

НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. XXXV. ПОЛИМЕР С АРХИТЕКТУРОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ЩЕТКИ

Михаил Петрович Вековищев*, Евгений Александрович Кирсанов

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

И Н Ф О Р М А Ц И Я

История статьи:

Поступила 6.09.2022

Одобрена 5.12.2022

Принята 9.12.2022

Ключевые слова:

расплав полимера с формой цилиндрической щетки, вязкоупругие свойства, структурная реологическая модель

А Н Н О Т А Ц И Я

Структурная реологическая модель используется для интерпретации вязкоупругих свойств расплава полимера со строением макромолекулы в виде цилиндрической щетки. Предполагается, что такая структура макромолекул приводит к уменьшению количества зацеплений. Представлен анализ реологических кривых при различных температурах в «экспериментальном окне» от 0,1 до 100 рад/с. Показано, что поведение модуля потерь типично для расплавов обычных полимеров, однако величина коэффициентов реологического уравнения указывает на сравнительно малое количество зацеплений. Поведение модуля накопления сильно отличается при различных температурах, указывая на значительные изменения механизма осциллирующего течения на отдельных частотных интервалах. Можно определить три участка с разной формой кривой, что объясняется разным состоянием структуры образца.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.1.58

Для цитирования:

Вековищев М. П., Кирсанов Е. А. Неньютоновское течение структурированных систем. XXXV. Полимер с архитектурой цилиндрической щетки // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23, № 1. С. 58–67.

Research Article

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXXV. POLYMER WITH CYLINDRICAL BRUSH ARCHITECTURE**

Mikhail P. Vekovishchev*, Evgeniy A. Kirsanov

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

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 6 September 2022

Approved 5 December 2022

Accepted 9 December 2022

Key words:

bottlebrush polymer melt,
viscoelastic properties,
structural rheological model

ABSTRACT

The structural rheological model is used to interpret of the viscoelastic properties of a polymer melt. The polymer has macromolecule structure in the form of cylindrical brush. It is assumed that such macromolecule structure leads to a decrease in the number of entanglements. The analysis of rheological curves at various temperatures in the "experimental window" from 0.1 to 100 rad/s is presented. It is shown that the behavior of loss modulus is typical for conventional polymer melts. However, the coefficients' values of the rheological equation indicate a relatively small number of entanglements. The behavior of storage modulus varies greatly at different temperatures, indicating significant changes in oscillating flow mechanism at individual frequency intervals. Three sections with different curve shapes can be identified, which is explained by different states of sample structure.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.1.58

For citation:

Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A. Non-newtonian flow of structured systems. XXXV. Polymer with cylindrical brush architecture. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (1), 58–67 (in Russ.).

*Corresponding author: mpv.71@mail.ru

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

Введение

Структурная реологическая модель [1] может быть использована для описания вязкоупругих свойств полимеров различного строения. Для определения динамических модулей накопления G' и модулей потерь G'' используют динамические измерения с малой амплитудой сдвиговых колебаний. При этом можно допустить прямую аналогию между действием простого сдвигового течения и действием периодического сдвигового течения с циклической частотой ω , а именно, $\dot{\gamma} = k\omega$. Коэффициент k является фактором смещения и позволяет прямым образом перейти от реологических уравнений стационарного течения к реологическим уравнениям для гармонических сдвиговых колебаний при условии постоянства значения фактора смещения k .

Характер изменения реологических свойств, выраженный с помощью реологических кривых, зависит от состояния структуры вещества. Эта структура варьирует на различных интервалах скорости сдвига и, соответственно, на интервалах частоты колебаний. Поэтому характер реологических кривых существенно отличается на разных интервалах частот, так и при изменениях температуры расплава полимера.

В работе [2] представлены данные динамических измерений для расплава полимера с особой архитектурой макромолекулы с длинной основной цепью, к которой прикреплено большое количество коротких боковых цепей. Эти цепи направлены примерно перпендикулярно основной цепи, но в разные стороны. Тогда строение макромолекулы напоминает ёршик или щетку для мытья посуды (*bottlebrush polymer*). Если плотность прикрепленных боковых цепей достаточно высока, то макромолекулы приобретают цилиндрическую форму благодаря стерическому отталкиванию боковых цепей [2, 3].

Результаты аппроксимации экспериментальных данных и обсуждение

Рассмотрим реологическое поведение [2] расплава атактического полипропилена poly(aPP_NB)_74 с длинной основной цепью и с большим количеством боковых коротких цепей

($M_w = 152000$ г/моль). Этот полимер похож по строению на щетку для мытья посуды (*bottlebrush polymer*). В таких цилиндрических макромолекулах плотно упакованные боковые цепи расположены подобно щетинкам щетки. Показано, что подобное строение макромолекул предотвращает переплетения, в результате получаются более мягкие эластомеры. Примерное аспектное отношение в макромолекуле равно 20.

Экспериментальные данные динамических измерений [2] для модуля потерь показаны на графиках (рис. 1–3) для пяти значений температуры расплава. Аппроксимация экспериментальных результатов для всех температур проводилась с помощью уравнений структурной реологической модели [1] для модуля потерь и модуля накопления:

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

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

В этих уравнениях величины циклической частоты ω заданы; динамические модули G'' и G' определяются экспериментально, другие величины представляют собой подгоночные коэффициенты, физическое содержание которых раскрыывается в структурной реологической модели [1]. Аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась с помощью процессора Excel, сумма квадратов разностей СКР определялась выражением $СКР = \sum (G^{1/2} - G_{\text{расч}}^{1/2})^2$.

Рассмотрим изменение характера кривых $G''(\omega)$ по мере уменьшения температуры расплава. При 40 °C на графике (рис. 1, a) можно выделить два участка: при высоких частотах ω справедливо уравнение (1), которое описывает разрушение ассоциатов макромолекул при увеличении амплитуды скорости сдвига ($\gamma_0\omega$); на участке низких частот поведение близко к «ньютоновскому», где $G'' \sim \omega$. Сохранение постоянной величины η' может означать неизменность структуры на интервале низких частот.

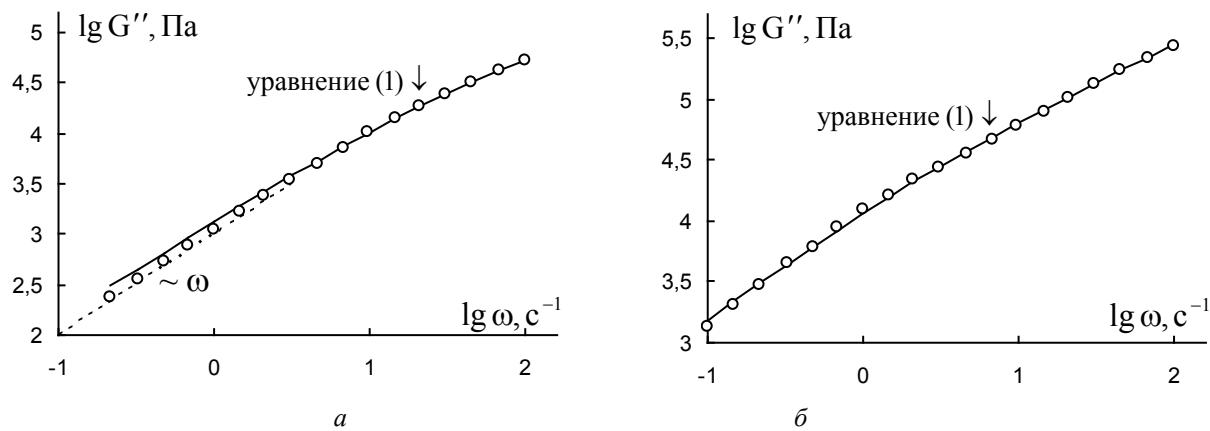


Рис. 1. Зависимость модуля потерь расплава полимера poly(aPP_NB)_74 от циклической частоты в двойных логарифмических координатах: *a* – при температуре 40 °C, *б* – при температуре 25 °C

Fig. 1. Dependence of loss modulus of the polymer melt poly(aPP_NB)_74 on cyclic frequency in double logarithmic coordinates: *a* – at temperature of 40 °C, *b* – at temperature of 25 °C

При температурах 25 °C и 10 °C уравнение (1) описывает весь интервал частот (рис. 1, *б* и 2, *а*). При понижении до 0 °C появляются признаки аномального снижения G'' при высоких частотах (рис. 2, *б*), что можно связать с явлением «срыва» осциллирующего течения. При низкой температуре (–4 °C) явление срыва хорошо выражено на интервале от 10 до 100 рад/с (рис. 3). Это особен-

ности реологической кривой $G''(\omega)$ уже встречались в расплавах различных полимеров [1]. Можно утверждать, что «ньютоновское» течение более характерно для высоких температур, а «срыв» появляется при низких температурах полимерного расплава. По-видимому, это связано со значительным уменьшением количества зацеплений между макромолекулами при увеличении температуры.

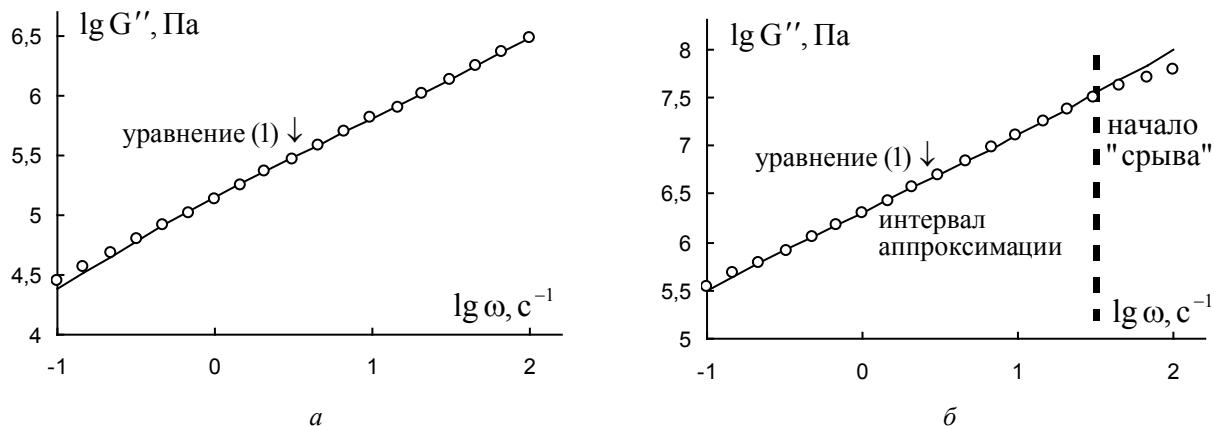


Рис. 2. Зависимость модуля потерь расплава полимера poly(aPP_NB)_74 от циклической частоты в двойных логарифмических координатах: *a* – при температуре 10 °C, *б* – при температуре 0 °C

Fig. 2. Dependence of loss modulus of the polymer melt poly(aPP_NB)_74 on cyclic frequency in double logarithmic coordinates: *a* – at temperature of 10 °C, *b* – at temperature of 0 °C

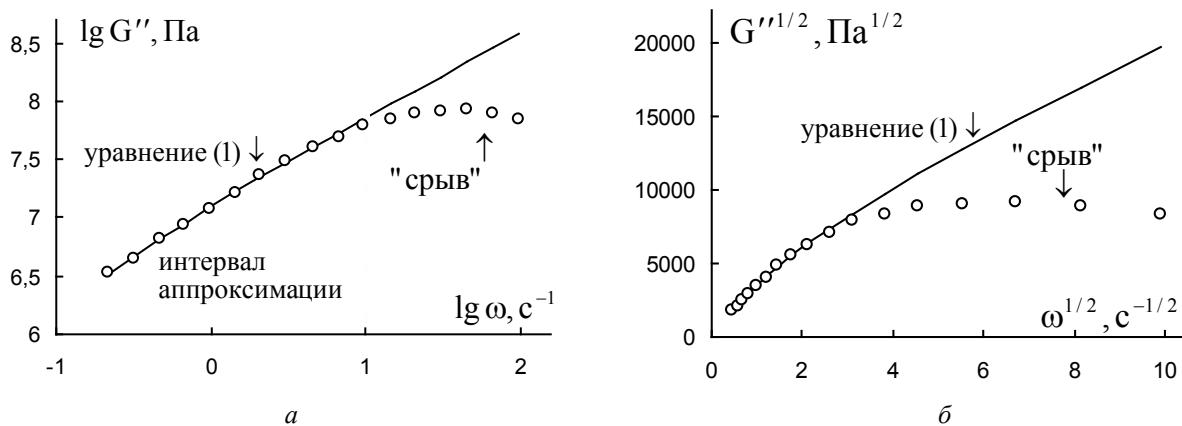


Рис. 3. Зависимость модуля потерь расплава полимера poly(aPP_NB)_74 от циклической частоты при температуре -4°C : a – в логарифмических координатах, b – в корневых координатах

Fig. 3. Dependence of loss modulus of the polymer melt poly(aPP_NB)_74 on cyclic frequency at temperature of -4°C : a – in double logarithmic coordinates, b – in root coordinates

Коэффициенты уравнения (1) представлены в табл. 1. Также показана величина нулевой динамической вязкости, описанная уравнением

$\eta'^{1/2}(0) = \frac{g'}{\chi'} + \eta_{\infty}^{1/2}$, где величина g'/χ' характеризует структурную динамическую вязкость.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения модуля потерь для расплава полимера poly(aPP_NB)_74 при различных температурах

Table 1. Coefficients of the loss modulus equation of the polymer melt poly(aPP_NB)_74 at different temperatures

$t^{\circ}\text{C}$	-4	0	10	25	40
g' , $\text{Pa}^{1/2}$	7087,0	873,5	543,9	313,2	465,2
$\eta_{\infty}^{1/2}$, $(\text{Pa c})^{1/2}$	1402,5	908,4	128,5	29,4	2,91
χ' , $\text{c}^{-1/2}$	2,37	0,676	1,19	3,00	12,8
g'/χ' , $(\text{Pa c})^{1/2}$	2992,0	1292,6	458,5	104,4	36,3
$\eta'^{1/2}(0)$, $(\text{Pa c})^{1/2}$	4394,5	2201,0	587,0	133,8	39,2
$\eta_{\infty}' / \eta'(0)$, %	10,2	17,0	4,7	4,8	0,6

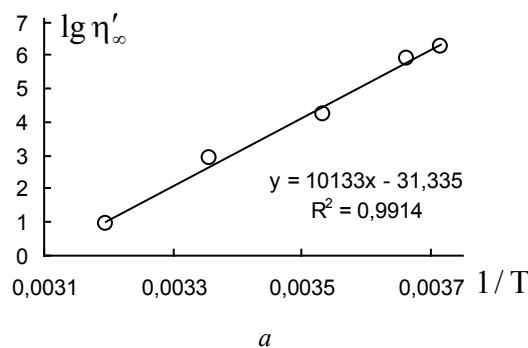
В чем состоит «реологическое» отличие «полимера-щетки» с большим количеством коротких боковых цепей от «обычного» полимера с длинной разветвленной цепью и небольшим количеством достаточно длинных боковых цепей?

Во-первых, значение коэффициента агрегации g' , пропорционального силе сцепления между макромолекулами, значительно уменьшается с ростом температуры. Во-вторых, значение рассчи-

танной предельной вязкости «при отсутствии зацеплений» $\{\eta_{\infty}^{1/2}\}^2$ не намного ниже рассчитанной величины «структурной вязкости» $\{g'/\chi'\}^2$, что свидетельствует о малом количестве зацеплений между макромолекулами. Действительно, в работах [2, 3] говорится об уменьшении количества зацеплений между цилиндрическими «макромолекулами-щетками».

Предельная динамическая вязкость η'_∞ , обеспеченная движением индивидуальных макромолекул, представляет значительный процент от предельной нулевой вязкости $\eta'(0)$, которая обусловлена как индивидуальными макромолекулами, так и ассоциатами макромолекул. Это показано на нижней строке в табл. 1, исключением является температура 40 °С. В обычных линейных полимерах величина η'_∞ намного меньше, чем $\eta'(0)$.

Предельная динамическая вязкость η'_∞ зависит от температуры так же, как вязкость обычной низкомолекулярной жидкости (рис. 4, a), т.е. подчиняется соотношению Аррениуса

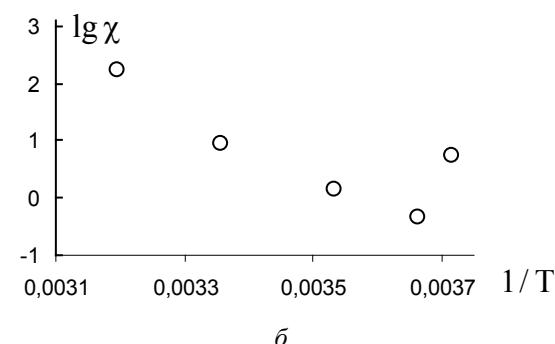


a

$$\lg \eta'_\infty = \lg A + \frac{E_a}{RT}.$$

Знание коэффициентов уравнения позволяет рассчитать энергию активации соответствующего процесса в соответствии с уравнением Аррениуса: $E_a = 84,25$ кДж.

Величина коэффициента компактности χ' пропорциональна вероятности разрыва зацеплений под действием теплового движения. Действительно, величина χ' увеличивается с ростом температуры, за исключением самой низкой $t = -4$ °С.



б

Рис. 4. Зависимость коэффициентов уравнения (1) от обратной абсолютной температуры:
 а – зависимость логарифма предельной динамической вязкости, б – зависимость логарифма коэффициента компактности

Fig. 4. Dependence of coefficients of equation (1) on reciprocal absolute temperature:
 a – dependence of the logarithm of limiting dynamic viscosity, b – dependence of the logarithm of compactness coefficient

Упругое поведение полимерного расплава poly(aPP_NB)_74 более сложно для описания. На кривых $G'(\omega)$ можно выделить три участка различной формы. Один участок кривой описывается уравнением (2), которое соответствует процессу постепенного разрыва упругих зацеплений под действием сдвига.

Другой участок аппроксимируется уравнением

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

которое описывает процесс одновременного разрушения и формирования зацеплений под дей-

ствием сдвига. При этом величина g_0'' больше или сравнима с величиной $\Delta G'^{1/2}$. Если преобладает процесс формирования упругих зацеплений, то $\Delta G'^{1/2} > 0$ и динамическая упругость η'' увеличивается с ростом частоты.

Кроме того, при очень малых частотах колебаний иногда наблюдается участок степенной зависимости $G' = g_2 \omega^n$, где показатель степени n приближается к двум.

Эти участки располагаются на разных интервалах частоты в зависимости от температуры расплава полимера (рис. 5–9).

При 40 °C на участке высоких частот справедливо уравнение (2), на интервале средних частот кривая аппроксимируется уравнением (3), при наиболее низких частотах можно говорить о степенной зависимости. При 25 °C существенно увеличивается участок, где справедливо уравнение (2). При 10 °C уравнение (2) описывает весь интервал измерений. При 0 °C уравнение (2) аппрокси-

мирует только интервал низких частот, а на участке высоких частот можно использовать уравнение (3). Наконец при температуре –4 °C при высоких частотах наблюдается аномальное отклонение величины G' (срыв осцилирующего течения), а при более низких частотах появляются два участка, которые описываются уравнением (3).

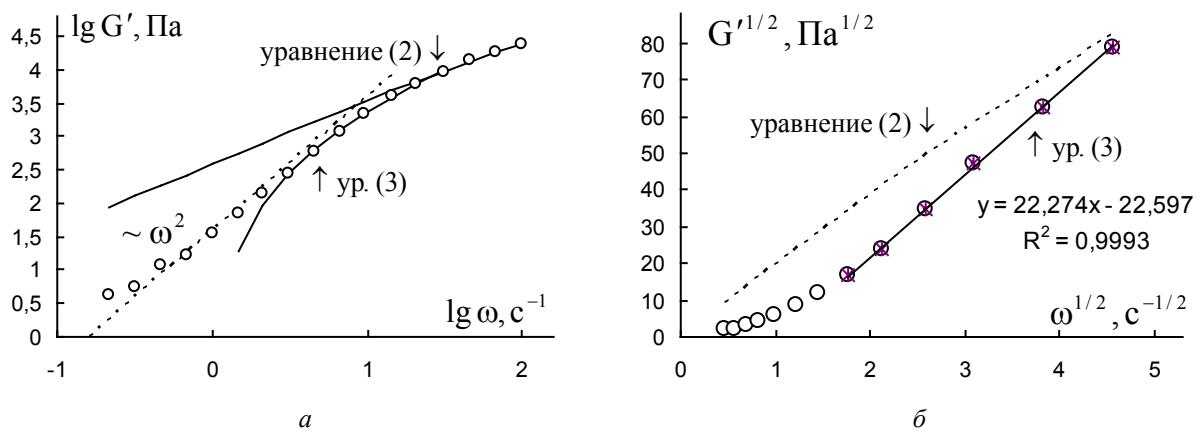


Рис. 5. Зависимость модуля накопления расплава полимера poly(aPP_NB)_74 от циклической частоты при температуре 40 °C:

a – в логарифмических координатах, *б* – в корневых координатах на интервале низких частот

Fig. 5. Dependence of storage modulus of the polymer melt poly(aPP_NB)_74 on cyclic frequency at temperature of 40 °C: *a* – in logarithmic coordinates, *b* – in root coordinates in the low frequency interval

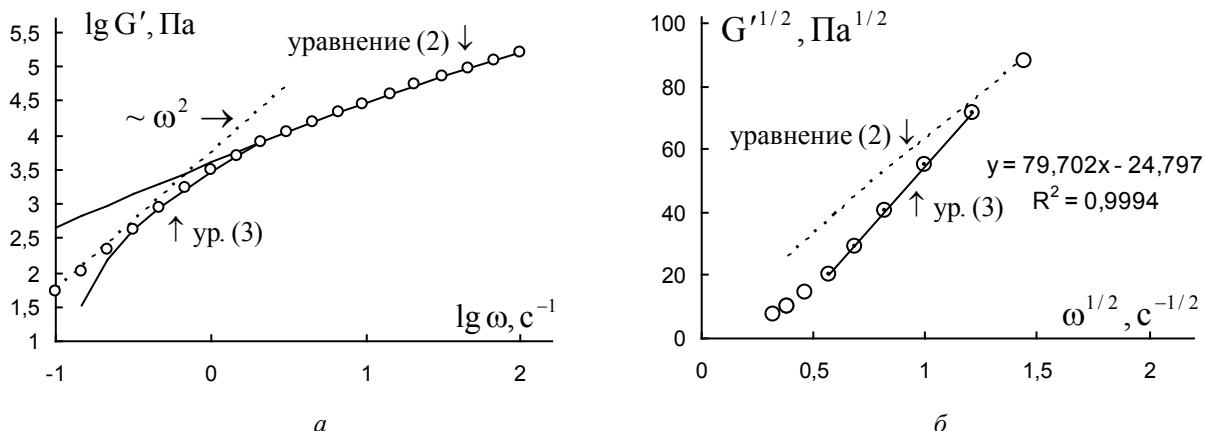


Рис. 6. Зависимость модуля накопления расплава полимера poly(aPP_NB)_74 от циклической частоты при температуре 25 °C: *a* – в логарифмических координатах, *б* – в корневых координатах на интервале низких частот

Fig. 6. Dependence of storage modulus of the polymer melt poly(aPP_NB)_74 on cyclic frequency at temperature of 25 °C: *a* – in logarithmic coordinates, *b* – in root coordinates in the low frequency interval

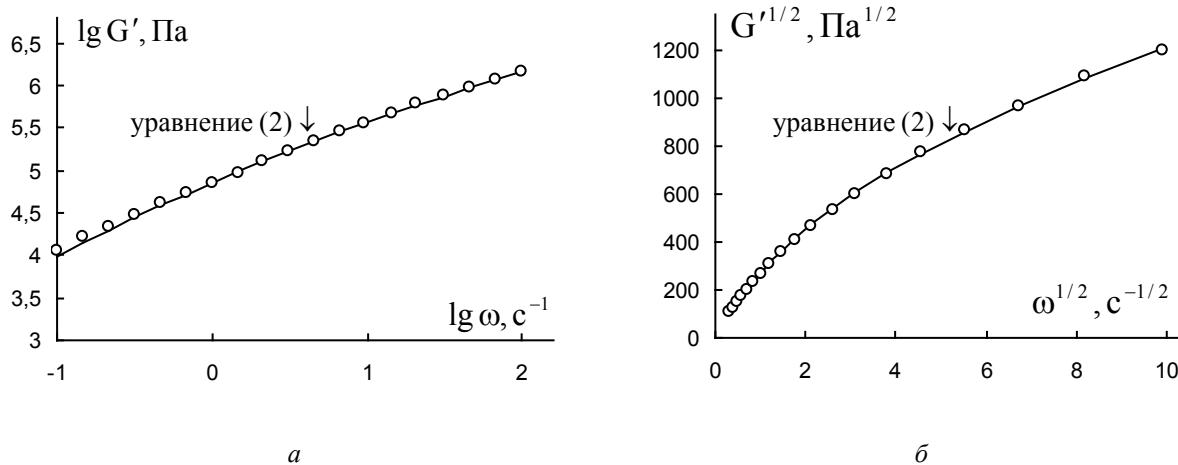


Рис. 7. Зависимость модуля накопления расплава полимера poly(aPP_NB)_74 от циклической частоты при температуре 10 °C: *a* – в логарифмических координатах, *б* – в корневых координатах

Fig. 7. Dependence of storage modulus of the polymer melt poly(aPP_NB)_74 on cyclic frequency at temperature of 10 °C: *a* – in logarithmic coordinates, *b* – in root coordinates

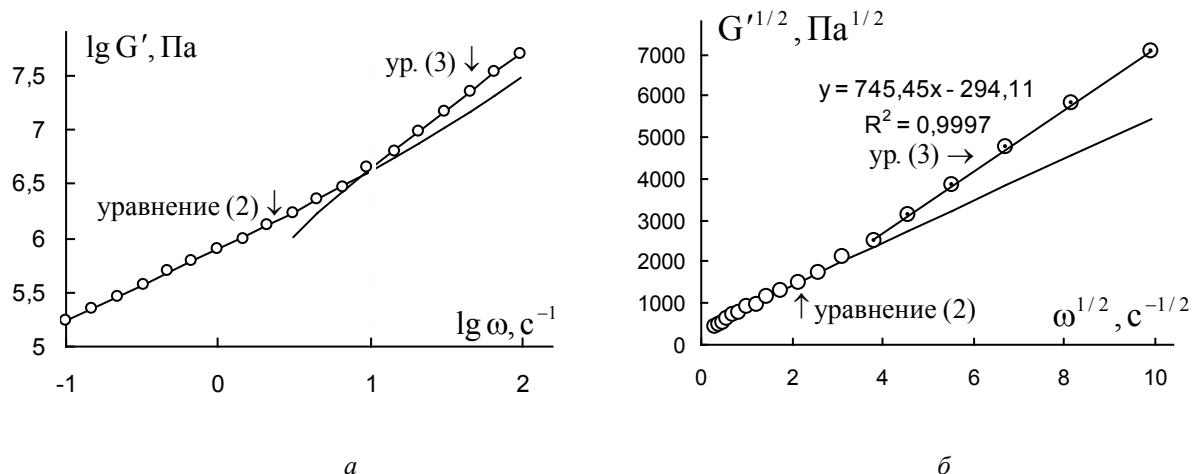


Рис. 8. Зависимость модуля накопления расплава полимера poly(aPP_NB)_74 от циклической частоты при температуре 0 °C: *a* – в логарифмических координатах, *б* – в корневых координатах

Fig. 8. Dependence of storage modulus of the polymer melt poly(aPP_NB)_74 from cyclic frequency at a temperature of 0 °C: *a* – in logarithmic coordinates, *b* – in root coordinates

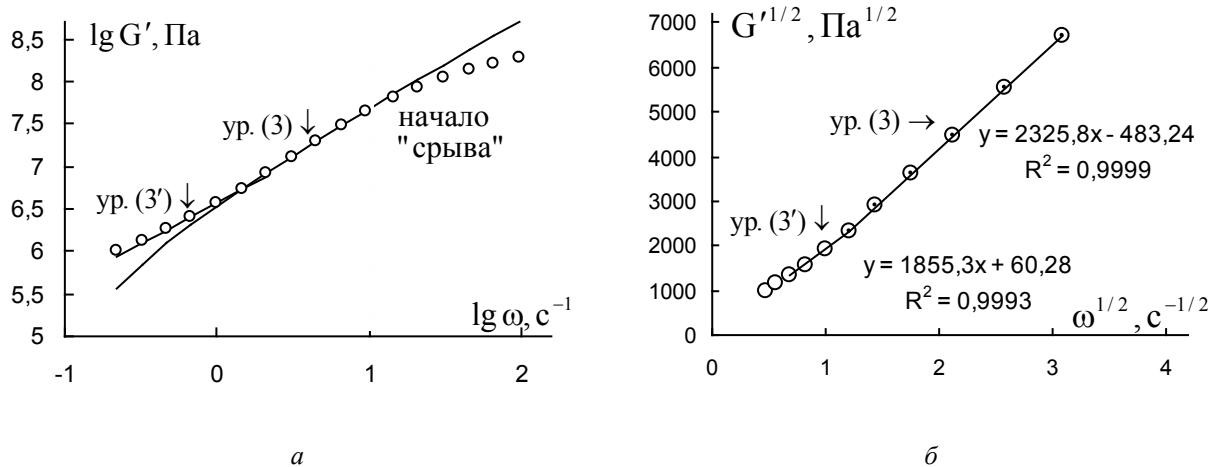


Рис. 9. Зависимость модуля накопления расплава полимера poly(aPP_NB)_74 от циклической частоты при температуре -4°C : a – в логарифмических координатах, b – в корневых координатах на интервале низких частот

Fig. 9. Dependence of storage modulus of the polymer melt poly(aPP_NB)_74 on cyclic frequency at temperature of -4°C : a – in logarithmic coordinates, b – in root coordinates in the low frequency interval

Таблица 2. Коэффициенты уравнения модуля накопления для расплава полимера poly(aPP_NB)_74 при различных температурах

Table 2. The coefficients of the storage modulus equation for the polymer melt poly(aPP_NB)_74 at different temperatures

t°, C	-4	0	10	25	40
$g'', \text{Pa}^{1/2}$	-	512,59	837,9	370,64	707,9
$\eta_{\infty}''^{1/2}, (\text{Pa s})^{1/2}$	-	496,95	56,82	19,75	0
$\chi'', \text{c}^{-1/2}$	-	0,318	2,94	7,47	34,7
$g''/\chi'', (\text{Pa s})^{1/2}$	-	1613,4	285,1	49,64	20,41
$g_0'', (\text{Pa s})^{1/2}$	2325,8	745,45	-	79,70	22,27
$\Delta G'^{1/2}, \text{Pa}^{1/2}$	483,24	294,11	-	24,80	22,60

Коэффициенты уравнений (2) и (3), описывающих упругие свойства полимерного расплава, приведены в табл. 2. Рассмотрим изменение коэффициентов с температурой. Предельная динамическая упругость η_{∞}'' , обусловленная индивидуальными макромолекулами, уменьшается с ростом температуры, что связано, по-видимому, с изменением упругости самих молекул. Увеличение коэффициента компактности χ'' с температурой мож-

но объяснить увеличением вероятности разрыва зацеплений в упругих ассоциатах макромолекул. Уменьшение структурной части упругости g''/χ'' можно объяснить уменьшением количества зацеплений при увеличении температуры. Объяснение температурного поведения коэффициентов g_0'' и $\Delta G'^{1/2}$ требует отдельного рассмотрения в рамках структурной модели.

Выводы

Рассмотрены вязкоупругие свойства полимеров, строение макромолекул которых сходно с цилиндрической щеткой. В расплаве такого полимера образуется значительно меньше зацеплений между макромолекулами, чем в обычных линейных или разветвленных полимерах. Показано, что уравнения структурной реологической модели пригодны для аппроксимации отдельных участков реологических кривых расплава полимера poly(aPP_NB)_74. Проведен анализ реологических кривых при различных температурах и в пределах одного «экспериментального окна» на интервале от 0,1 до 100 рад/с. Анализ величины коэффициентов реологических уравнений подтверждает предположение о сравнительно небольшом количестве зацеплений между макромолекулами.

Список источников / References

1. Кирсанов Е. А., Матвеенко 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. Dalsin S.J. Bottlebrush polymers: Synthesis, rheology and self-assembly. *A dissertation for the degree of Doctor of Philosophy*. The faculty of the graduate school of the University of Minnesota, 2015, 241 p.
3. Radzinski S.Ch. Synthesis of bottlebrush polymers using the grafting-through and transfer-to methods. *Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy*. Virginia Polytechnic Institute and State University, 2017, 257 p.

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 6.09.2022, одобрена 5.12.2022, принята 9.12.2022
Received 6.09.2022, approved 5.12.2022, accepted 9.12.2022