

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. XVIII. НОРМАЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,
ул. Зеленая, д. 30, 140411 Коломна, Московская область, Россия. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Рассмотрены вязкоупругие эффекты при устойчивом сдвиговом течении в расплавах и в растворах полимеров. В рамках структурной реологической модели вязкое поведение объясняется диссипацией энергии при движении ассоциатов макромолекул. Уменьшение вязкости объясняется уменьшением количества зацеплений макромолекул при увеличении скорости сдвига. Показано, что в области высоких скоростей сдвига первая разность нормальных напряжений описывается уравнением

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2}. \text{ В области низких скоростей сдвига экспериментальные данные можно}$$

аппроксимировать линейной зависимостью $N_1^{1/2} = n_0 \dot{\gamma}^{1/2} + \Delta N_1$. Существование квадратичной зависимости $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$ возможно только при очень низких скоростях сдвига.

Ключевые слова: полимеры, первая разность нормальных напряжений, структурная реологическая модель.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.3.69

Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS. XVIII. NORMAL STRESS

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

Viscoelastic effects at the steady-state flow of polymer melts and polymer solutions are considered. In the framework of the structural model the viscous behavior is explained by energy dissipation while macromolecules associates' moving. Decrease of viscosity is explained by reducing the number of macromolecules entanglements with shear rate increasing. It is shown that at high shear rates the first normal stress difference is described by

the equation $N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2}$. In the region of low shear rates experimental data can be ap-

proximated by the linear dependence $N_1^{1/2} = n_0 \dot{\gamma}^{1/2} + \Delta N_1$. The existence of quadratic dependence $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$ is possible only at very low shear rates.

Key words: polymers, first normal stress difference, structural rheological model.

1. Нормальные напряжения в вязкоупругих жидкостях

Известны [1–3] два подхода к описанию неньютоновских жидкостей. При одном из них жидкость рассматривают как сплошную среду и ее реакцию на внешние воздействия описывают в рамках механики сплошных сред. При другом подходе поведение текучей системы рассматривают с точки зрения молекулярной структуры и строят соответствующие молекулярные или микрореологические модели.

Вязкоупругие жидкости со значительными упругими свойствами, например растворы и расплавы полимеров, демонстрируют так называемую нелинейную вязкоупругость. Одним из эффектов такого рода является эффект Вейссенберга. Он состоит в том, что при вращении внутреннего цилиндра вязкоупругая жидкость поднимается вверх по цилиндру, а ньютоновская, наоборот, отходит к внешнему неподвижному цилиндру.

В вязкоупругой жидкости появляются дополнительные нормальные напряжения τ_{11} , τ_{22} и τ_{33} , которые способны создать силу F , действующую перпендикулярно пластине и вдоль оси конуса в системе конус-плоскость. Величина $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ называется первой разностью нормальных напряжений. Величину нормальной силы, пропорциональной упругим характеристикам жидкости, измеряют обычно с помощью датчика давления, вмонтированного в нижнюю плоскость системы «конус – плоскость».

Эффект Вейссенберга и нормальные напряжения типичны для расплавов полимеров и концентрированных растворов полимеров, где линейные макромолекулы образуют статистические клубки. Экспериментальные графики демонстрируют большое сходство между кривыми функций $\tau(\dot{\gamma})$ и $N_1(\dot{\gamma})$ или кривыми функций $\eta(\dot{\gamma})$ и $\Psi_1(\dot{\gamma})$. Часто предполагают, что в пределах низких и высоких скоростей $\dot{\gamma}$ имеет место квадратичная зависимость $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$, а промежуточный участок кривой описывается степенным законом (что наблюдается в логарифмических координатах). Надо учитывать, что при вычислении величины N_1 требуется коррекция из-за действия сил инерции, т. е. разность нормальных напряжений рассчитывается по формуле:

$$F = \frac{\pi R^2}{2} \left[N_1 - \frac{\rho(R\omega)^2}{6} \right],$$

где R – радиус пластины (конуса), ω – угловая скорость вращения конуса, ρ – плотность жидкости. Считают, что эта поправка одинакова как для ньютоновской, так и для неньютоновской жидкости.

Из модели Олдройда следует, что величина $N_1 = -2\eta(\lambda_1 - \lambda_2)\dot{\gamma}^2$, где λ_1 и λ_2 – характеристические времена. В теории молекулярных зацеплений Грессли предсказано, что уравнение для первой разности нормальных напряжений будет иметь вид: $N_1 = f(M, T, \eta(0))\dot{\gamma}^2$, где $f(M, T, \eta(0))$ есть функция молекулярной массы полимера M , температуры T и наибольшей ньютоновской вязкости $\eta(0)$ в пределе $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Причины вязкоупругости рассмотрены в молекулярных моделях. Например, было сделано предположение, что при установившемся сдвиговом течении макромолекулы вращаются с некоторой угловой скоростью. За полный оборот макромолекула испытывает растяжение и сжатие, т. е. подвергается периодической деформации с частотой ω , равной скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

Переплетения макромолекул или их зацепления (т. е. образование временных связей между соседними цепями) создают сопротивление течению. Принято считать, что первоначальным результатом сдвига является разрушение межмолекулярного взаимодействия, которое обусловлено переплетением цепей. В частности, по теории Грессли, снижение вязкости среды в зависимости от скорости сдвига есть следствие уменьшения плотности сетки зацеплений в результате сдвига.

При деформировании молекулы растягиваются в направлении приложенной силы. Например, в модели Рауза – Зимма макромолекула представлена в виде бусинок, соединенных спиралями. Бусинки моделируют центры трения в жидкости (вязкую компоненту), спирали описывают межмолекулярное упругое поведение. Поэтому при сдвиге жидкость проявляет упругие свойства, связанные с деформацией сетки. Таким образом, существует мнение, что упругая сила, перпендикулярная скорости течения и выраженная через первую разность нормальных напряжений, связана с деформацией макромолекул или их ассоциатов (или сетки) под действием сдвигового течения.

Будем рассматривать вязкое и упругое поведение полимерных систем в рамках структурной реологической модели [4].

2. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига

При изучении экспериментальных данных, прежде всего, рассмотрим общий характер кривых, чтобы выделить участки с линейным и нелинейным поведением в трех видах координат: линейных, корневых и логарифмических. Такой подход исходит из структурной модели, где различаются реологические состояния с постоянной структурой и с разрушающейся структурой на соседних интервалах скоростей сдвига.

Для этого анализа необходимо определенное доверие к экспериментальным данным, несмотря на имеющийся большой разброс экспериментальных точек, особенно при низких скоростях сдвига.

Кроме того, важны поправки на инерционные эффекты, которые приводят к силам, противоположным силам упругости. Значимость такой поправки можно показать на примере определения в системе конус-плоскость первой разности нормальных напряжений N_1 в водном растворе 0,1 % полисахарида ксантан [5]. Такой разбавленный раствор не демонстрирует существенных нормальных сил при низких скоростях сдвига. Экспериментальные значения корректируют для учета сил инерции, которые в ньютоновских жидкостях выражены формулой:

$$(N_1)_{IN} = -3\rho\omega^2 R^2 / 20,$$

где ρ – плотность раствора, ω – угловая скорость вращения, R – радиус конуса. Измеренные и скорректированные величины N_1 приведены в табл. 1.

Видно, что для получения правильного значения N_1 критически важна правильная оценка сил инерции.

Таблица 1. Экспериментальные данные для водного раствора ксантана при массовой концентрации 0,1 % при непосредственном измерении и после коррекции для учета сил инерции при температуре 25 °С

$\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	15,8	25	40	62,5	100	158	250	400	625	1000
$N_1, \text{Па}$ до корр.	2	2,5	3,4	3,6	4,5	3,2	1,9	-0,65	-2,45	-9,50
$N_1, \text{Па}$ после	2,03	2,59	3,64	4,18	5,99	6,91	11,2	17,4	39,9	54,7

Если построить кривые упругости в линейных и корневых координатах (рис. 1), то получатся линейные зависимости следующего вида:

$$N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1, \quad (1)$$

$$N_1^{1/2} = n_0 \dot{\gamma}^{1/2} + \Delta N_1. \quad (2)$$

Коэффициент детерминации R^2 , показывающий величину достоверности аппроксимации, достаточно близок к единице в обоих случаях. Очевидно, что нет смысла в данном случае говорить о какой-либо степенной зависимости, но остается выбор между двумя вариантами линейной зависимости.

Можно допустить, что квадратичная зависи-

мость $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$ достигается на более низких скоростях сдвига. Рассмотрим нормальные напряжения в «жидкости Боджера», которая демонстрирует упругие свойства (рис. 2), сохраняя при этом постоянную ньютоновскую вязкость [6]. В двойных логарифмических координатах при низких скоростях сдвига, действительно, видна тенденция к квадратичной зависимости. Но в корневых координатах (рис. 2, б) все экспериментальные точки ложатся на прямую, проходящую ниже начала координат. В линейных координатах подобная прямая получена только ниже скорости сдвига 1 c^{-1} для трех точек.

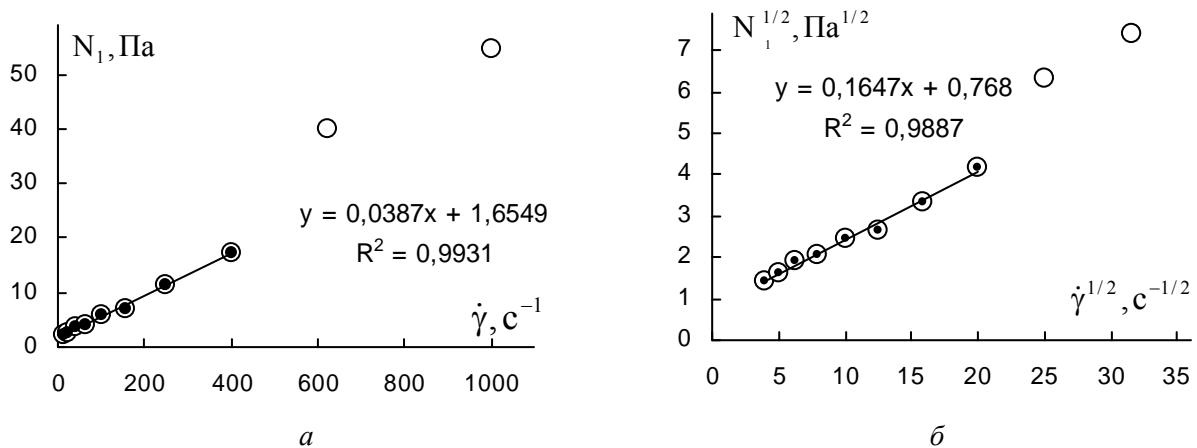


Рис. 1. Реологическое поведение 0,1 %-го раствора ксантана в воде при 25 °С:

a – зависимость первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в линейных координатах; *б* – зависимость первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в корневых координатах.

На графиках показаны уравнения прямых при низких скоростях сдвига и коэффициенты детерминации. Данные из работы [5]

Другая разновидность «жидкости Боджера» демонстрирует различное реологическое поведение на участке низких и на участке высоких скоростей сдвига (рис. 3). При высоких скоростях сдвига имеется небольшой участок, который описывается обобщенным уравнением упругости, полученным в рамках структурной модели

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (3)$$

Коэффициенты уравнения (3) с размерностью в системе СИ ($Pa^{1/2}$, $(Pa \cdot s)^{1/2}$, $s^{-1/2}$) показаны на рис. 3, *a*.

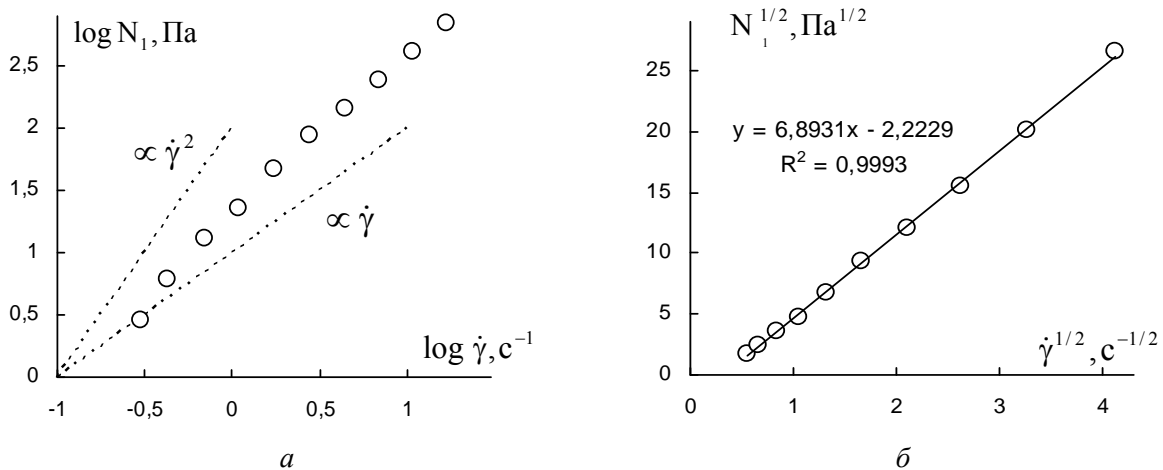


Рис. 2. Реологическое поведение «жидкости Боджера» (0,03 % Seargan AP30, 1,5 % воды, 98,5 % МСУ41N кукурузного сиропа):

a – зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *б* – зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в корневых координатах. Пунктирные линии соответствуют линейной зависимости и квадратичной зависимости от скорости сдвига. Указана линия тренда и коэффициент детерминации. Данные из работы [6]

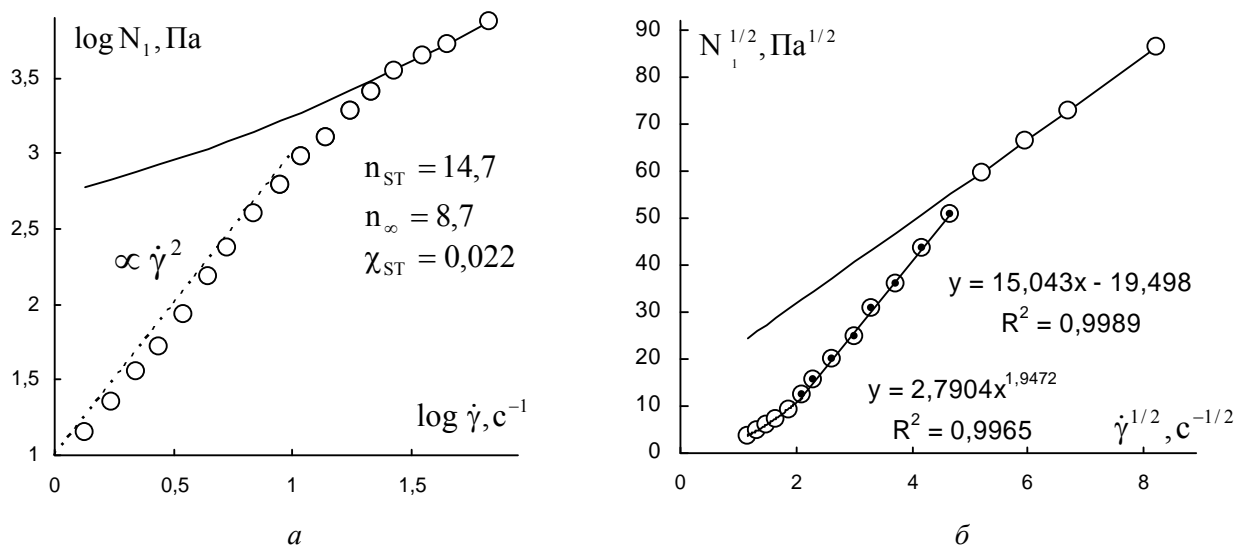


Рис. 3. Реологическое поведение «жидкости Боджера» (полиизобутилен-полибутан-керосин): *a* – зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *б* – зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в корневых координатах. Пунктирная линия соответствует квадратичной зависимости от скорости сдвига. Указана линия тренда и коэффициент детерминации. Данные из [6]

Можно говорить о квадратичной зависимости $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$ либо, с известным приближением, на интервале от 1 до 10 c^{-1} , либо на интервале от 1 до 4 c^{-1} .

В обзоре [7] представлено реологическое поведение раствора полистирола в трикрезолфосфате при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ($M = 2 \cdot 10^6$; $c = 10 \text{ мас. \%}$). В этом обзоре также показано, что все экспериментальные данные на всем диапазоне скоростей сдвига хорошо описываются теорией Мида-Ларсона-Дои.

В рамках структурной реологической модели вязкое поведение системы различно на участках высоких и низких скоростей сдвига. На участке высоких скоростей сдвига стационарное сдвиговое течение описывается обобщенным уравнением течения:

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (4)$$

По мере уменьшения скорости сдвига течение становится ньютоновским (рис. 4, *a*).

Упругое поведение при высоких скоростях сдвига описывается обобщенным уравнением упругости (3). Результаты аппроксимации приведены на рис. 4, коэффициенты уравнений структурной реологической модели – в табл. 2. Кривая упругости при низких скоростях сдвига хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в корневых координатах (рис. 4, *б*). В линейных координатах зависимость $N_1(\dot{\gamma})$ также можно описать прямой линией, проходящей ниже начала координат.

Выбор между уравнениями (1) и (2) достаточно труден и не может сводиться только к оценке величины R^2 , которая во многих случаях практически одинакова.

Кривые вязкости и упругости расплавов полиэтилена низкой плотности представлены в работе [8]. На рис. 5, *a* показано упругое поведение двух образцов полиэтилена, ниже скорости 1 c^{-1} упругие свойства хорошо описываются уравнением (2).

В линейных координатах зависимость $N_1(\dot{\gamma})$ также близка к линейной, но с несколько меньшим коэффициентом детерминации R^2 . На рис. 5, *б* на большом интервале скоростей сдвига вязкие свойства хорошо описываются обобщенным уравнением течения (4), коэффициенты которого приведены в табл. 2.

Первая разность нормальных напряжений $N_1(\dot{\gamma})$, измеренная с помощью двух разных типов реометров, представлена в работе [9]. Данные показаны на рис. 6, *a*. На графике отброшены несколько точек, которые значительно удалены от общей монотонной кривой. При высоких скоростях сдвига ($\dot{\gamma} > 10 \text{ c}^{-1}$) данные можно аппроксимировать уравнением (3). Трех точек в области низких скоростей сдвига явно недостаточно для уверенного ответа о характере зависимости (рис. 6 *a, б*).

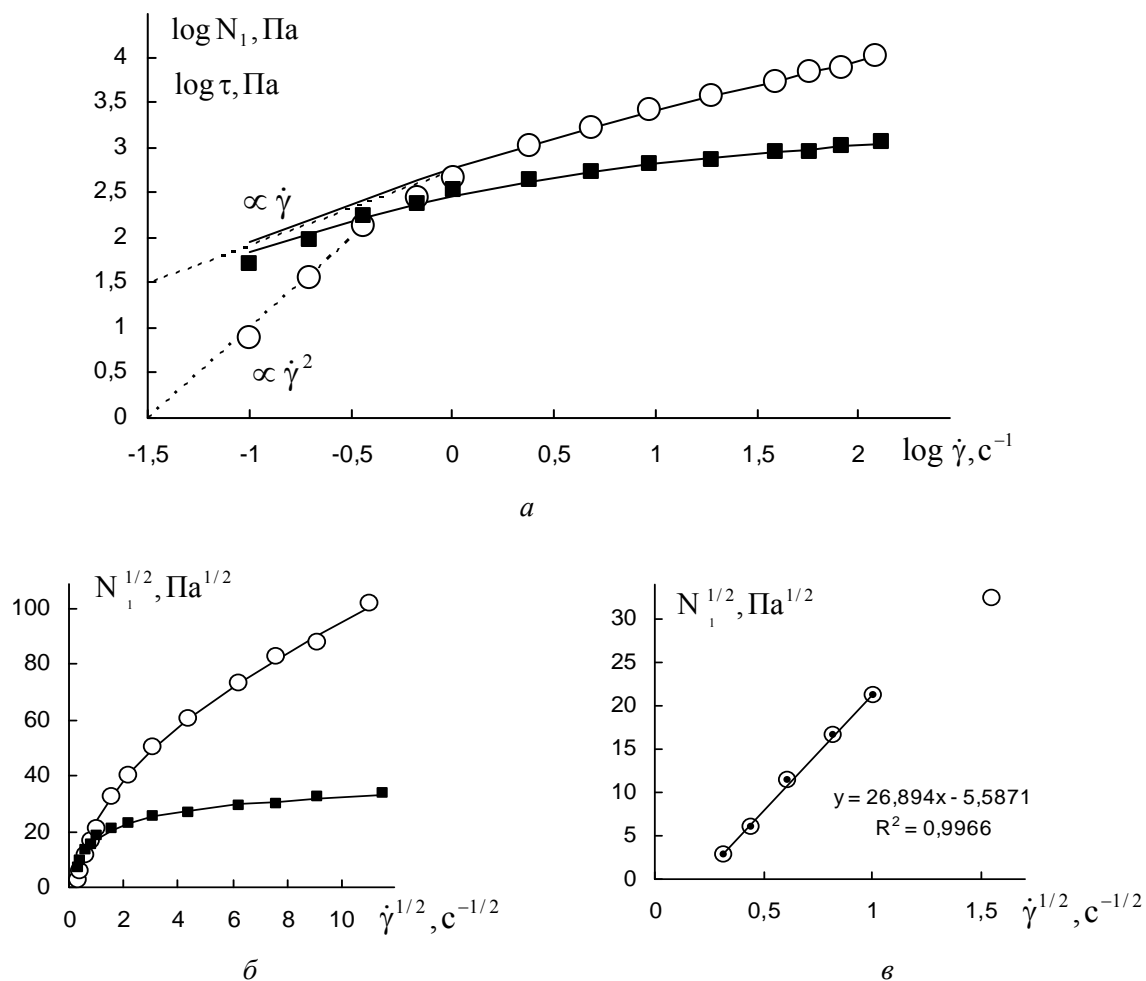


Рис. 4. Реологическое поведение раствора полистирола в трикрезолфосфате при 40 °С ($M = 2 \cdot 10^6$, $c = 10$ мас. %): *a* – зависимость первой разности нормальных напряжений (кружки) и напряжений сдвига (квадраты) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *б* – зависимость первой разности нормальных напряжений (кружки) и напряжения сдвига (квадраты) от скорости сдвига в корневых координатах; *в* – зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в корневых координатах при низких скоростях. Пунктирная линия соответствует линейной и квадратичной зависимости от скорости сдвига. Указана линия тренда и коэффициент детерминации. Данные из [7]

Таблица 2. Коэффициенты уравнений структурной реологической модели для различных полимерных систем (единицы измерения в системе СИ)

Система	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	n_{ST}	n_∞	χ_{St}
Раствор полистирола в трикрезолфосфате [7]	31,2	0,38	0,89	35,4	59,5	4,6	2,1
Расплав полиэтилена Е [8]	222,0	7,8	2,1	115,0	–	–	–
Расплав полиэтилена А [8]	654,6	4,9	6,4	106,7	–	–	–
Расплав полистирола [9]	–	–	–	–	231,2	13,8	2,1
Расплав полиэтилена низкой плотности при 150 °С [10]	205,5	12,7	0,999	218,5	573,8	16,2	2,5

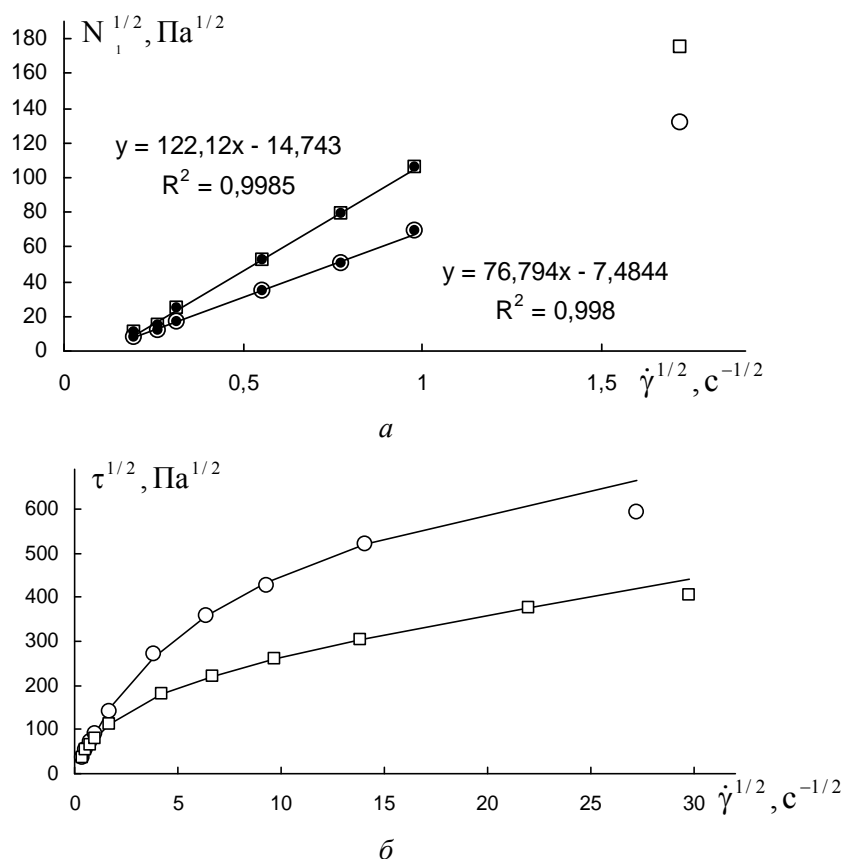


Рис. 5. Реологическое поведение расплавов линейного полиэтилена низкой плотности (Е) и полиэтилена низкой плотности, полимеризованного с бутаном (А), при 180 °С:

a – зависимость первой разности нормальных напряжений образца А (кружки) и образца Е (квадраты) от скорости сдвига в корневых координатах; *b* – зависимость напряжения сдвига образца А (кружки) и образца Е (квадраты) от скорости сдвига в корневых координатах. Указаны линии тренда и коэффициенты детерминации. Данные из [8]

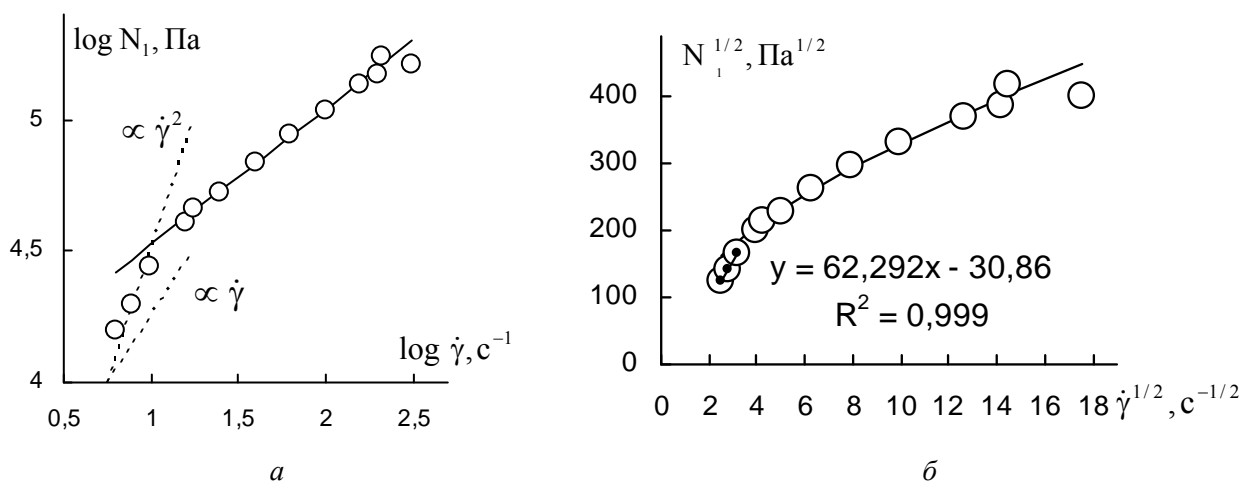


Рис. 6. Реологическое поведение расплава полистирола:

a – зависимость первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *b* – зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в корневых координатах.

Пунктирная линия соответствует квадратичной зависимости и линейной зависимости от скорости сдвига. Указана линия тренда и коэффициент детерминации. Данные из [9]

Можно говорить о прямолинейной зависимости в корневых координатах. Практически тот же коэффициент детерминации ($R^2 = 0,9987$) получен в линейных координатах.

Реологическое поведение расплава полиэтилена низкой плотности представлено в работе [10]. Обработка этих экспериментальных данных показана на рис. 7, коэффициенты уравнений приведены в табл. 2.

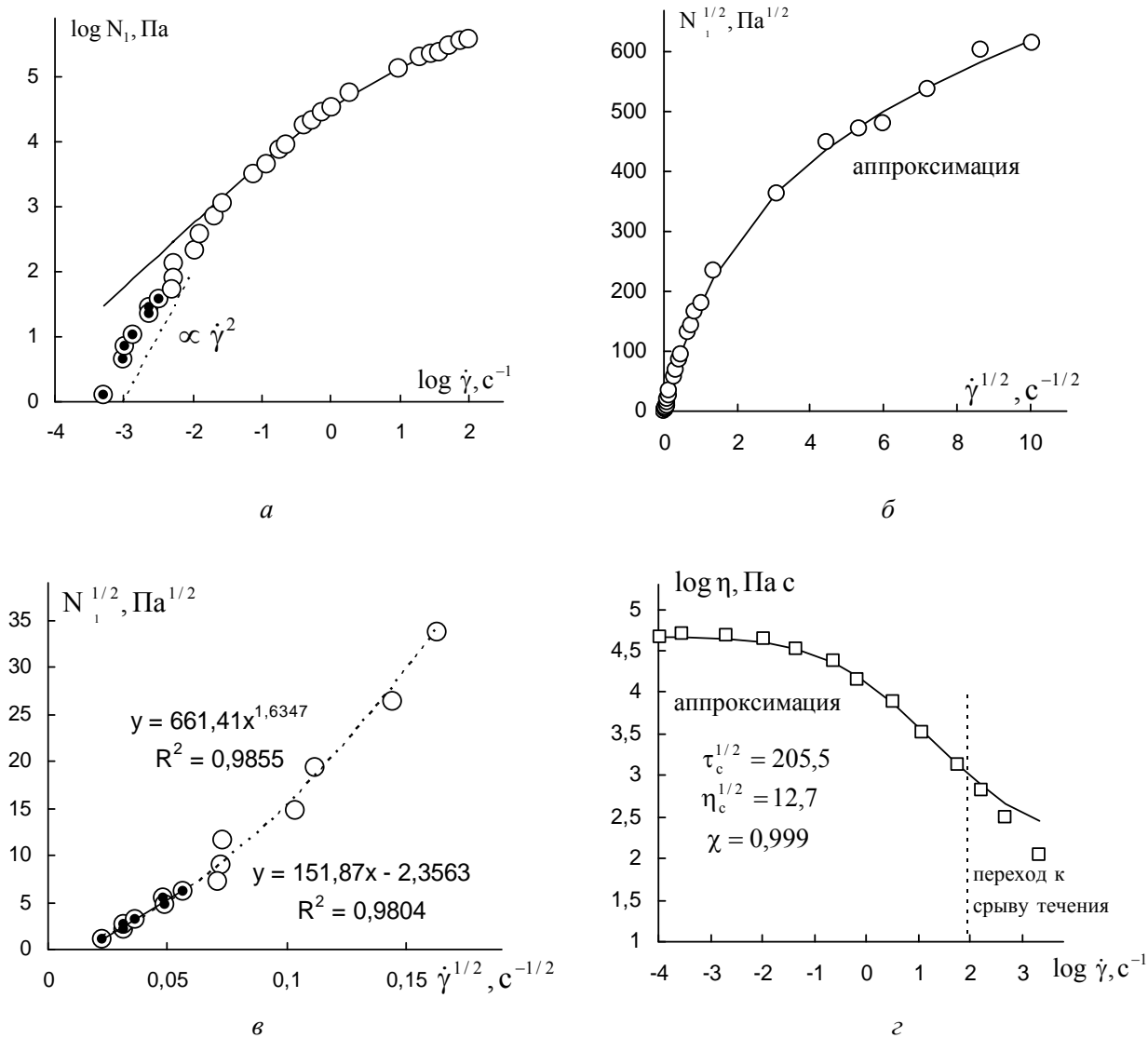


Рис. 7. Реологическое поведение расплава полиэтилена низкой плотности при 150 °С:

a – зависимость первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах, *б* – зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в корневых координатах, *в* – зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в корневых координатах в области низких скоростей сдвига, *г* – зависимость вязкости (квадраты) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах. Пунктирная прямая соответствует квадратичной зависимости от скорости сдвига. Кружки с точками выбраны для проверки линейной аппроксимации. Указаны линии тренда и коэффициенты детерминации. Данные из [10]

В области высоких скоростей сдвига реологическое поведение описывается уравнениями (3) и (4) с учетом срыва течения (рис. 7, б, в). При низких скоростях сдвига упругое поведение становится достаточно сложным. Создается впечатление (рис. 7, а), что наблюдается квадратичная зависимость $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$. Однако в корневых координатах (рис. 7, в) на интервале очень низких скоростей можно выявить прямолинейную зависимость вида $N_1^{1/2} = n_0 \dot{\gamma}^{1/2} + \Delta N_1$. На всем интервале низких скоростей сдвига можно аппроксимировать экспериментальные данные степенной зависимостью с показателем степени 1,63.

Можно утверждать со всей определенностью, что кривые вязкости и упругости при высоких скоростях сдвига описываются уравнениями структурной реологической модели (3) и (4). На участке низких скоростей сдвига вязкость становится постоянной величиной, демонстрируя ньютоновское течение, а при очень высоких скоростях начинается переход к явлению срыва течения, где $\eta = \tau_{sp} / \dot{\gamma}$. Упругое поведение на участке низких скоростей сдвига достаточно разнообразно. Оно может описываться прямолинейной зависимостью в корневых или линейных координатах, причем прямая пересекает ось N_1 (или $N_1^{1/2}$) обычно ниже начала координат, что и создает впечатление квадратичной зависимости в двойных логарифмических координатах. Можно в некоторых случаях описать зависимость $N_1(\dot{\gamma})$ с помощью степенного закона, но показатель степени существенно отличается от двух. Реально квадратичная зависимость наблюдается достаточно редко (например, рис. 3, б), при очень низких скоростях сдвига.

Список литературы / References

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М. : Химия, 1977. 440 с. [Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Reology of polymers. M. : Chemistry, 1977, 440 p. (in Russ.)].
2. 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.].
3. Barnes H.A. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth, 2000, 201 p.
4. Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с. [Kirsanov E.A. Current disperse and liquid crystal systems. Ed. by N. V. Usolt'seva. Ivanovo : IvSU, 2006, 232 p. (in Russ.)].
5. Whitcomb P.J., Macosco C.W. Rheology of xanthan gum. *J. Rheol.*, 1978, **22** (5), 493–505.
6. Binnington R.J., Boger D.V. Constant viscosity elastic liquids. *J. Rheol.*, 1985, **29** (6), 887–904.
7. Watanabe H. Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, **24**, 1253–1403.
8. Kalyon D.M., Yo D-W., Moy F.H. Rheology and processing of linear low density polyethylene resins as affected by alpha-olefin comonomers. *Polymer Engineering and Science*, 1988, **28** (23), 1542–1550.
9. Xu J., Costeux S., Dealy J.M., De Decker M.N. Use of a sliding plate rheometer to measure the first normal stress difference at high shear rates. *Rheol. Acta.*, 2007, **46**, 815–824.
10. Moldenaers P., Mewis J. Polymer rheology. *Rheology*. Vol. II. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). 31 p. URL : <http://www.eolss.net/SampleChapters/C06/E6-197-18-00.pdf>

Поступила в редакцию 17.03.2016 г.
Received 17 March, 2016