

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXV. ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ**

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 расплавов полимеров, а именно полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, полистирол, флуорополимер, сополимер пропилен-этилен, линейный полиэтилен низкой плотности. Реологические кривые $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ всех этих полимеров имеют сходный характер. На интервале высоких частот сдвиговых осцилляций кривые можно аппроксимировать уравнениями структурной реологической модели, которые описывают изменение вязкоупругих свойств при изменении структуры вещества под действием сдвиговых колебаний. На интервале низких частот структура полимерных образцов не изменяется или мало изменяется. В этом случае модули потерь и модули накопления описываются прямолинейной зависимостью. Прямые $G'(\omega)$ пересекают ось ниже начала координат. Прямые $G''(\omega)$ пересекают ось выше начала координат или в начале координат. Квадратичная зависимость $G' \sim \omega^2$ наблюдается редко при очень низких частотах.

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

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.1.55

Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXV. VISCOELASTICITY OF POLYMER MELTS**

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

Structural rheological model is used to interpret the results of dynamic measurements of polymer melts, namely, low density polyethylene, high density polyethylene, polystyrene, fluoropolymer, copolymer of propylene-ethylene, linear low density polyethylene. The rheological curves $G''(\omega)$ and $G'(\omega)$ of all these polymers have similar character. In the interval of high frequencies of shear oscillations, the curves can be approximated by the equations of structural rheological model, which describes the change in the viscoelastic properties while changing the structure of matter under the action of shear vibrations. In the interval of low frequency, the structure of polymer samples does not change or changes a little. In this case, the loss modules and the storage modules are described by a linear dependence. The straight lines $G'(\omega)$ intersect the axis below the origin of coordinates. The straight lines $G''(\omega)$ intersect the axis above the origin or at the origin of coordinates. The quadratic dependence $G' \sim \omega^2$ is rarely observed at the very low frequencies.

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

1. Структурная реологическая модель вязкоупругости полимерных расплавов

Динамические измерения вязкоупругих свойств полимерных расплавов обычно проводят в области линейной вязкоупругости, т. е. при малых значениях сдвиговой деформации (малом угле отклонения ротора). При этом полагают, что внутренняя структура образца полимера не изменяется в процессе испытаний на всем диапазоне частот колебаний при постоянном малом значении деформации.

Структурная реологическая модель [1] предполагает, что изменения модуля потерь (модуля вязкости) G'' и модуля накопления (модуля упругости) G' связаны с изменением внутренней структуры образца как при изменении величины сдвиговой деформации γ , так и при изменении циклической частоты ω сдвиговых колебаний. Поэтому на полном интервале измерений необходимо выделить отдельные участки реологической кривой, которые соответствуют структуре вещества, в среднем не изменяющейся с увеличением частоты, а также структуре вещества, изменяющейся с ростом частоты колебаний. Упрощенно можно считать, что значения G'' и G' увеличиваются линейно с частотой ω , если структура не изменяется, и начинают уменьшаться, если структура разрушается. Уменьшение величины G'' и G' соответствует уменьшению величины диссипации энергии и величины запасенной упругой энергии в соответствии с соотношениями $G'' = \pi/4 W_d(T/4)/\gamma_0^2$ и $G' = 2W_e(T/4)/\gamma_0^2$. Значения энергии, потерянной за счет вязкости, и запасенной упругой энергии, даны для $1/4$ периода колебаний.

Структура дисперсных систем представляет собой упорядоченное расположение частиц, в том числе образование агрегатов и сплошной сетки частиц. В сдвиговом течении отдельные группы частиц двигаются как единое целое, а разрушение таких групп (или агрегатов) приводит к уменьшению как вязких, так и упругих свойств. В растворах и расплавах полимеров роль частиц играют макромолекулы, а контакты между макромолеку-

лами носят название зацеплений. Разрушение структуры полимерных систем сводится к уменьшению числа зацеплений, уменьшению размеров ассоциатов макромолекул и частичной деформации и ориентации макромолекул в сдвиговом течении.

Сдвиговые колебания на участках, где происходит разрушение структуры, описываются [2] 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:

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

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

При очень низких частотах колебаний наблюдается тенденция к квадратичной зависимости $G' \sim \omega^2$. Все буквенные обозначения в формулах, кроме G' , G'' и ω , являются постоянными коэффициентами.

2. Реологические характеристики типичных полимерных расплавов

Рассмотрим с точки зрения структурной реологической модели реологическое поведение полимеров различной природы.

Реологические характеристики полиэтилена низкой плотности (*Lupoten* 1840Н) представлены в [3]. Молекулярный состав полимера: $M_n = 17000$, $M_w = 240000$. Экспериментальные данные и результаты аппроксимации уравнениями реологической модели приведены на рис. 1 и 2, а также в таблице.

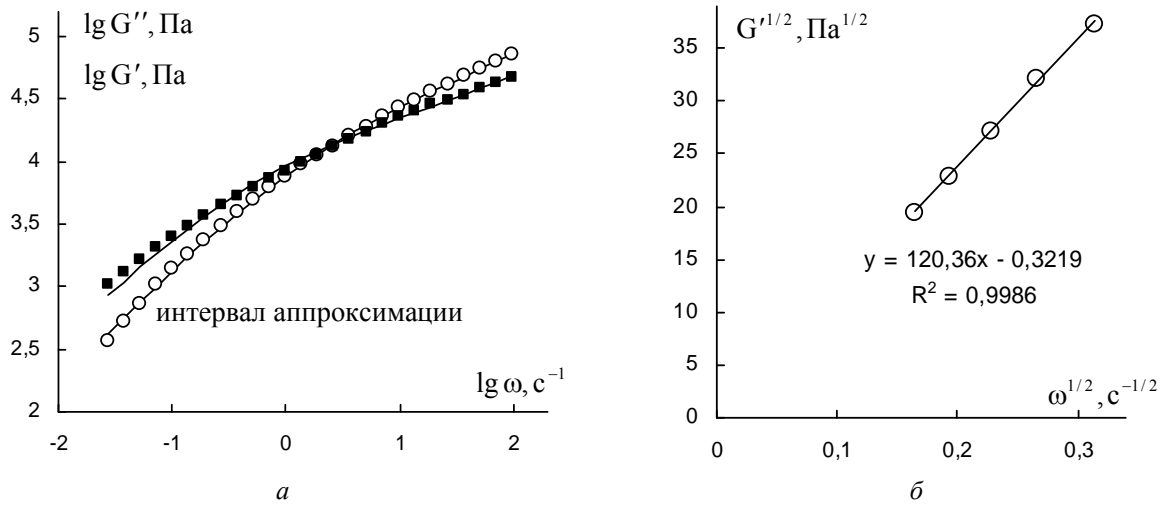


Рис. 1. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (квадраты) расплава полиэтилена низкой плотности (*Lupoten* 1840Н, 150 °С) от циклической частоты:
 а – в логарифмических координатах на полном интервале измерений, б – модуль накопления в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [3]

Fig. 1. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by squares) of the low density polyethylene melt (*Lupoten* 1840Н, 150 °С) on the cyclic frequency:
 а – in logarithmic coordinates in the full measurement interval, б – the storage modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [3]

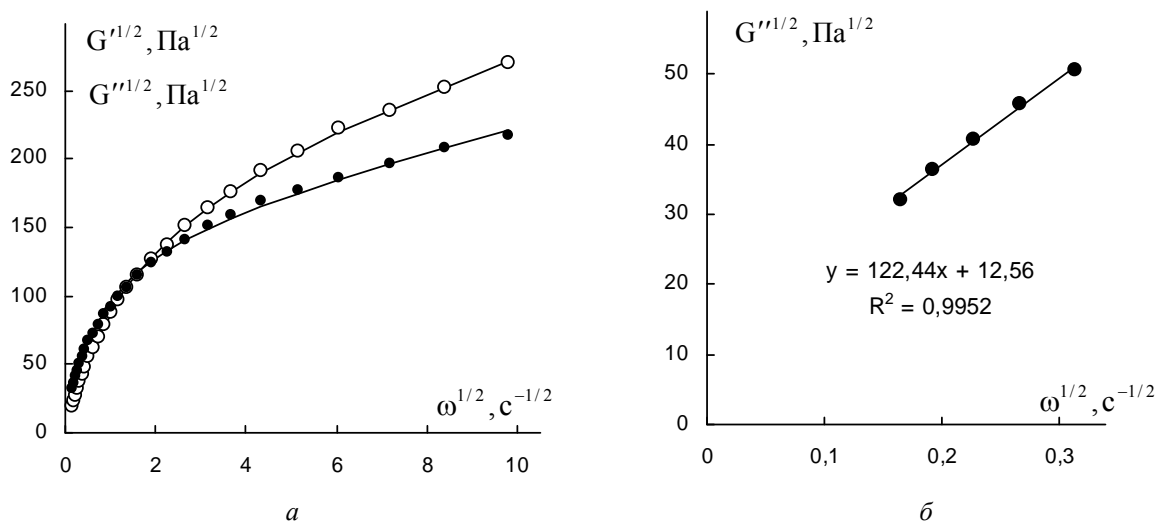


Рис. 2. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полиэтилена низкой плотности (*Lupoten*, 150 °С) от циклической частоты:
 а – в корневых координатах на полном интервале измерений, б – модуль потерь в корневых координатах при низких частотах. Экспериментальные данные из [3]

Fig. 2. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by dots) of the low density polyethylene melt (*Lupoten* 1840Н, 150 °С) on the cyclic frequency:
 а – in the root coordinates in the full measurement interval, б – the loss modulus in the root coordinates at low frequencies. Experimental data are taken from [3]

Таблица. Коэффициенты уравнений модуля потерь и модуля накопления для расплавов различных полимеров (система СИ)

Table. The coefficients of the equations of the loss modulus and the storage modulus for the melts of various polymers (SI system)

Полимер		Динамическая вязкость G'' , η'			Упругость G' , η''		
образец	T °C	g'	$\eta_{\infty}'^{1/2}$	χ'	g''	$\eta_{\infty}''^{1/2}$	χ''
Полиэтилен низкой плотности <i>Lupoten</i>	150	153,0	8,15	0,74	198,0	10,3	1,57
Полиэтилен низкой плотности EF606	210	155,8	4,54	2,16	196,6	5,08	4,31
Полиэтилен высокой плотности	210	424,6	7,08	4,90	567,2	7,75	12,6
Полистирол ST685D	210	217,3	1,18	1,65	369,0	2,16	5,47
Поливинилиден флуорид PVDF1010	210	446,7	5,97	3,77	440,2	11,4	6,29
Сополимер пропилен-этилен m-P/E-7.7	160	279,6	3,25	5,82	443,8	3,18	17,98
Линейный полиэтилен низкой плотности Exact3128	210	900,9	0,455	8,89	666,9	15,36	13,94

Аппроксимация с помощью реологических уравнений (1) и (2) для динамических модулей $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ проведена на всем интервале измерений. Поскольку наибольший вклад в сумму квадратов разностей (ВКР) вносят значения G'' и G' на высоких частотах, то наибольшее сходство экспериментальных данных с рассчитанной кривой имеется на частотах выше 1 с^{-1} . На небольшом участке низких частот (ниже $0,1 \text{ с}^{-1}$) наблюдается линейная зависимость динамических модулей.

В работе [4] представлены экспериментальные данные (измерительная система – параллельные пластины) для некоторых типов полимеров, в частности расплава полиэтилена низкой плотности (EF606, 210 °C). Аппроксимация уравнениями (1) и (2) выполнена на интервале частот выше 1 с^{-1} (рис. 3, а и 4, а). На интервале низких частот имеется тенденция к линейной зависимости модулей $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ в корневых координатах (рис. 3, б и 4, б).

Экспериментальные данные [4] для полиэтилена высокой плотности показаны на рис. 5 и 6. Аппроксимация по уравнениям (1) и (2) проведена на полном интервале измерений, однако на интервале ниже 1 с^{-1} экспериментальные точки ложатся на прямолинейные зависимости. Данные [4] для расплава полистирола (ST685D) приведены на

рис. 7 и 8. Аппроксимация проведена в интервале частот выше 1 с^{-1} . Пунктирными линиями показаны возможные зависимости модулей: $\sim \omega$ или $\sim \omega^2$.

Флуорополимер (PVDF1010) демонстрирует сходное реологическое поведение (рис. 9, 10). Аппроксимация экспериментальных данных [4] проведена на интервале частот выше 1 с^{-1} . На участке низких частот упругие свойства описываются уравнением (4), вязкие свойства можно описать уравнением (1), но с другими коэффициентами (показаны на рис. 10, б).

В работе [5] рассмотрены вязкоупругие свойства сополимера пропилен-этилен (m-P/E-7.7) с узким молекулярно-массовым распределением: $M_w = 157800$; $M_w/M_n = 2,1$. Данные получены с помощью измерительной системы конус-плоскость в реометре с контролируемым напряжением. Экспериментальные данные [5] и результаты их аппроксимации приведены на рис. 11, 12. Аппроксимация уравнениями (1) и (2) выполняется только на малом интервале частот выше 10 с^{-1} . На участке низких частот можно говорить о «ньютоновском» поведении модуля потерь $G''(\omega)$, которое описывается уравнением (3) и представлено на рис. 12, б.

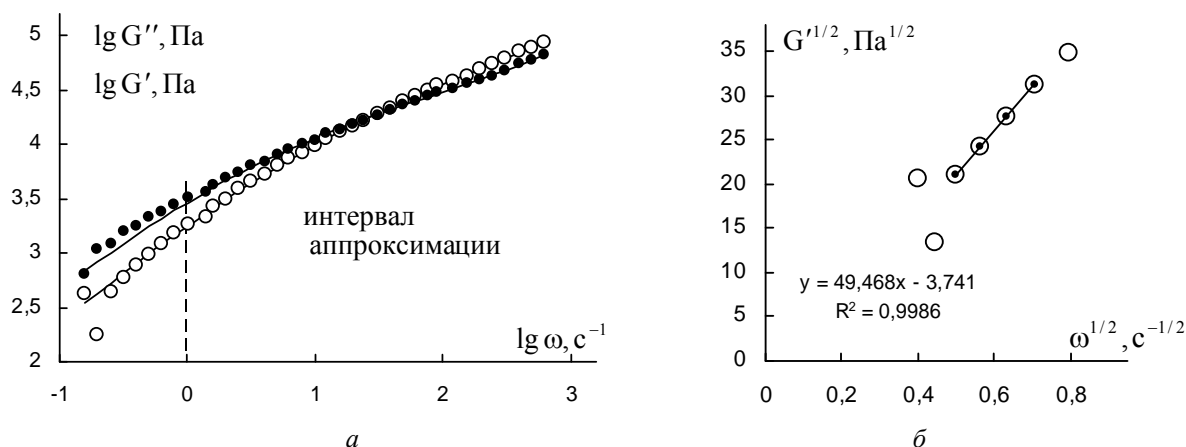


Рис. 3. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полиэтилена низкой плотности (EF606, 210 °С) от циклической частоты:

a – в логарифмических координатах на полном интервале измерений, b – модуль накопления в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 3. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) of the low density polyethylene melt (EF606, 210 °C) on the cyclic frequency:

a – in logarithmic coordinates in the full measurement interval, b – the storage modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [4]

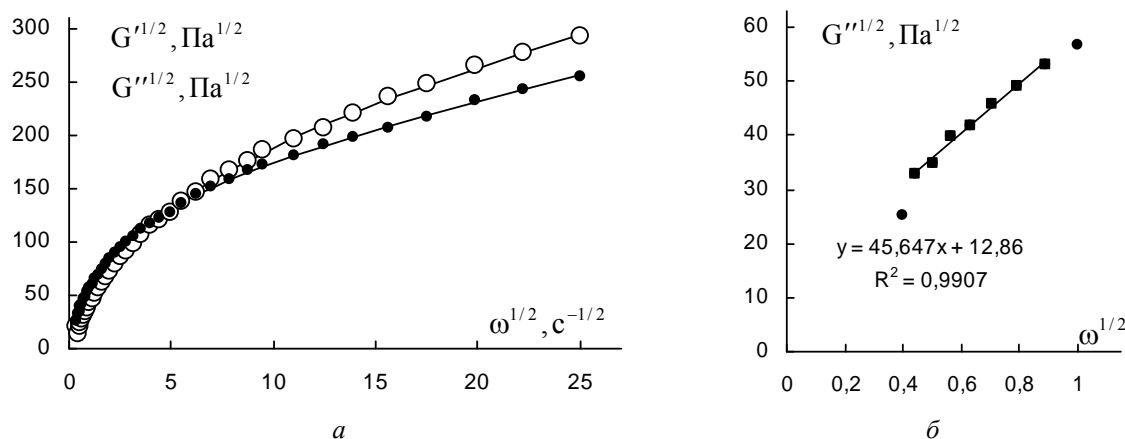


Рис. 4. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полиэтилена низкой плотности (EF606, 210 °С) от циклической частоты:

a – в корневых координатах на полном интервале измерений, b – модуль потерь в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 4. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by points) of the low density polyethylene melt (EF606, 210 °C) on of the cyclic frequency:

a – in the root coordinates in the full measurement interval, b – the loss modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [4]

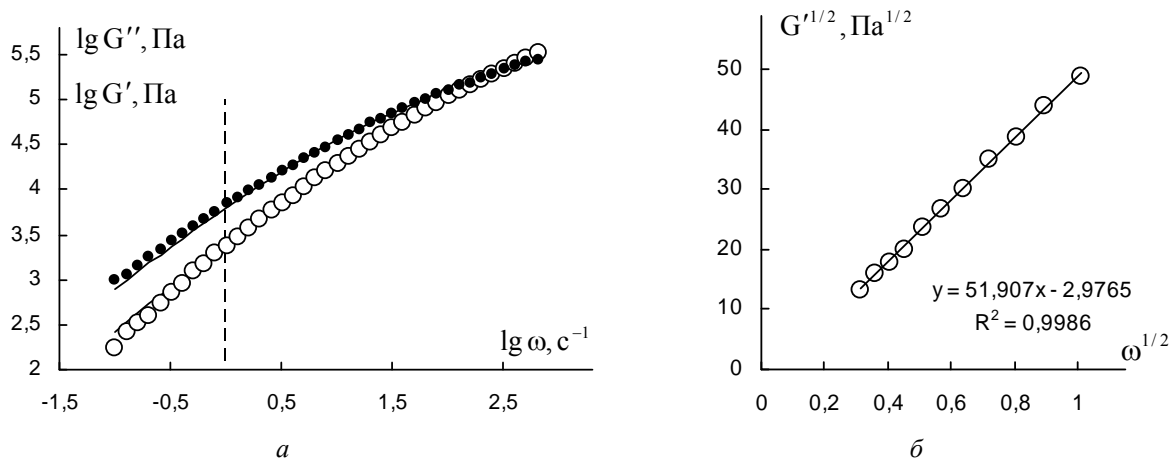


Рис. 5. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полиэтилена высокой плотности (210 °С) от циклической частоты: *a* – в логарифмических координатах на полном интервале измерений, *б* – модуль накопления в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 5. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by points) of the high density polyethylene melt (210 °С) on the cyclic frequency: *a* – in logarithmic coordinates in the full measurement interval, *b* – the storage modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [4]

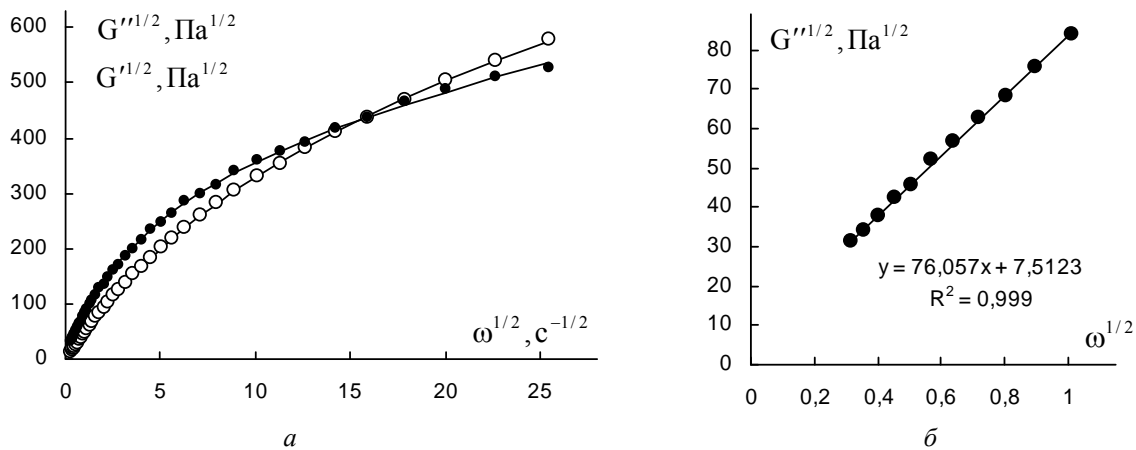


Рис. 6. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полиэтилена высокой плотности (210 °С) от циклической частоты: *a* – в корневых координатах на полном интервале измерений, *б* – модуль потерь в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 6. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by points) of the high density polyethylene melt (210 °С) on the cyclic frequency: *a* – in the root coordinates in the whole measurement interval, *b* – the loss modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [4]

Упругие свойства на частотах ниже 25 с^{-1} описываются прямолинейной зависимостью, т. е. уравнением (3). На участке частот ниже 1 с^{-1} выполняется зависимость, близкая к квадратичной, а именно $G'(\omega) = 126,6 \times \omega^{1,94}$ (рис. 11, б).

Экспериментальные данные [4] для расплава линейного полиэтилена низкой плотности показаны на рис. 13, 14. Аппроксимация по уравнениям (1) и (2) проводилась в районе высоких частот (рис. 13, а). Ниже частоты 10 с^{-1} модуль потерь $G''(\omega)$ можно описать «неньютоновской» зависимостью (рис. 14, б). Модуль накопления $G'(\omega)$ в интервале от 1 с^{-1} до 40 с^{-1} описывается прямолинейной зависимостью (рис. 13, б).

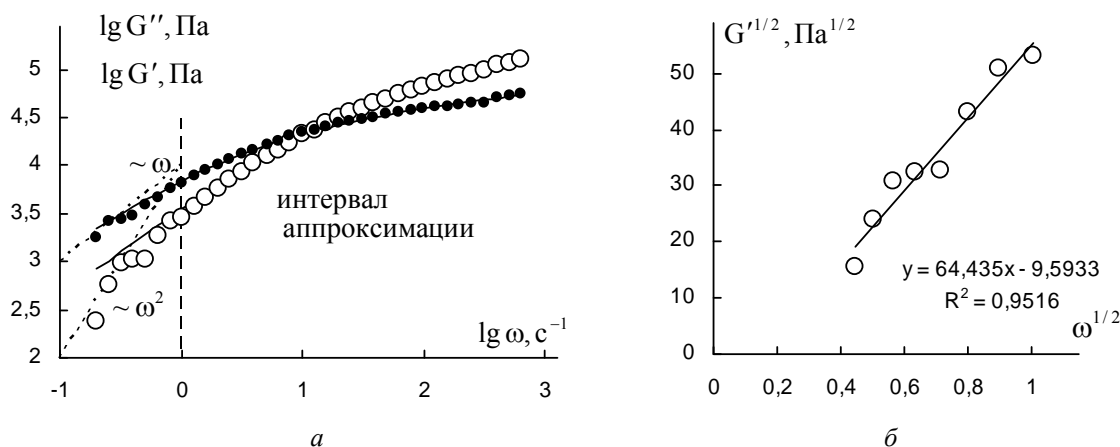


Рис. 7. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полистирола (ST085D, 210 °С) от циклической частоты:

а – в логарифмических координатах на полном интервале измерений, б – модуль накопления в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 7. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by points) of the polystyrene melt (ST085D, 210 °С) on of the cyclic frequency:

а – in logarithmic coordinates in the whole measurement interval, б – the storage modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [4]

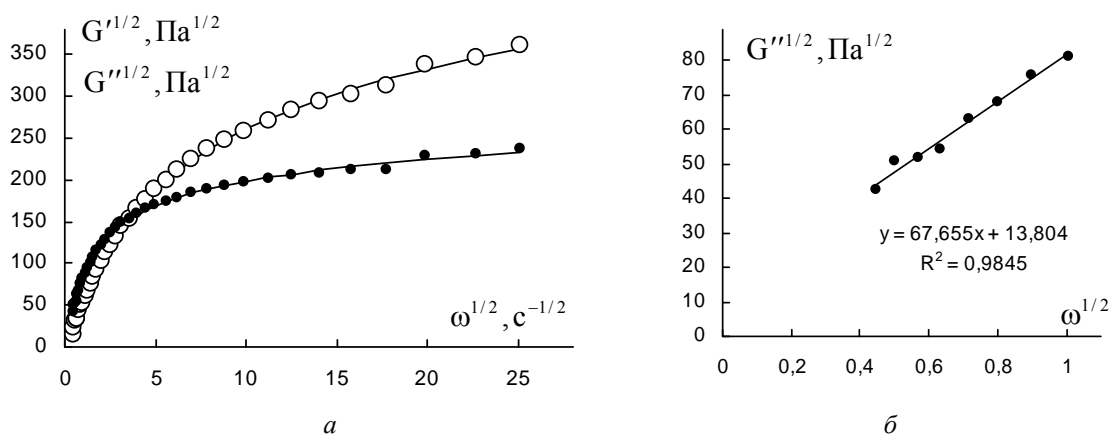


Рис. 8. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава полистирола (ST085D, 210 °С) от циклической частоты:

а – в корневых координатах на полном интервале измерений, б – модуль потерь в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 8. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by points) of the polystyrene melt (ST085D, 210 °С) on the cyclic frequency:

а – in the root coordinates in the whole measurement interval, б – the loss modulus in the root coordinates in the low frequency interval
Experimental data are taken from [4]

Можно видеть, что для представленных здесь полимерных расплавов всегда в области высоких частот справедливы уравнения (1) и (2) структурной реологической модели.

В районе низких частот (обычно ниже 1 c^{-1}) ситуация более сложная. Во-первых, часто наблюдается большой разброс экспериментальных точек, особенно для зависимости $G'(\omega)$. Во-вторых, упругие свойства представлены уравнением (4) для всех полимеров, но при очень низких частотах иногда появляется зависимость, близкая к квадратичной.

Зависимость от частоты модуля потерь $G''(\omega)$ на участке низких частот представлена либо «ньютоновской» прямой уравнения (3), либо уравнением (1), где коэффициент χ' часто равен нулю.

Таким образом, непосредственное рассмотрение графиков зависимости модулей $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ позволяет выделить участок высоких частот, где структурная модель предсказывает разрушение структуры, т. е. постепенный разрыв зацеплений с увеличением частоты колебаний при постоянной амплитуде деформации или напряжения сдвига.

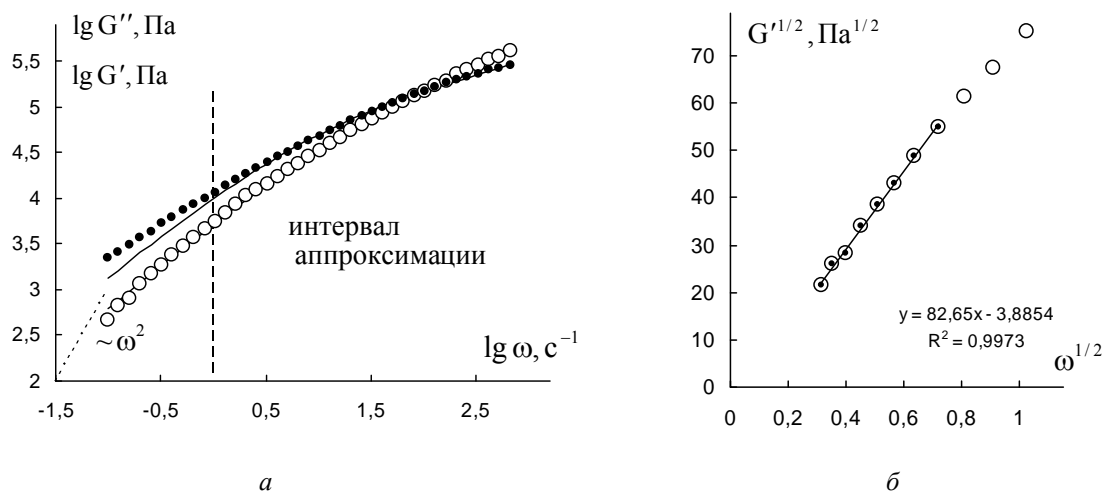


Рис. 9. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава поливинилиден флуорида (PVDF1010, 210 °C) от циклической частоты: a – в логарифмических координатах на полном интервале измерений, b – модуль накопления в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 9. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by points) of the polyvinylidene fluoride melt (PVDF1010, 210 °C) on the cyclic frequency: a – in logarithmic coordinates in the whole measurement interval, b – the storage modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [4]

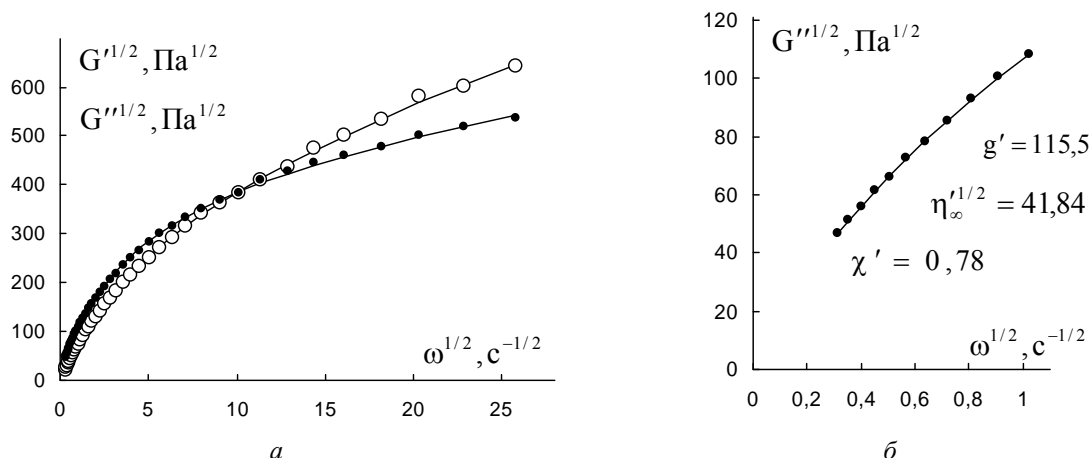


Рис. 10. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава поливинилиден флуорида (PVDF1010, 210 °С) от циклической частоты: *a* – в корневых координатах на полном интервале измерений, *b* – модуль потерь в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 10. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and loss modulus (shown by points) of the melt polyvinylidene fluoride melt (PVDF1010, 210 °C) on the cyclic frequency: *a* – in the root coordinates in the whole measurement interval, *b* – the loss modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [4]

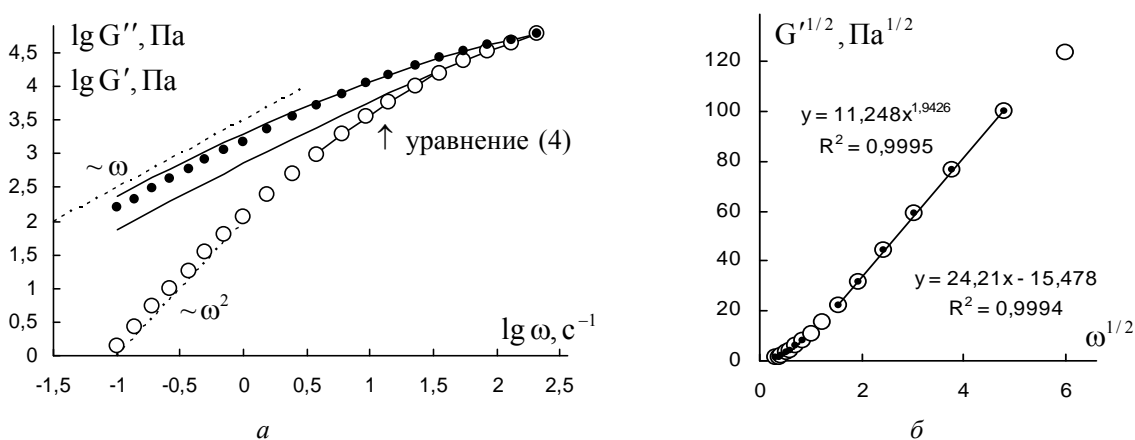


Рис. 11. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава сополимера пропилен-этилен (m-P/E-7.7, 160 °С) от циклической частоты: *a* – в логарифмических координатах на полном интервале измерений, *b* – модуль накопления в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [5]

Fig. 11. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by points) of the propylene-ethylene copolymer melt (m-P/E-7.7, 160 °C) on the cyclic frequency: *a* – in logarithmic coordinates in the whole measurement interval, *b* – the storage modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [5]

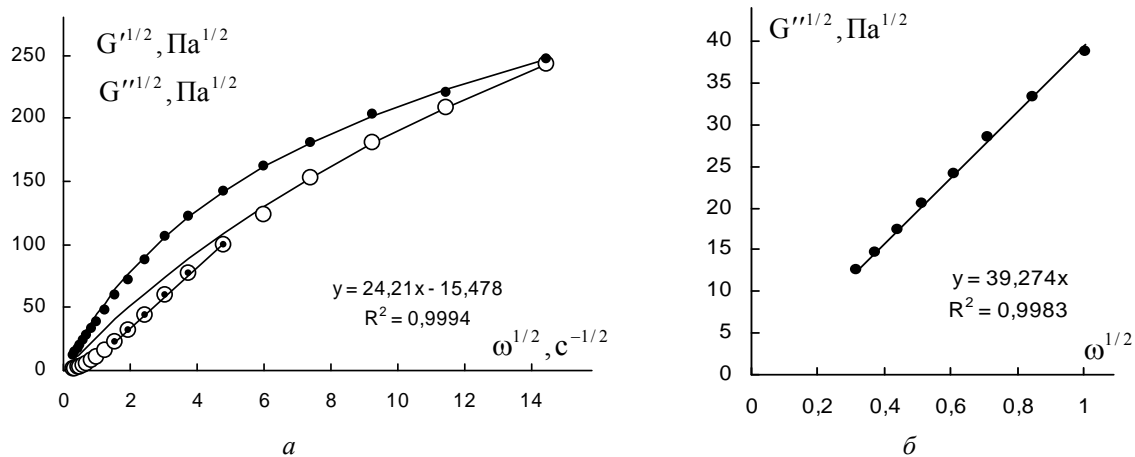


Рис. 12. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава сополимера пропилен-этилен (m-P/E-7.7, 160 °C) от циклической частоты:

a – в корневых координатах на полном интервале измерений, b – модуль потерь в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [5]

Fig. 12. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by points) of the propylene-ethylene copolymer melt (m-P/E-7.7, 160 °C) on the cyclic frequency:

a – in the root coordinates in the whole measurement interval, b – the loss modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [5]

На участке низких частот структура разрушается в меньшей степени, в отдельных случаях, наблюдается «ньютоновская» зависимость $G''^{1/2} = g_0' \omega^{1/2}$. Прямолинейная или квадратичная зависимость модуля накопления

$G'(\omega)$, по нашему мнению, свидетельствует о том, что структура системы, которая обеспечивает упругие свойства полимера, остается постоянной при изменении частоты на всем участке низких частот.

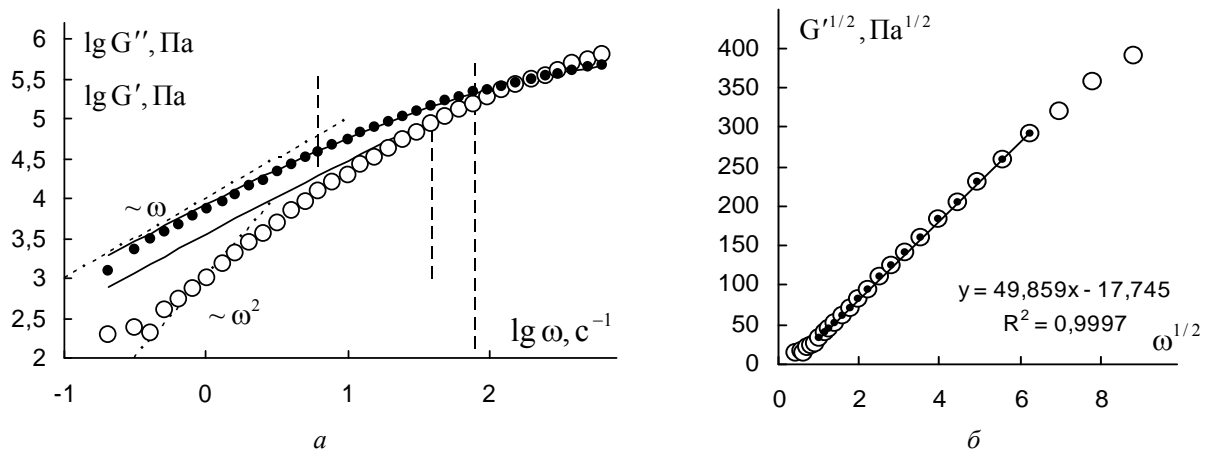


Рис. 13. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава линейного полимера низкой плотности (Exact3128, 210 °C) от циклической частоты:

a – в логарифмических координатах на полном интервале измерений, b – модуль накопления в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 13. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by points) of the linear low density polymer melt (Exact3128, 210 °C) on the cyclic frequency:

a – in logarithmic coordinates in the whole measurement interval, b – the storage modulus in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [4]

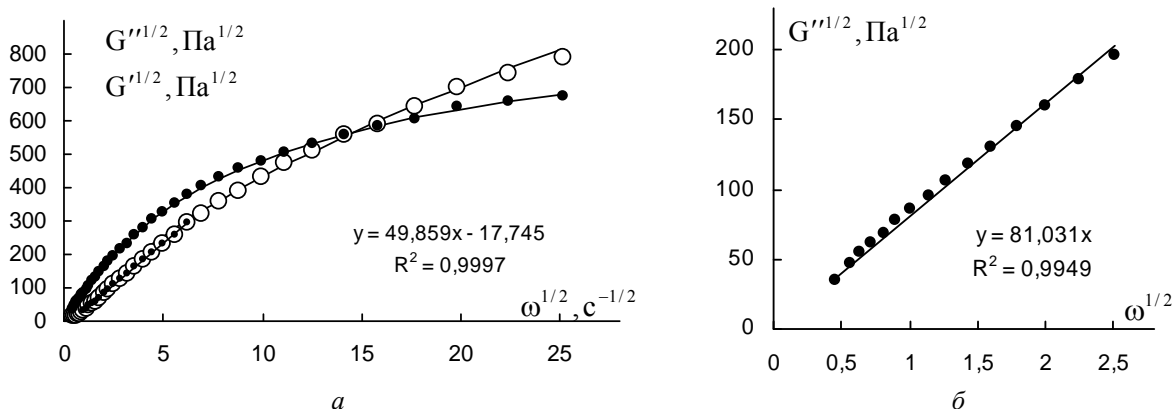


Рис. 14. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) расплава линейного полимера низкой плотности (Exact3128, 210 °С) от циклической частоты:

a – в корневых координатах на полном интервале измерений, b – модуль потерь в корневых координатах на интервале низких частот. Экспериментальные данные из [4]

Fig. 14. The dependence of the storage modulus (shown by circles) and the loss modulus (shown by points) of the linear low density polymer melt (Exact3128, 210 °C) on the cyclic frequency:

a – in the root coordinates in the whole measurement interval, b – the loss module in the root coordinates in the low frequency interval. Experimental data are taken from [4]

3. Выводы

В рамках структурной реологической модели изменение вязких и упругих свойств в процессе сдвиговых осцилляций можно объяснить изменением состояния структуры полимерного расплава. При этом из рассмотрения исключаются механические модели, составленные из пружин и демпферов. Реологические кривые $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ имеют сходный характер для полимеров различной природы, с разной молекулярной массой и плотностью. На участке высоких частот сдвиговых колебаний реологические уравнения описывают разрушение структуры полимера, т. е. уменьшение количества зацеплений макромолекул. На участке низких частот структура остается постоянной или мало изменяется. Модуль накопления (модуль упругости) при этом изменяется линейно, а в некоторых случаях пропорционально квадрату частоты.

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. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XXII. Структурная вязкость и упругость расплава полипропилена // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17, № 2. С. 67–77. [Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. Non-Newtonian flow of structured systems. XXII. Structural viscosity and elasticity of polypropylene melt. *Liq. Cryst and their Appl.*, 2017, **17** (2), 67–77 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2017.2.67].
3. Sentmanat M., Wang B.N., McKinley G.H. Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform. *J. Rheol.*, 2005, **49** (3), 585–606. DOI: 10.1122/1.1896956.
4. Stamboulides Ch. Rheology and processing of molten poly(methylmethacrylate) resins. *A Thesis of Master of Applied Science*. Faculty of Graduate Studies Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia, 2005, 128 p.
5. Huang Cheng, Wood-Adams P.M., Karjala T.P., Ansems P., Li Jing, Ionescu-Vasii L.L. Rheological behavior of filled propylene/ethylene copolymers. *Rheol. Acta*, 2008, **47**, 33–48. DOI: 10.1007/s00397-007-0205-8.

Поступила в редакцию 11.09.2017 г.
Received 11 September 2017