УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. XI. РАСПЛАВЫ ПОЛИМЕРОВ

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт, Коломна, Московская область. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Показана возможность применения обобщенной модели течения к расплавам полимеров (полистирол, полиизобутилен, сополимер бутадиена со стиролом), продемонстрировано наличие различных режимов течения. Режимы течения находятся на отдельных интервалах скоростей сдвига: ньютоновское течение при низких скоростях сдвига, псевдопластичное течение при средних скоростях сдвига, явление срыва течения при высоких скоростях сдвига. Предложены способы построения обобщенной кривой течения в приведенных координатах и получения температурно-временной суперпозиции. Используется приближенная форма обобщенного уравнения течения. Определена температурная зависимость коэффициентов обобщенного уравнения течения. Величина коэффициента агрегации не зависит от температуры, коэффициент вязкости Кэссона уменьшается с ростом температуры, коэффициент компактности увеличивается по закону Аррениуса.

Ключевые слова: расплавы полимеров, неньютоновское течение, структурная реологическая модель, температурная зависимость коэффициентов

E. A. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS. XI. POLYMER MELTS

Moscow State Regional Socio-Humanitarian Institute Kolomna, Moscow Region. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

The possibility of applying a generalized flow model to polymer melts (polystyrene, polyisobutylene, butadiene-styrene copolymer) is shown and the presence of different flow regimes is demonstrated. Flow regimes are at separate shear rate ranges: Newtonian flow at low shear rates, pseudoplastic flow at medium shear rates and spurt of flow at high shear rates. Ways of constructing a generalized model of flow curve in reduced coordinates and obtaining time-temperature superposition are proposed. Approximate form of generalized flow equation is used. Temperature dependence of coefficients of the generalized flow equation is determined. The value of aggregation coefficient does not depend on the temperature. Viscosity coefficient of Casson is decreases with temperature growth. Compactness coefficient increases in accordance with Arrhenius equation.

Key words: polymer melts, non-Newtonian flow, structural rheological model, temperature dependence of coefficients

[©] Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н., 2014

Введение

Расплавы полимеров демонстрируют неньютоновское течение на определенном интервале скоростей сдвига. Обычно считают [1–4], что при очень низких скоростях сдвига и при очень высоких скоростях существует ньютоновское течение с постоянной вязкостью. Между этими участками течения, в области промежуточных скоростей сдвига, наблюдается явление сдвигового разжижения – снижение вязкости системы при увеличении скорости сдвига и увеличении напряжения сдвига.

Как ни странно, большинство реологических моделей игнорируют существование реальных участков ньютоновского течения и описывают весь интервал одним реологическим уравнением, в котором значение вязкости обязательно уменьшается с увеличением скорости сдвига. Наиболее часто используют уравнения Кросса, Карро и Карро – Яшида [5]. Отметим, что все эти уравнения являются вариантами степенного закона, показатель степени вводится без какого-либо теоретического обоснования.

Течение расплавов полимеров обычно обсуждается в рамках теоретической реологии [1–4], фундаментом которой является механика сплошных сред.

Адекватная реологическая модель для расплавов полимеров должна включать в себя реологическое уравнение для псевдопластичного течения, пригодное для описания любых полимерных систем.

Необходимо также объяснить существование ньютоновского участка течения на интервале низких скоростей сдвига и возникновение срыва потока (или срыва течения) на участке высоких скоростей сдвига. В рамках реологической модели должен быть показан способ построения обобщенной кривой течения (или кривой вязкости) в приведенных координатах, а также возможность температурно-временной суперпозиции реологических данных. Коэффициенты реологического уравнения должны иметь ясный физический смысл, и их поведение при изменении температуры должно согласовываться с реологической моделью. Реологическое уравнение должно иметь минимальное число подгоночных коэффициентов в соответствии с критериями Кросса – Ченга [6,7].

Рассмотрим применение структурной модели неньютоновского течения [8] для описания стационарного течения расплавов полимеров.

1. Обобщенная модель течения для расплавов полимеров

В структурной реологической модели снижение вязкости объясняется разрушением агрегатов частиц, находящихся в непрерывной дисперсионной среде. В расплаве полимера роль агрегата выполняют макромолекулы, связанные зацеплениями. Таким образом, расплав полимера необходимо рассматривать как дисперсную систему.

Выделим группу макромолекул, связанных зацеплениями, которая способна некоторое малое время двигаться как единое целое. Будем рассматривать такую группу как ассоциат макромолекул – единицу течения. Окружающие макромолекулы играют роль сплошной внешней среды, суммарное сопротивление которой описывается ньютоновской вязкостью. С увеличением скорости сдвига среднее число зацеплений уменьшается, что соответствует уменьшению числа и размеров ассоциатов.

При этих допущениях становится возможным описывать участок снижения вязкости с помощью обобщенной модели течения [8]. Для расчета используем обобщенное уравнение течения в виде:

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

Это уравнение справедливо только для участка спада вязкости с ростом скорости сдвига, где одновременно возрастает напряжения сдвига (т. е. для случая пластичного или псевдопластичного поведения системы). Поэтому в интервал аппроксимации нельзя включать участки ньютоновского течения как при низкой, так и при высокой скоростях сдвига. Кроме того, не следует включать участок «срыва течения» при высокой скорости сдвига, где напряжение сдвига τ перестает увеличиваться с ростом скорости сдвига, приобретает постоянное значение или даже снижается.

Реологическое поведение расплава полистирола [5] при 180 °С с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w = 1,60 \times 10^5$; $M_w / M_n \le 1,10$) представлено на рис. 1, *a*, *б*.

Очевидно, что участок ньютоновского течения и соседние с ним экспериментальные точки следует исключать из аппроксимации обобщенным уравнением течения. В книге [4] приведены типичные примеры сдвигового течения полимерных расплавов в большом диапазоне скоростей сдвига. Установившееся сдвиговое течение полиизобутилена показано на рис. 2. Аппроксимация производится на участке спада вязкости до начала участка «срыва течения». Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения представлены на рис. 2, *б*.



Рис. 1. Течение расплава полистирола с узким ММР (*a*, *б*), представленное в двойных логарифмических координатах (*a*) и в корневых координатах (*б*). Указаны коэффициенты обобщенного уравнения течения. Экспериментальные данные из [5]



Рис. 2. Течение расплава полиизобутилена, представленное в двойных логарифмических координатах (*a*) и в корневых координатах (*б*). Стрелкой отмечено начало «срыва», указано значение логарифма коэффициента вязкости Кэссона. Указаны коэффициенты обобщенного уравнения течения. Экспериментальные данные из [4, рис. 3.27]

Аппроксимация возможна только при исключении трех точек в области высоких скоростей сдвига, для которых характерно резкое уменьшение вязкости, крайне слабое увеличение напряжения сдвига при существенном увеличении скорости сдвига и переход к состоянию течения с постоянной величиной напряжения сдвига τ_{SP} .

Срыв течения (или срыв потока) характеризуется заметным снижением и последующим постоянством величины напряжения сдвига на конечном интервале высоких скоростей сдвига. Уменьшение вязкости, возможно, связано с разрушением структуры в отдельных слоях сдвигового течения, т. е. с переходом от гомогенного к гетерогенному состоянию течения. Важно отметить, что значение вязкости при высоких скоростях сдвига приближается к значению предельной вязкости η_c , соответствующей вязкости системы с полностью разрушенной структурой, в нашем случае – вязкости системы с полным отсутствием зацеплений.

2. Температурная зависимость вязкости расплавов полимеров

В работе [9] приведены табличные данные (табл. 1) для вязкости расплава полимера на достаточно большом интервале температур. Эти данные предназначались для расчета обобщенной кривой вязкости расплава полимера и температурновременной суперпозиции.

Таблица 1. Экспериментальные данные для расплава образца полимера *Р* при различных температурах [9]

40	63 K	503 K	543 K	
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	η, Пас	η, Пас	η, Пас	
50	1933	1433,4	1128,4	
100	1231,6	924,8	723,5	
200	771,5	615,3	452	
500	400,4	337,5	244,8	
1000	245,2	200	151,6	
2000	145,2	115,3	90,7	
3500	108,9	70,7	58,2	

Будем использовать эти реологические данные для определения температурной зависимости коэффициентов реологического уравнения, построения обобщенной кривой в приведенных координатах и температурно-инвариантной кривой течения (температурно-временной суперпозиции).

Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения (1) представлены на рис. 3 и в табл. 2.

Значение минимальной суммы квадратов разностей СКР = $\sum (\tau^{1/2} - \tau^{1/2}_{\text{расч}})^2$ также приведено в табл. 2.

Кривые течения, включающие подгонку по всем трем коэффициентам, представлены на графиках (рис. 3) пунктирной линией. Видно, что кривая при температуре 503 К отличается по форме от двух соседних кривых течения. Кроме того, значения коэффициентов реологического уравнения изменяются нерегулярно с ростом температуры, к чему нет видимых оснований.

Колебания величины $\tau_c^{1/2}$ скорее всего связаны с особенностями численного расчета; их трудно сопоставить с реальными изменениями в расплаве полимера. Более того, коэффициент агрегации τ_c пропорционален силе сцепления между контактирующими частицами или макромолекулами в участках зацепления. Сила сцепления вряд ли будет существенно изменяться при увеличении температуры.

Поэтому, выбирая постоянное значение коэффициента $\tau_c^{1/2}$, рассчитаем скорректированные значения других коэффициентов реологического уравнения (три правые колонки в табл. 2). Скорректированные кривые течения представлены сплошной линией на рис. 3.

Температура, К	463 K	503 K	543 K	463 K	503 K	543 K
$\tau_{c}^{1/2}, \Pi a^{1/2}$	412,6	537,6	391,1	410	410	410
$\eta_{c}^{1/2}$, $(\Pi a \ c)^{1/2}$	3,70	0,40	1,63	3,74	2,98	1,36
$\chi, c^{-1/2}$	3,12	7,63	5,40	3,05	4,72	6,02
$\eta^{1/2}(0), (\Pi a c)^{1/2}$	135,9	70,9	74,0	138,0	89,8	69,5
СКР	216,1	97,9	94,6	216,7	65,7*	111,9

Таблица 2. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [9] для расплава полимера *Р*

*Сумма квадратов разностей уменьшилась, поскольку две последние точки исключены из повторной аппроксимации.



Рис. 3. Кривые течения расплава полимера *P*, использованные в дальнейшем для построения температурно-временной суперпозиции. Данные представлены в двойных логарифмических координатах (*a*) и в корневых координатах (*б*). Показаны уравнения двух трендов-прямых, соответствующие степенному закону. Экспериментальные данные из [9]

На рисунке 3, *а* штриховой линией показаны линейные зависимости, соответствующие степенному закону: $\lg \eta = n \lg \dot{\gamma} + \lg A$. Величина коэффициентов уравнения Оствальда показана на графике в уравнениях трендов. Степенной закон имеет ряд достоинств. Он хорошо описывает кривые течения многих систем в достаточно широких диапазонах скоростей, включает в себя только два параметра и переходит в закон Ньютона при n = 1. Степенной закон удобен при расчете течения в трубах и необходим при анализе реологических данных, полученных в капиллярах.

Недостатки степенного закона состоят в том, что он является сугубо эмпирическим и приводит к физически нереальным значениям вязкости в предельных случаях. Для псевдопластичной жидкости (n < 1) при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ вязкость $\eta(0) \rightarrow \infty$, при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ вязкость $\eta_{\infty} \rightarrow 0$. Кроме того, он не описывает весь интервал скоростей сдвига, где значение вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ уменьшается.

При наблюдающемся разбросе экспериментальных точек трудно говорить о точности определения величины коэффициентов реологического уравнения. Однако очевидна температурная зависимость коэффициентов после коррекции данных; если величина $\tau_c^{1/2}$ постоянна, то χ увеличивается с ростом температуры, а коэффициенты вязкости $\eta_c^{1/2}$ и $\eta^{1/2}(0)$ уменьшаются. Конечно, для определения точной функциональной зависимости требуется больше экспериментальных точек.

В рамках обобщенной модели течения можно объяснить существование обобщенных кривых течения в приведенных координатах и возможность температурно-временной суперпозиции [10]. При условии $\eta_{\infty}^{1/2}/\eta^{1/2}(0) <<1$ обобщенное уравнение течения принимает вид

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

При построении кривых вязкости в приведенных координатах $\eta/\eta(0)$ vs $\dot{\gamma}/\chi^2$ все экспериментальные точки окажутся на одной обобщенной кривой при соблюдении условий вывода приближенного уравнения (2). При условии постоянства величины $\tau_c^{1/2}$ можно использовать уравнение

$$\left(\frac{\eta}{\eta(0)}\right)^{1/2} \approx \frac{1}{1 + \frac{\eta^{1/2}(0)}{\tau_{c}^{1/2}} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}}.$$
(3)

Таким образом, величины η/η (0) и η (0) $\dot{\gamma}$

также являются приведенными координатами, при использовании которых на одной обобщенной кривой совмещаются разные экспериментальные результаты. Известный фактор сдвига θ , используемый для совмещения кривых вязкости в двойных логарифмических координатах, может быть записан как $\theta = (1/\chi)^2$ или $\theta = \eta(0)$. Уравнение температурно-временной суперпозиции к определенной температуре приведения T_{np} имеет вид:

$$\frac{\eta^{1/2} b_T}{\eta^{1/2}_T(0)} \approx \frac{1}{1 + a_T \dot{\gamma}^{1/2} / \chi_T}.$$
 (4)

Здесь имеются факторы сдвига по температуре: $b_T = \eta_T^{1/2}(0) / \eta^{1/2}(0)$, $a_T = \chi_T / \chi$.

В результате значения «вязкости» $\eta' = \eta b_T^2$ и «скорости сдвига» $\dot{\gamma}' = \dot{\gamma} a_T^2$, полученные для любой температуры образца, будут находиться на одной кривой вязкости, которая получена для температуры приведения T_{np} . Геометрически эта операция сводится к смещению кривых вязкости на величину $\lg(a_T^2)$ и $\lg(b_T^2)$ на графике $\lg \dot{\gamma} - \lg \eta$. Приведенные значения вязкости η' (при приведенной величине скорости сдвига $\dot{\gamma}'$) можно считать реально существующими, если для всех рассмотренных температур реологическое поведение описывается обобщенным уравнением течения.

Обобщенные кривые вязкости (*master* curve) и температурно-инвариантная кривая для расплава полиэтилена **P**, описанного в работе [9], представлены на рис. 4.



Puc. 4. Обобщенные кривые для расплава полимера *P*, представленные в различных приведенных координатах (*a*, *δ*), и температурно-временная суперпозиция (*в*).
 Температура 463 К – ромб, 503 К – треугольник, 543 К – квадрат, выделена температура приведения T_{пр} = 503 К

Рассмотрим другой вид полимера – блоксополимеры бутадиена со стиролом [11]. Идеально блочный сополимер D содержит 24,4 % стирола в сополимере и в блоках. Кривые вязкости и кривые течения представлены на рис. 5. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения показаны в табл. 3 (левые колонки) и штриховыми линиями на рис. 5. Небольшие колебания величины $\tau_c^{1/2}$ позволяют установить среднее постоянное значение и провести новую процедуру аппроксимации с двухпараметрическим уравнением (правые колонки табл. 3 и сплошные линии на рис. 5). Легко увидеть, что кривые вязкости и кривые течения, рассчитанные до и после коррекции, практически совпадают.

В случае полимера D имеются четыре значения температуры, которые можно использовать для анализа температурной зависимости коэффициентов. После коррекции коэффициент $\tau_c^{1/2}$, характеризующий силу сцепления между макромолекулами, установлен постоянным. Коэффициент χ , пропорциональный вероятности спонтанного разрыва зацепления, увеличивается по экспоненте

с ростом температуры (рис, 6, *a*); коэффициент $\eta_c^{1/2}$, характеризующий вязкость системы без зацеплений, уменьшается по экспоненте с ростом температуры (рис. 6, *б*). Структурная часть вязкости τ/χ^2 уменьшается с температурой по экспоненте, отражая соответствующий рост χ (рис. 6, *в*).



Рис. 5. Кривые течения расплава идеально блочного сополимера (образец *D*) в двойных логарифмических координатах (*a*) и в корневых координатах (*б*). Экспериментальные данные из [11]

Температура, °С	160	135	100	80	160	135	100	80
$\tau_{c}^{1/2}, \Pi a^{1/2}$	352,7	357,0	356,0	357,0	357	357	357	357
$\eta_{c}^{1/2}$, ($\Pi a \ c$) ^{1/2}	21,7	23,6	30,3	41,8	21,3	23,5	30,8	41,8
$\chi, c^{-1/2}$	2,2	0,96	0,34	0,19	2,2	0,96	0,35	0,19
$\eta^{1/2}(0), (\Pi a c)^{1/2}$	183,8	395,0	1086,0	1961,5	183,0	395,2	1063,0	1962,7
СКР	284,5	74,5	374,7	93,3	284,6	48,9	289,8	93,3

Таблица 3. Результаты аппроксимации обобщённым уравнением течения реологических данных [11] для расплава полимера D

Предельное нулевое значение вязкости $\eta(0)$ изменяется аналогично (рис. 6, *в*). Можно считать, что значение «нулевой вязкости» $\eta(0)$ фактически определяется структурной частью вязкости τ_c / χ^2 , поскольку величина $\eta_c^{1/2}$ очень мала.

Изотактический полипропилен [12] представлен кривыми вязкости и кривыми течения на рис. 7. Результаты расчета приведены в табл. 4.

При выборе фиксированного значения $\tau_c^{1/2}$ две экспериментальные точки при самых низких скоростях сдвига исключены из аппроксимации.



Рис. 6. Температурные зависимости коэффициентов обобщенного уравнения течения для полимера D:

 χ (*a*), η_{c} (*б*); значения нулевой вязкости $\eta(0)$ – сплошная линия

и структурной вязкости τ/χ^2 – пунктирная линия (*в*)

Таблица 4. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [12] для расплава полипропилена

Температура, °С	180	190	200	210	180	190	200	210
$\tau_{c}^{1/2}, \Pi a^{1/2}$	350,4	334,1	359,8	348,8	349	349	349	349
$\eta_{c}^{1/2}$,($\Pi a c$) ^{1/2}	4,43	3,93	2,98	3,01	4,44	3,44	3,27	2,98
$\chi, c^{-1/2}$	2,45	2,60	3,21	3,36	2,39	2,77	3,01	3,32
$\eta^{1/2}(0), (\Pi a c)^{1/2}$	147,4	132,4	114,9	106,8	150,4	129,3	119,1	108,2
СКР	193,4	178,8	87,9	161,1	136,7	181,0	57,3	115,4

Ни изменение величины $\tau_c^{1/2}$, ни уменьшение интервала аппроксимации не влияют на характер кривых течения; они практически совпадают на графиках (рис. 7). Температурные зависимости коэффициентов уравнения, нулевой и структурной вязкости показаны на рис. 8. Если согласиться с

тем, что коэффициент агрегации τ_c не зависит от температуры в изученных интервалах температур, то становится понятным, что температурная зависимость структурной вязкости целиком определяется зависимостью коэффициента χ .

В то же время величина χ растет с ростом температуры, поскольку увеличивается вероятность спонтанного разрыва зацеплений, т. е. отрыва одной макромолекулы от другой. Экспоненциальные зависимости χ и предельной вязкости η_c соответствуют закону Аррениуса.



Puc. 7. Кривые течения расплава полипропилена в двойных логарифмических координатах (*a*) и в корневых координатах (*б*). Экспериментальные данные из [12]. Кривые получены с помощью обобщенного уравнения течения, использованы коэффициенты из табл. 3 при различных значениях $\tau_c^{1/2}$

(пунктирная линия) и при постоянном среднем значении $\tau_c^{1/2}$ (сплошная линия)



Рис. 8. Температурные зависимости коэффициентов обобщенного уравнения течения для расплава полипропилена: χ (a), η_c (б); значений нулевой вязкости η(0) и структурной вязкости τ/χ² (6)

Список литературы / References

- Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М. : Химия, 1977. 440 с. [Vinogradov G. V., Malkin A. Ya. Reologiya polimerov (Rheology of polymers). Moscow : Khimiya, 1977. 440 p.].
- Хан Ч. Д. Реология в процессах переработки полимеров : пер. с англ. / под ред. Г. В. Виноградова, М. Л. Фридмана. М. : Химия, 1979. 368 с. [Han Chang Dae. Rheology in polymer processing. New York, Academic Press, 1976.].
- 3. *Barnes H. A.* A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth, 2000.
- Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология : концепции, методы, приложения : пер. с англ. СПб. : Профессия, 2007. 560 с. [Malkin A. Ya., Isayev A. I. Rheology: conceptions, methods, applications. ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 2005.].
- Hieber C. A., Chiang H. H. Some correlations involving the shear viscosity of polystyrene melts // Rheol. Acta, 1989. Vol. 28. P. 321–332.
- Cross M. Rheology of Non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems // J. Colloid Sci. 1965. Vol. 20. P. 417–437.
- Cheng D. C.-H. The art of coarse rheology // Br. Soc. Rheol. Bull. 1989. Vol. 32, № 1. P. 1–21.
- Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с. [Kirsanov E. A. Techenie dispersnykh i zhidkokristalli-

cheskikh sistem / pod red. N. V. Usol'tsevoy. Ivanovo : Ivan. gos. un-t, 2006. 232 p.].

- 9. *Helleloid G. T.* On the computation of viscosity-shear rate temperature master curves for polymer liquids // Morehead Electronic J. of Applicable Mathematics 2001. Iss. 1. P. 1–11.
- Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Аппроксимация и экстраполяция реологических данных // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3 (37). С. 30–40. [Kirsanov E. A., Timoshin Yu. N. Approksimatsiya i ekstrapolyatsiya reologicheskikh dannykh (Approximation and extrapolation of rheological data) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie.Russ. J. Liq. Cryst & Appl.). 2011. Iss. 3(37). Р. 30–40. (in Russian)].
- Краус Г., Грювер Дж. Вязкостные свойства статистических сополимеров и блок-сополимеров бутадиена со стиролом. II. Физическая химия полимеров за рубежом : пер. с англ. / под ред. З. А. Роговина, А. Я. Малкина. М. : Мир, 1970. С. 236–245. [Kraus G., Gruver J. T. Viscosity properties of statistical copolymers statistical copolymers and bloc-copolymers of butadiene sterol. II. J. Appl. Polymer Sci. 1967. Vol. 11. P. 2121–2129.].
- Alle N., Lyndaae-Jorgensen J. Polypropylene and polyethylene blends I. Flow behaviour in capillaries // Rheol. Acta. 1980. Vol. 19. P. 94–103.

Поступила в редакцию 24.06.2014 г.