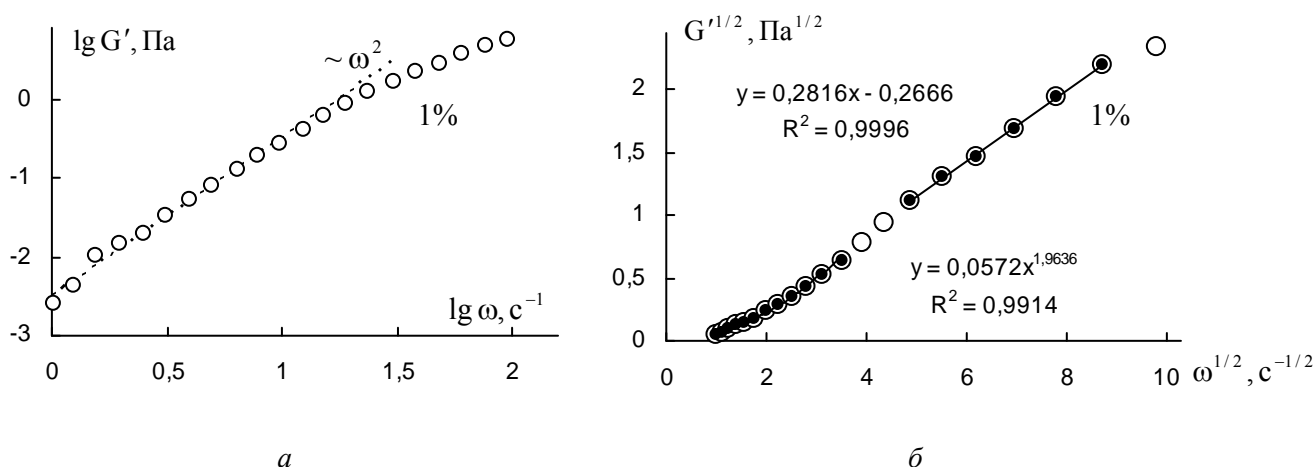


Рис. 10. Зависимость модуля упругости (модуля накопления) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а) и корневых координатах (б) на всем интервале частот. Сплошные линии построены с помощью уравнений $G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}$ и $G' = g_2 \omega^n$ с коэффициентами, приведенными на графиках. Пунктирная линия соответствует квадратичной зависимости. Экспериментальные данные из [5]

В работе [5] также исследован стандартный тестовый раствор S1, который содержит 2,5 % полиизобутилена (*Vistanex*) в смеси растворителей 47,5 % декагидронафталина (*Decalin*) и 50 % поли-

бутенового масла (*PBO, HYVIS 10*). На рис. 11—13 представлены реологические кривые, полученные в процессе стационарного сдвигового течения и в ходе динамических измерений.

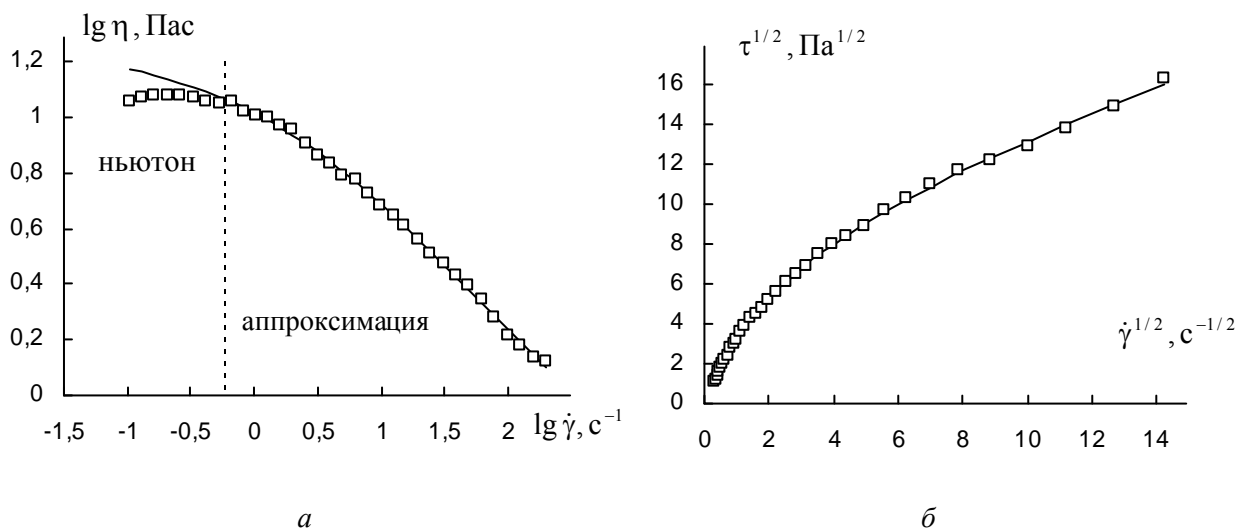


Рис. 11. Кривые течения стандартного тестового раствора S1, представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Сплошная кривая построена с помощью обобщенного уравнения течения (1) с коэффициентами, приведенными в табл. 3, указан район аппроксимации и район ньютоновского течения. Экспериментальные данные из [5]

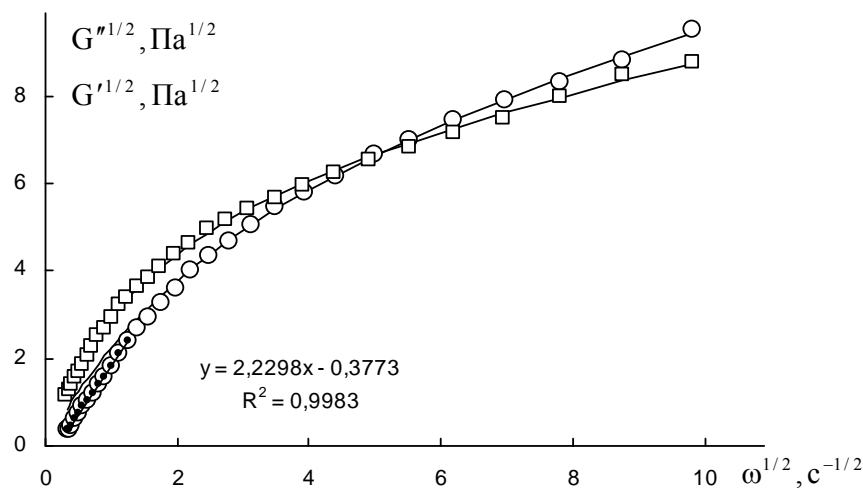


Рис. 12. Зависимость модуля упругости (кружки) и модуля вязкости (квадраты) стандартного тестового раствора S1 от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах. Сплошные линии построены с помощью уравнений вязкости (2) и упругости (3) с коэффициентами, приведенными в табл. 3. Показано уравнения тренда для участка низких частот (точки) $G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}$. Экспериментальные данные из [5]

Сдвиговая вязкость η демонстрирует типичное поведение с режимом ньютоновского течения и режимом вязкопластичного течения. Модуль вязкости $G''(\omega)$ ведет себя аналогично напряжению сдвига τ , причем динамическая вязкость η' близка по величине к сдвиговой вязкости η при предельно

низких скоростях сдвига и низких циклических частотах ($\eta(0) = 18,5 \text{ Па с}$, $\eta'(0) = 21,2 \text{ Па с}$).

На участке низких частот ω модуль упругости $G'(\omega)$ показывает линейное поведение, а на участке высоких частот подчиняется уравнению упругости (3).

Таблица 3. Коэффициенты уравнений для напряжения сдвига, модуля вязкости и модуля упругости раствора полимера S1

Сдвиговая вязкость τ, η			Динамическая вязкость G'', η'			Упругость G', η''		
$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	g'	$\eta_\infty'^{1/2}$	χ'	g''	$\eta_\infty''^{1/2}$	χ''
9,28	0,572	2,49	6,90	0,288	1,62	8,35	0,328	3,34

Таким образом, реологическое поведение тестового раствора S1 является типичным с точки зрения структурной реологической модели.

Дополнительно рассмотрим функциональную зависимость первой разности нормальных напряжений $N_1(\dot{\gamma})$ для системы S1. На большом ин-

тервале скоростей сдвига (от 1 до 100 c^{-1}) можно говорить о прямолинейной зависимости в корневых координатах (рис. 13, а), при более низких скоростях большой разброс экспериментальных точек (рис. 13, б) не позволяет судить о характере зависимости $N_1(\dot{\gamma})$.

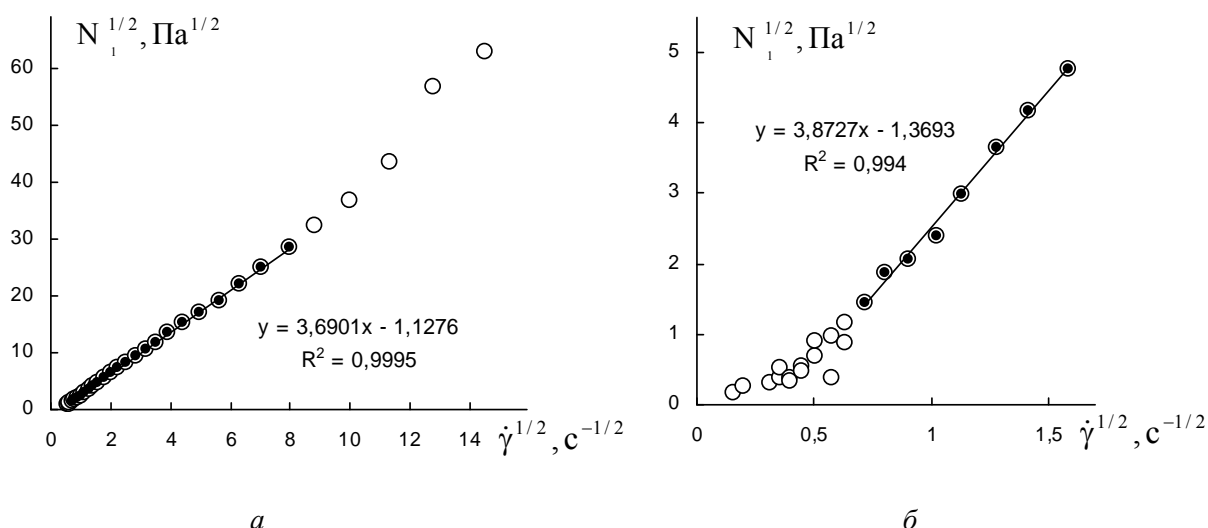


Рис. 13. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для стандартного тестового раствора S1, представленная в корневых координатах на полном интервале скоростей (а) и на участке низких скоростей сдвига (б). Показано уравнения тренда $N_1^{1/2} = n_0 \cdot \dot{\gamma}^{1/2} + \Delta N_1$. Экспериментальные данные из [5]

Реологические измерения при стационарном течении и динамические измерения в процессе сдвиговых колебаний рассматриваются нами в рамках одной структурной реологической модели. Поэтому коэффициенты соответствующих реологических уравнений должны быть связаны между собой. Соотношения между коэффициентами обобщенного уравнения течения (1), уравнения

модуля вязкости (2) и уравнения модуля упругости (3) представлены на рис. 14. При увеличении концентрации полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (*Decalin*) соответствующие коэффициенты (открытые символы) изменяются прямо пропорционально: $\tau_c^{1/2} \approx 1,45 g'$, $\chi \approx 1,45 \chi'$, $g_c'' \approx 1,49 g'$, $\chi'' \approx 3,1 \chi'$.

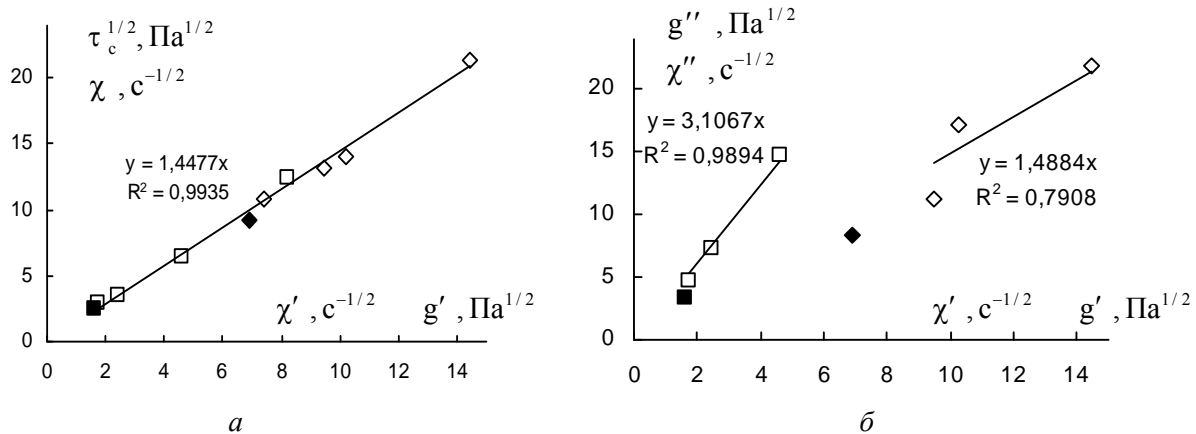


Рис. 14. Связь между коэффициентами реологических уравнений структурной модели:

a – зависимость между коэффициентами $\tau_c^{1/2}$ и g' (ромбы), χ и χ' (квадраты); *b* – зависимость между коэффициентами g'' и g' (ромбы), χ'' и χ' (квадраты). Закрытые символы, представляющие раствор S1, внесены дополнительно

Если дополнительно нанести на график значения коэффициентов реологических уравнений, рассчитанные для тестового раствора полиизобутилена S1, то эти точки (закрытые символы) располагаются вблизи полученных прямых (рис. 14).

Эти соотношения показывают, что структурные части сдвиговой вязкости и динамической вязкости в пределе нулевых скоростей и нулевых частот примерно равны ($\tau_c^{1/2} / \chi \approx g' / \chi'$). Соотношения между упругостью и вязкостью при сдвиговых колебаниях более сложны, но в случае динамических измерений коэффициенты уравнения, связанного с упругостью, больше коэффициентов уравнения, связанного с вязкостью.

Список литературы / References

1. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения : пер. с англ. СПб. : Профессия, 2007. 560 с. [Malkin A.Ya., Isayev Av.I. Rheology: conceptions, methods, applications. ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 2005, 510 p.].
2. 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-AKE GmbH, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1994].

3. Mackley M.R., Marshall R.T., Smeulders J., Zhao F.D. The rheological characterization of polymeric and colloidal fluids. *Chem. Eng. Sci.* 1994, **49**, 2551–2565.
4. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XV. Сдвиговые колебания // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 2. С. 63–72. [Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. Non-Newtonian flow of structured systems. XV. Shear vibrations. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.* 2015, **15** (2), 63–72. (in Russ.)].
5. Liang R.F., Mackley M.R. Rheological characterization of the time and strain dependence for polyisobutylene solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1994, **52**, 387–405.

Поступила в редакцию 31.08.2016 г.
Received 31 August 2016