

УДК 541. 182. 022: 532. 135

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ПОЛИМЕРОВ

В.Н. Матвеев*, Е.А. Кирсанов

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра коллоидной химии; e-mail: 13121946VNM@gmail.com)

Использован структурный подход для описания результатов динамических изменений полимерных расплавов. Показана возможность аппроксимации частотных зависимостей модуля потерь и модуля накопления с помощью уравнений структурной реологической модели при условии разделения полного интервала частот на участки, где существуют различные состояния структуры полимера. Исследована температурная зависимость структурно-реологических параметров.

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

Развитие новой структурной реологической модели [1, 2] позволило описать сходным образом вязкие и упругие свойства разнообразных текучих систем (суспензий, эмульсий, мицеллярных растворов, растворов и расплавов полимеров). Полученные реологические уравнения описывают реологическое поведение при стационарном (установившемся) сдвиговом течении и при сдвиговых колебаниях в условиях динамических измерений с малой амплитудой воздействия. Основанием для применения структурной модели служит наличие некоторой структуры вещества, которая изменяется (или не изменяется) под внешним воздействием. В случае суспензий и эмульсий под структурной обычно понимают взаимное расположение и ориентацию отдельных частиц или капель, а также строение их агрегатов. В растворах полимеров структура может быть описана как система ассоциатов макромолекул, связанных зацеплениями и ориентированных в пространстве. Изменение структуры в условиях сдвигового течения представляется в этом случае как разрушение агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул в результате разрыва контактов или зацеплений под действием гидродинамических сил. В приведенных примерах структурой обладают дисперсные системы, для которых и была первоначально разработана структурная реологическая модель.

Расплавы полимеров, на первый взгляд, не относятся к дисперсным системам. Однако их кривые течения (или вязкости) сходны с кривыми, типичными для растворов полимеров или суспензий. Сходны также частотные зависимости динамических модулей. Расширение сферы действия структурной модели на расплавы полимеров возможно, если представить зацепления как аналог контакта

между частицами, а согласованное движение молекул, связанных зацеплениями, как аналог движения агрегата частиц. Разрыв зацеплений аналогичен разрыву контактов при разрушении агрегата частиц. Вязкость неагрегированной системы частиц – аналог гипотетической предельной вязкости расплава полимера без зацеплений между макромолекулами.

В соответствии со структурной моделью, кривые стационарного течения разделяются на участки ньютоновского течения, сдвигового разжижения (пластичное или псевдопластичное течение) и срыва течения. Роль агрегатов частиц играют группы макромолекул, связанные зацеплениями. Структура практически не изменяется при низкой скорости сдвига, затем происходит постепенное разрушение агрегатов частиц или ассоциатов при более высокой скорости, затем при очень высокой скорости сдвига происходит срыв течения. В последнем случае можно допустить более быстрый разрыв зацеплений и образование слоев с разной структурой (явление сдвигового расслоения). Особенности стационарного течения и сдвиговых колебаний некоторых полимерных расплавов с точки зрения структурной модели представлены в работах [1–4].

Структурная реологическая модель [3, 4] позволяет интерпретировать результаты динамических измерений, не привлекая механические модели пружины и демпфера и не используя концепцию непрерывного или дискретного релаксационного спектра. Однако такой подход требует признать существование изменений структуры под действием сдвига. В теории вязкоупругости изменение вязких и упругих характеристик объясняется совместным откликом вязких и упругих элементов,

который зависит от частоты сдвиговых колебаний. Тогда ключевым соотношением будет время релаксации $\lambda = G/\eta$, в то время как сама структура полимерного образца считается неизменной.

В структурной модели допускается изменение структуры, в первую очередь, количества зацеплений между макромолекулами. В случае сдвиговых колебаний предполагается прямая аналогия между действием простого сдвигового течения и действием периодического сдвигового течения с циклической частотой ω , а именно, $\dot{\gamma} = k\omega$, где коэффициент k – фактор смещения, позволяющий перейти от реологических уравнений стационарного течения к реологическим уравнениям для гармонических сдвиговых колебаний.

Таким образом, сдвиговые колебания рассматриваются как сдвиговое течение, периодически изменяющееся со временем. Модуль накопления $G'(\omega)$ пропорционален упругой энергии, накопленной за четверть периода колебаний, модуль потерь $G''(\omega)$ пропорционален потерям энергии за счет вязкого трения. Воздействие на систему эффективной скорости сдвига $k\omega$ при сдвиговых осцилляциях предполагается аналогичным воздействию сдвиговой скорости $\dot{\gamma}$ при стационарном течении. Это позволяет получить уравнения для модуля $G'(\omega)$ и модуля $G''(\omega)$, аналогичные обобщенным уравнениям течения и упругости $\tau(\dot{\gamma})$, $N_1(\dot{\gamma})$ [2].

Трудность использования структурной реологической модели состоит в том, что характер изменения структуры различен в разных интервалах скорости сдвига и, соответственно, в разных интервалах частоты колебаний. Предполагается, что при низкой скорости сдвига (или низких значениях частоты) среднее число зацеплений постоянно. При достаточно высокой скорости и частоте число зацеплений закономерно уменьшается. При дальнейшем увеличении скорости сдвига или частоты гомогенный образец становится гетерогенным – появляются слои с разной структурой, т.е. происходит сдвиговое расслоение. Таким образом, возможно существование трех участков скорости сдвига (или частоты сдвиговых колебаний) с разным реологическим поведением. В представленной работе рассматриваются реологические характеристики полимерных расплавов при сдвиговых осцилляциях в рамках структурного подхода.

Реологические уравнения структурной реологической модели

Представим уравнения структурной реологической модели [1–4]. В случае стационарно-

го сдвигового течения реологическое уравнение имеет вид:

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

Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул), второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц (или макромолекул). Коэффициент компактности χ указывает на стремление к образованию бесконечно большого агрегата частиц и связан с рыхлостью или компактностью отдельного агрегата частиц. Он определяет пластичное или псевдопластичное поведение структурированной системы (поскольку равен нулю) в случае отсутствия спонтанного отрыва частиц от агрегата. Коэффициент τ_c характеризует степень агрегации системы и приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига только при условии $\chi \rightarrow 0$.

Коэффициент вязкости Кэссона η_c равен вязкости системы при максимально полном разрушении исходных агрегатов (или максимально полном разрыве всех зацеплений макромолекул), т.е. связан с обтеканием отдельных частиц (или макромолекул) окружающей вязкой средой.

Обобщенное уравнение течения (1) можно также представить в виде

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

По аналогии с обобщенным уравнением течения с помощью прямой подстановки можно записать для сдвиговых колебаний выражение (при $\gamma_0 = \text{const}$, $k = \text{const}$):

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

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

В той же форме записывается уравнение для модуля потерь:

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_\infty'^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (4)$$

Структурная реологическая модель может быть распространена на упругое поведение полимерных систем, а именно, на описание первой разности нормальных напряжений:

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (5)$$

Первое слагаемое представляет собой структурную часть упругости, обусловленную ассоциатами макромолекул; вторая часть уравнения (5) описывает собственную упругость отдельных макромолекул.

Аналогичные выражения запишем для модуля накопления G' и динамической упругости η'' :

$$G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}'' \omega^{1/2}, \quad (6)$$

$$\eta''^{1/2} = \frac{g''}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}''^{1/2}. \quad (7)$$

Первое слагаемое представляет собой структурную часть модуля накопления (или динамической упругости), обусловленную ассоциатами макромолекул; второе слагаемое описывает часть модуля накопления (или динамической упругости), связанную с отдельными макромолекулами.

На участке низких скоростей сдвига или низких частот сдвиговых колебаний упругие свойства описываются эмпирическими линейными зависимостями вида:

$$N_1^{1/2} = n_0 \dot{\gamma}^{1/2} - \Delta N_1^{1/2}, \quad (8)$$

$$G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2} = g_0'' (\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}). \quad (9)$$

Поведение динамической вязкости η' сходно с поведением сдвиговой вязкости η ; с ростом циклической частоты ω вязкость постепенно уменьшается, но часто наблюдается ньютоновское плато на участке низких частот.

Все буквенные обозначения в формулах (кроме τ , N_1 , η , $\dot{\gamma}$, G' , G'' , η' , η'' и ω – постоянные коэффициенты).

Представленные уравнения будем использовать для анализа результатов динамических измерений полимерных расплавов.

Расплав металлоценового полиэтилена с длинной разветвленной цепью

В работе [5] приведены результаты динамических измерений расплава металлоценового полиэтилена с длинной разветвленной цепью (HDB). Эти данные представляют собой усредненные

значения, полученные для четырех образцов HDB.

Рассмотрим реологическое поведение металлоценового полиэтилена HDB5, имеющего длинную разветвленную цепь ($M_w = 79000$ г/моль; $M_w/M_n = 2,42$).

Экспериментальные данные [5] представлены на графиках (рис. 1–4) для двух значений температуры расплава HDB5 (150 и 180 °С). Реологические кривые для трех других температур (160, 170 и 190 °С) имеют сходный вид. Аппроксимацию экспериментальных результатов для всех значений температуры проводили с помощью уравнений структурной реологической модели для модуля потерь и модуля упругости (4), (6), (9).

Аппроксимацию экспериментальных данных осуществляли с помощью процессора Excel, сумму квадратов разностей СКР определяли следующим выражением:

$$\text{СКР} = \sum (G^{1/2} - G_p^{1/2})^2.$$

Сложное реологическое поведение расплава HDB5 позволяет предположить существование трех отдельных областей: низкочастотная область, область средних частот и область высоких частот с возможным явлением «срыва». Будем понимать под явлением «срыва» некоторое снижение величины динамических модулей по сравнению с расчетными значениями вплоть до достижения постоянных значений модулей в конечном интервале частот. Аппроксимацию экспериментальных данных проводят в два этапа для области средних частот ω (1–100 с⁻¹) при температуре образца от 150 до 190 °С.

Величина коэффициентов, полученных в первой аппроксимации, показывает большой разброс значений, в том числе для коэффициентов g' и g'' . Колебания коэффициента g'' , рассчитанного из уравнения для модуля накопления (6), скорее всего, связаны с погрешностями расчета, поэтому была проведена вторая аппроксимация для выбранного среднего значения $g'' = 188$ Па^{1/2}. Коэффициент g' из уравнения для модуля потерь (4) незначительно уменьшается с ростом температуры. Для второй аппроксимации будем использовать среднюю величину $g'' = 180$ Па^{1/2}, что не влияет существенно на вид полученных графиков (рис. 1–4). Результаты второй аппроксимации в интервале средних частот показаны на рис. 1, 3 (сплошные линии) и приведены в табл. 1, 2. На рис. 2, а и 4, а представлены результаты аппроксимации для динамической вязкости η' и динамической упругости η'' , где в области низких частот хорошо заметны отклонения экспериментальных точек от

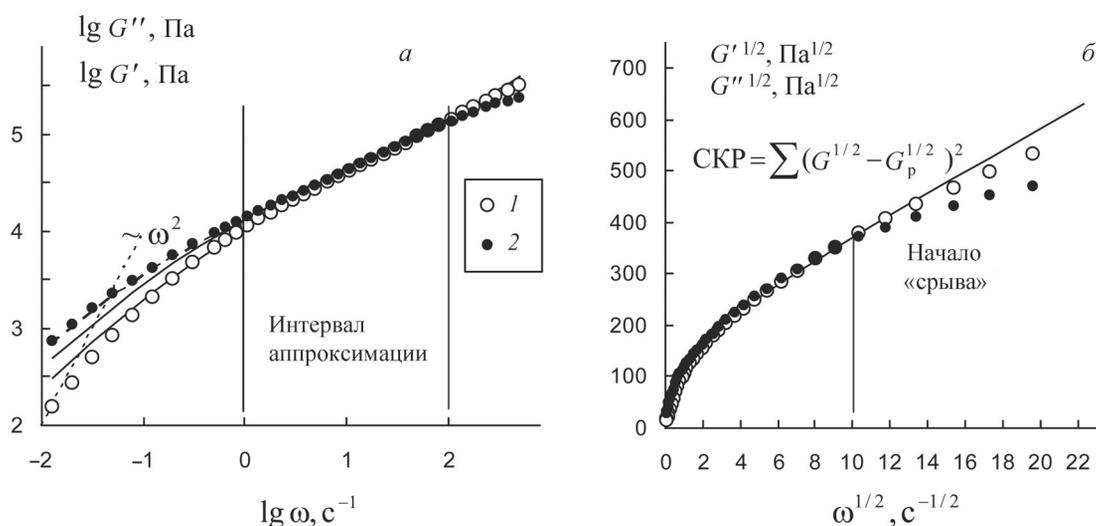


Рис. 1. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты для расплава полиэтилена HDPE при 150 °С [5]: *a* – в двойных логарифмических координатах; *b* – в корневых координатах (кривые получены для второй аппроксимации с фиксированными значениями коэффициентов g'' и g')

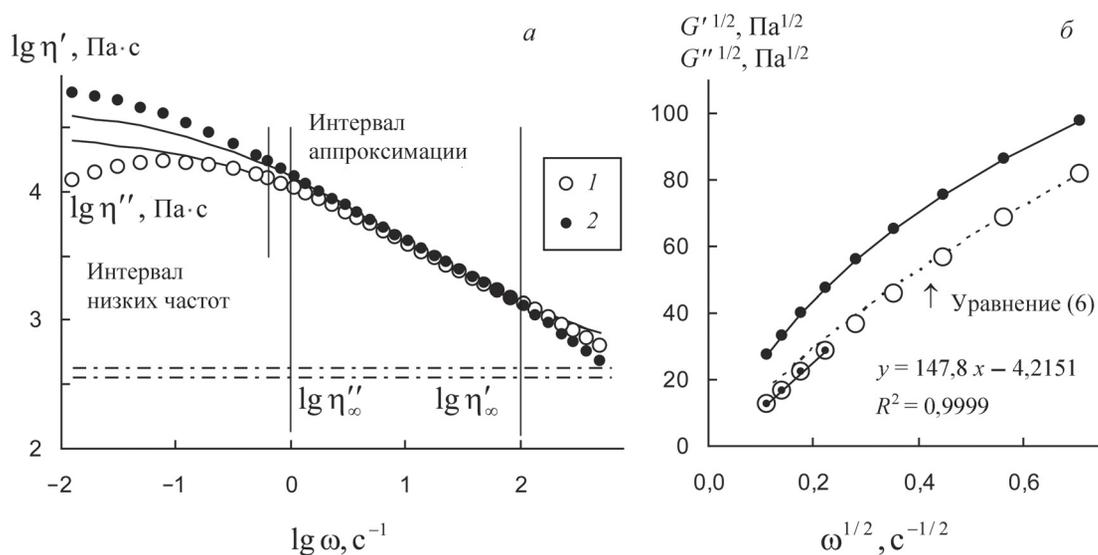


Рис. 2. Реологические кривые для расплава полиэтилена HDPE при 150 °С [5]: *a* – зависимость динамической упругости (1) и динамической вязкости (2) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах; *b* – зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) в корневых координатах при низких частотах

кривой, рассчитанной для интервала средних частот. Штрихпунктирной линией представлены значения предельной динамической вязкости η''_{∞} и предельной динамической упругости η'_{∞} ,

которые соответствуют гипотетической предельно разрушенной структуре при $\omega \rightarrow 0$.

Рассмотрим более детально температурную зависимость коэффициентов реологических

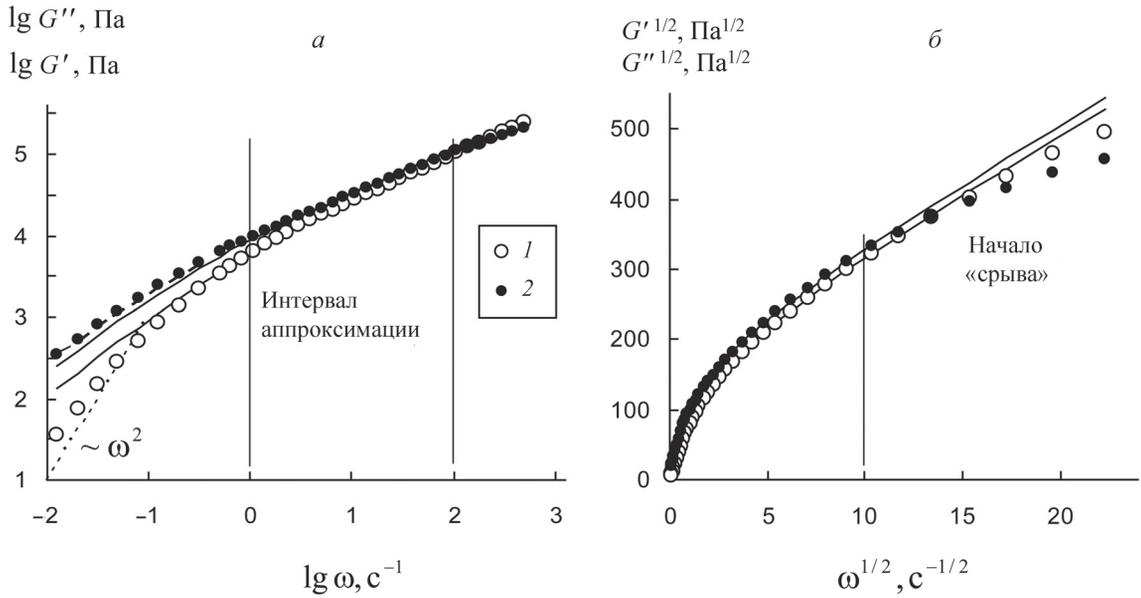


Рис. 3. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты сдвиговых колебаний для расплава полиэтилена HDB5 при 180 °С [5]: а – в двойных логарифмических координатах; б – в корневых координатах. Кривые получены для второй аппроксимации с фиксированными значениями коэффициентов g'' и g'

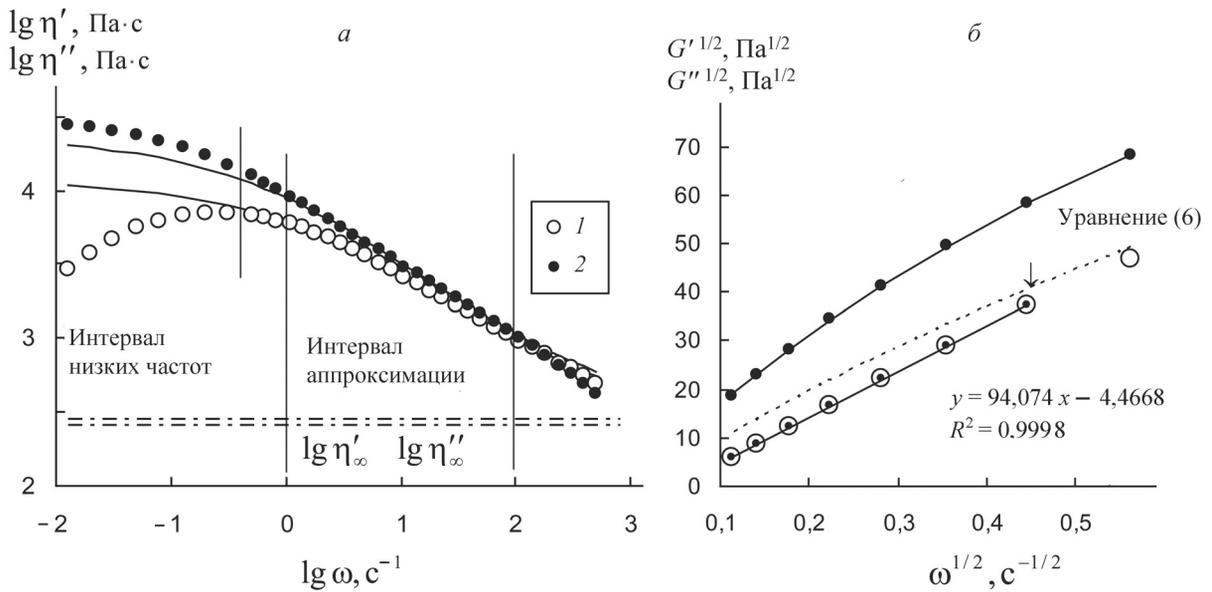


Рис. 4. Реологические кривые для расплава полиэтилена HDB5 при 180 °С [5]: а – зависимость динамической упругости (1) и динамической вязкости (2) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах, б – зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) в корневых координатах при низких частотах

уравнений (4) и (6), которые аппроксимируют данные в области средних частот, в случае фиксированных постоянных значений коэффициентов g'' и g' . Графики на рис. 5 демонстрируют за-

висимость коэффициентов $\eta_\infty'^{1/2}$ и χ от обратной абсолютной температуры ($1/T$).

Представляет интерес корреляция между вязкими и упругими свойствами расплава полиме-

ра. Рассмотрим температурную зависимость структурных частей вязкости и упругости, т.е. первые слагаемые в уравнениях (3) и (7) при $\omega \rightarrow 0$ (рис. 6, а). Кривые описываются сходными экспоненциальными зависимостями от обратной температуры. Для большей наглядности представим соотношение между структурными частями в двойных логарифмических координатах (рис. 6, б).

Сходство реологических уравнений, предложенных для динамической вязкости и динамической упругости, свидетельствует о сходстве упругих и вязких процессов, связанных, по нашему мнению, с изменением структуры системы под действием сдвига. Неудивительно, что изменение значений коэффициентов происходит также согласованно.

На рис 2, б и 4, б показаны результаты новой аппроксимации данных отдельно для интервала низких частот. Модуль потерь описывается уравнением (4), коэффициенты реологического уравнения для всех температур приведены в табл. 3.

В табл. 3 показано нерегулярное изменение коэффициента g' с ростом температуры, что можно объяснить погрешностями в определении коэффициентов трехпараметрического уравнения, которые возникают при решении обратной задачи. Ясно видна тенденция к уменьшению предельного значения динамической вязкости η_{∞}' с ростом температуры, однако наблюдается большой разброс рассчитанной величины.

Рассмотрим подробнее температурную зависимость коэффициентов реологического уравнения (4), представленных в табл. 3. Коэффициент χ' увеличивается с ростом температуры, что в рамках структурной модели связано с увеличением вероятности разрыва зацеплений под действием теплового движения. Уравнение имеет вид

$$\chi' = 1274 \exp(-327x), \text{ где } x = 1/T, R^2 = 0,9926.$$

Структурная часть вязкости g'/χ' закономерно снижается с увеличением температуры, зависимость описывается уравнением

$$g'/\chi' = 0,2566 \exp(2944x), \text{ где } x = 1/T, R^2 = 0,9983.$$

Значение корня предельной нулевой динамической вязкости $\eta'(0)$ рассчитывается по уравнению

$$(\eta'(0))^{1/2} = 0,7668 \exp(2811x), \text{ где } x = 1/T, R^2 = 0,9993.$$

Знание температурной зависимости коэффициентов реологического уравнения позволяет

рассчитать энергию активации рассматриваемых процессов в соответствии с уравнением Аррениуса для энергии активации вязкого течения:

$$\eta = A \exp(E_a/RT).$$

Значения коэффициентов возводятся в квадрат, чтобы получить энергию активации процесса (Дж/моль). Рассчитанные значения энергии активации приведены в табл. 4. Они соответствуют процессу вязкого течения полимерной системы с предельно низким количеством зацеплений (что описывается коэффициентом $\eta_{\infty}'^{1/2}$), процессу спонтанного разрыва зацеплений между макромолекулами (χ'), структурной части вязкости (g'/χ'), предельной нулевой вязкости $(\eta'(0))^{1/2}$, рассчитанной при $\omega \rightarrow 0$. По порядку величины они совпадают с типичными значениями энергии активации вязкого течения, рассчитанного по уравнению Аррениуса для расплавов полимеров.

Упругие свойства, проявляющиеся в интервале низких частот, выражены функцией $G'(\omega)$, показанной на рис. 2, б и 4, б. Модуль накопления G' описывается в корневых координатах линейным уравнением:

$$G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2} = g_0'' (\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}). \quad (9a)$$

Коэффициенты уравнения (9a) представлены в табл. 5.

Коэффициент g_0'' уменьшается с ростом температуры. Температурная зависимость корня предельной нулевой частоты $\omega_0^{1/2}$ описывается уравнением

$$\omega_0^{1/2} = 76,796 \exp(-3339x), \text{ где } x = 1/T, R^2 = 0,9965.$$

Для объяснения аномального поведения модуля накопления G' сделаем следующие предположения. В интервале низких частот влияние скорости сдвига $\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos \omega t$ на структуру достаточно мало. Поэтому разорвавшиеся зацепления между макромолекулами быстро восстанавливаются, позволяя сохранить постоянную упругость при постоянной, динамически равновесной структуре. В процессе сдвиговой деформации $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ соответствующая часть напряжения сдвига τ_e уравновешивает упругие силы, вызванные деформацией связей между макромолекулами и внутри их. Допустим, что на величину упругой энергии «молекулярной пружины» влияет хаотическое тепловое движение макромолекул и их сегментов. Например, деформированный статистический клубок может возвращаться в исходное равновесное состояние как за счет внутренних

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты уравнения модуля потерь для полиэтилена HDB5 при разной температуре в области средних частот ω (1–100 с⁻¹)

$T, ^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190
$g', \text{Па}^{-1/2}$	180	180	180	180	180
$\eta_\infty'^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	20,6	18,9	17,9	16,8	15,5
$\chi', \text{с}^{-1/2}$	0,909	1,051	1,164	1,327	1,440
$g'/\chi', (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	198,0	171,2	154,6	135,7	125,0
СКР	187,6	110,6	80,8	46,3	91,7

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты уравнения модуля накопления для полиэтилена HDB5 при разной температуре в области средних частот ω (1–100 с⁻¹)

$T, ^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190
$g'', \text{Па}^{-1/2}$	188	188	188	188	188
$\eta_\infty''^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	20,5	18,6	17,3	15,9	14,7
$\chi'', \text{с}^{-1/2}$	1,259	1,507	1,753	2,031	2,372
$g''/\chi'', (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	149,3	124,8	107,2	92,6	79,3
СКР	12,6	4,6	2,6	2,2	15,2

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты уравнения модуля потерь для полиэтилена HDB5 при различных температурах в области низких частот ω (примерно 0,01–0,5 с⁻¹)

$T, ^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190
$g', \text{Па}^{-1/2}$	143,8	155,6	153,5	153,4	157,3
$\eta_\infty'^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	21,8	15,6	19,3	17,2	15
$\chi', \text{с}^{-1/2}$	0,53	0,67	0,79	0,90	1,05
$g'/\chi', (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	270,6	232,1	194,3	170,1	149,2
СКР	0,086	0,001	0,096	0,122	0,112

Т а б л и ц а 4

Энергия активации процессов неньютоновского течения расплава полиэтилена HDB5, рассчитанная по температурной зависимости коэффициентов реологического уравнения (4) для динамической вязкости

Структурно-реологические параметры	η_∞'	$(\chi')^2$	$(g'/\chi')^2$	$\eta'(0)$
E_a , кДж/моль для средних частот	22,04	36,63	36,63	35,98
E_a , кДж/моль для низких частот	–	54,36	48,93	46,72

упругих сил, так и за счет хаотичного теплового движения сегментов. В последнем случае, запасенная за четверть периода упругая энергия $W = G'\gamma_0^2/2$ уменьшается. Это означает, что с ростом

температуры уменьшается коэффициент упругости «молекулярной пружины» G' . Поэтому можно предположить, что величина g_0'' должна уменьшаться, а величина ω_0 должна увеличиваться с

возрастанием хаотического теплового движения, т.е. с ростом температуры расплава (табл. 5).

Расплав линейного гидрогенизированного 1,4-полибутадиена

В работе [5] представлены табличные данные динамических измерений расплава гидрогенизированного линейного 1,4-полибутадиена (HPBD). Эти данные представляют собой усредненные результаты измерений для двух образцов HPBD. Рассмотрим реологическое поведение линейного гидрогенизированного 1,4-полибутадиена HPBD ($M_w = 334\,000$ г/моль; $M_w/M_n = 1,19$). Отметим, что молекулярная масса полимера HPBD в четыре раза больше, чем молекулярная масса ранее рассмотренного полимера HDB5.

Для описания реологических кривых условно разделим весь интервал измерений на интервалы низких, средних и высоких частот. Кривые, полученные для разных температур, имеют сходный вид (рис. 7–12).

При описании реологических кривых расплава полибутадиена HPBD можно выделить большой участок низких и средних частот (порядка четырех порядков величины), для которого допускается аппроксимация уравнениями (4) и (6). Верхний предел интервала аппроксимации примерно совпадает с точкой перегиба реологической кривой, что хорошо видно на рис. 8, 10, 12. В области высоких частот можно выделить участок заметного снижения величины динамических модулей, который назовем участком «срыва», по аналогии со срывом течения в условиях стационарного течения. Начало «срыва» находится вблизи точки перегиба. Примерное положение точек перегиба реологических кривых на частотах $\tilde{\omega}_d$ и $\tilde{\omega}_e$ показано стрелками на рис. 8, 10, 12.

В отличие от полимера HDB5 на реологических кривых расплава полимера HPBD отсутствует тот участок низких частот, где модуль

накопления описывается линейной функцией ($G'^{1/2} \approx \omega^{1/2}$).

Можно отметить, что значения динамической вязкости и динамической упругости в районе «срыва» постепенно становятся ниже, чем предельные значения динамической вязкости и упругости, рассчитанные при аппроксимации в области низких и средних частот (рис. 8, 10, 12).

Это обстоятельство можно объяснить качественным изменением структуры полимера, например переходом к сдвиговому расслоению образца. Такой переход от гомогенного к гетерогенному состоянию образца полимера должен сопровождаться резким изменением вязких и упругих свойств.

В табл. 6, 7 показано, что величина коэффициентов g' (или g'') и $\eta_\infty'^{1/2}$ (или $\eta_\infty''^{1/2}$) снижается с ростом температуры полимера, а величина коэффициента χ' (или χ'') возрастает. С точки зрения структурной модели это означает, что с ростом температуры уменьшаются как структурная часть вязкости g'/χ' (или упругости g''/χ''), так и гипотетическая вязкость (или упругость) $\eta_\infty'^{1/2}$ (или $\eta_\infty''^{1/2}$) полимера с максимально разрушенной структурой.

Кроме того, увеличение коэффициента компактности χ' (или χ'') означает увеличение вероятности разрыва зацеплений между макромолекулами за счет теплового движения.

Частота $\tilde{\omega}$ соответствует экспериментальной точке, которая лежит на реологической кривой, рассчитанной по уравнениям (4) и (6), причем следующая экспериментальная точка находится уже ниже рассчитанной реологической кривой. Значения $\tilde{\omega}_d$ и $\tilde{\omega}_e$ согласованно увеличиваются с увеличением температуры.

Значения частот $\tilde{\omega}_d$ и $\tilde{\omega}_e$ ограничивают сверху интервал частот, в котором происходит закономерное уменьшение числа зацеплений и в котором справедливы уравнения структурной

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты уравнения (9) модуля накопления $G'(\omega)$ и коэффициент детерминации R^2 для расплава полиэтилена HDB5 при разных значениях температуры

$T, ^\circ\text{C}$	150	160	170	180	190
g_0''	147,80	126,11	108,86	94,07	83,19
$\Delta G'^{1/2}$	4,215	4,412	4,391	4,467	4,775
$\omega_0^{1/2}$	0,0285	0,0350	0,0403	0,0475	0,0574
R^2	0,9999	0,9990	0,9999	0,9998	0,9999

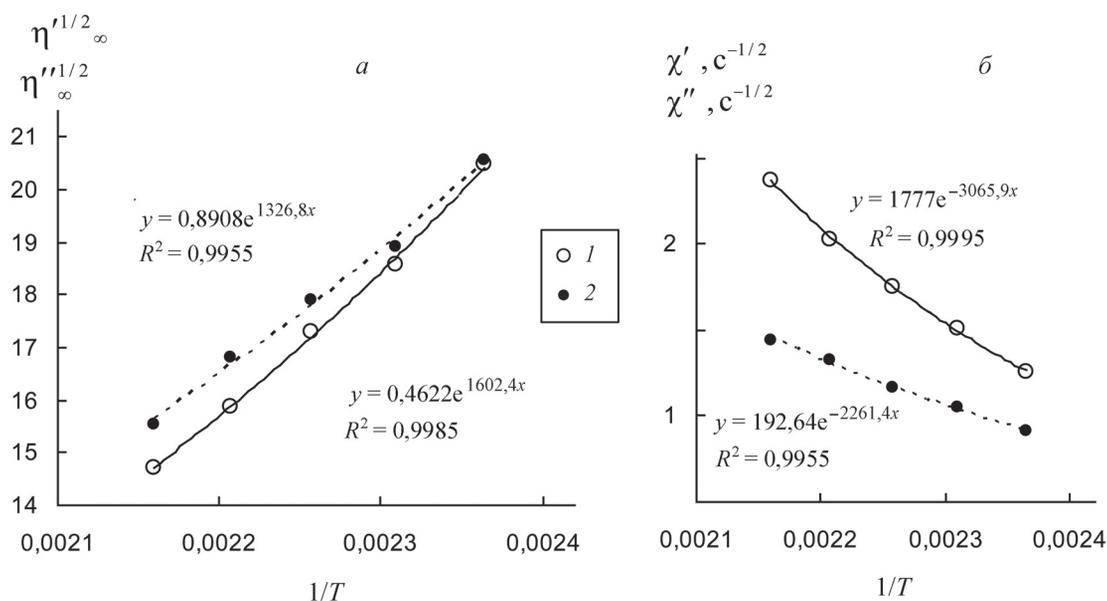


Рис. 5. Зависимость коэффициентов реологических уравнений (4) и (6) от обратной температуры для расплава полиэтилена HDPE при фиксированных значениях g'' и g' : а – зависимости предельной динамической упругости (1) и предельной динамической вязкости (2); б – зависимость коэффициента компактности от обратной температуры

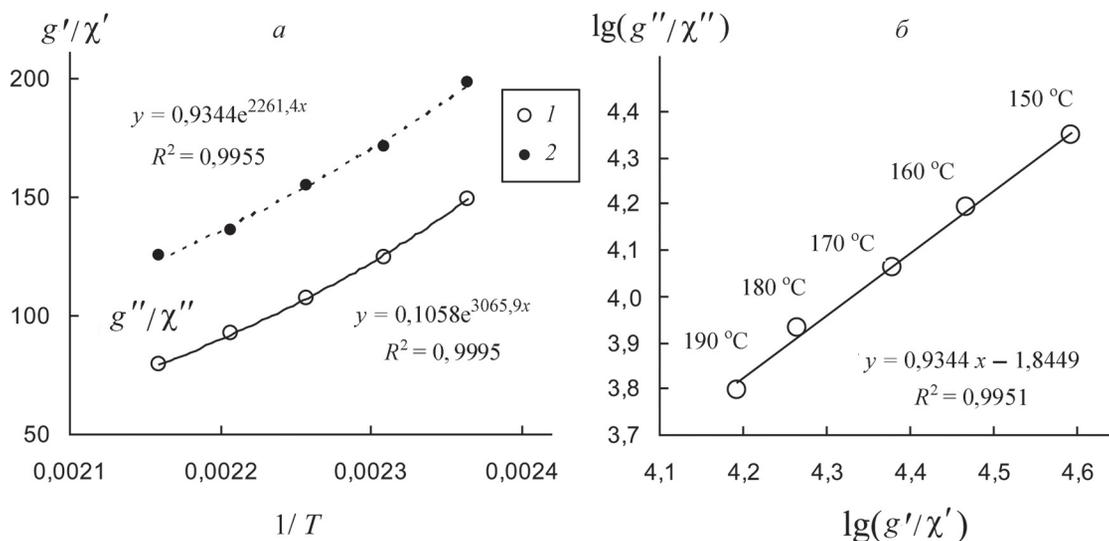


Рис. 6. Поведение структурных частей вязкости и упругости: а – зависимости предельной упругости (1) и предельной вязкости (2) от обратной температуры; б – взаимная зависимость структурных частей вязкости и упругости

реологической модели. Можно предположить, что при превышении этих частот структура полимера разрушается более интенсивно, приводя к эффекту «срыва».

Представляет интерес величина динамических модулей при граничных частотах $G'(\tilde{\omega}_e)$ и $G''(\tilde{\omega}_e)$. Зависимость этих структурно-реологиче-

ских параметров от температуры представлена на рис. 13.

Можно сделать вывод, что значения модулей $G'(\tilde{\omega}_e)$ и $G''(\tilde{\omega}_e)$, полученные для точки перегиба при разных значениях температуры, достаточно близки друг к другу. Это означает, что переход к состоянию «срыва» происходит

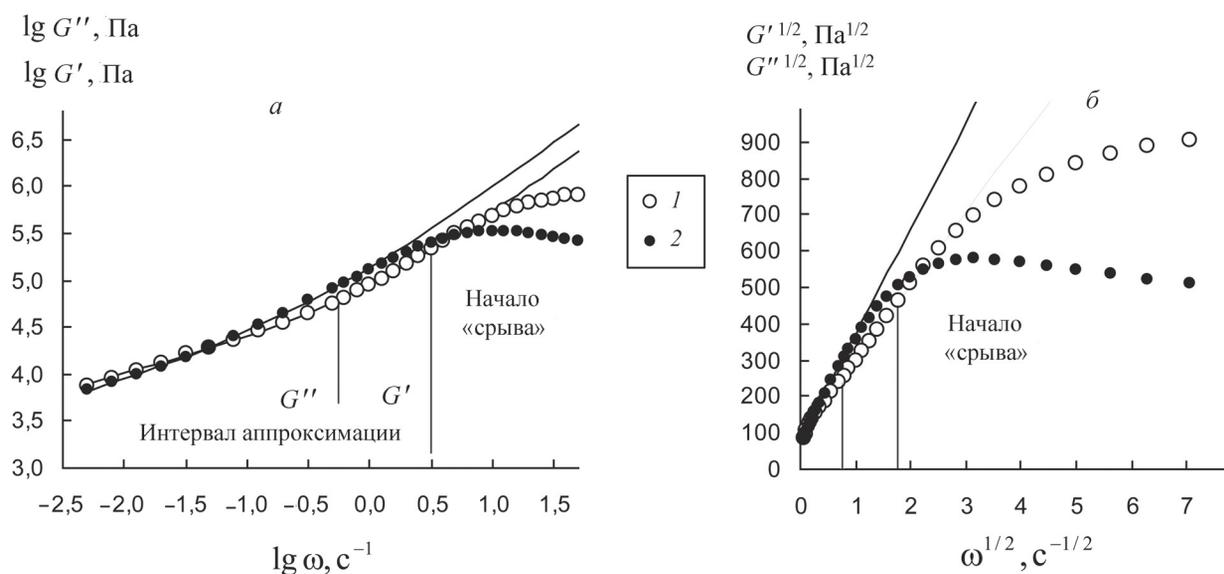


Рис. 7. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты для расплава полибутадиена НРВД при 150 °С [5]: а – в двойных логарифмических координатах; б – в корневых координатах. Кривые получены для первой аппроксимации уравнениями (4) и (6)

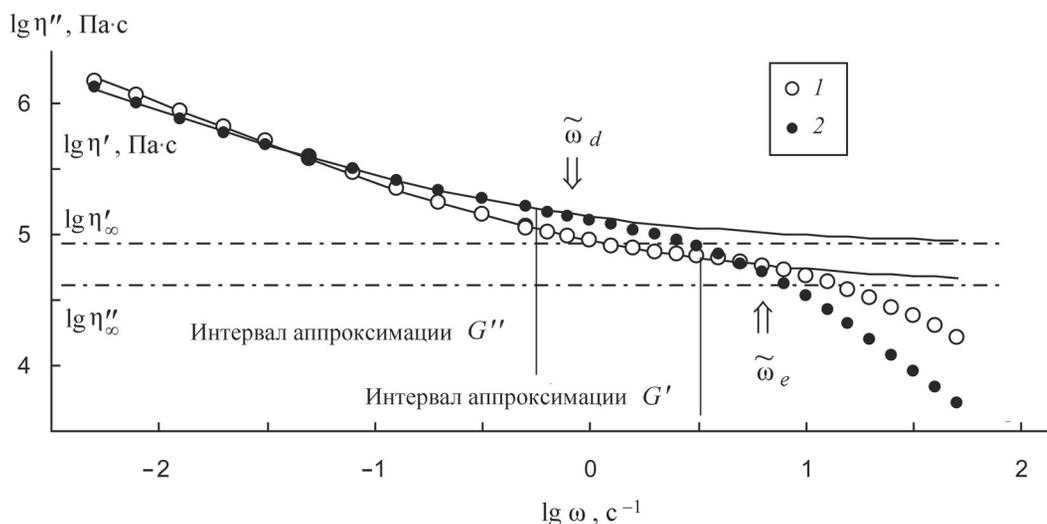


Рис. 8. Зависимость динамической упругости (1) и динамической вязкости (2) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах для расплава полибутадиена НРВД при 150 °С. Экспериментальные данные из [5]

при достижении примерно одинаковой величины упругой энергии $W_e(\tilde{\omega}_e)$ и энергии, потерянной при вязком трении $W_d(\tilde{\omega}_d)$. Таким образом, можно предположить, что качественное изменение структуры полимера происходит при разных температурах, при разных значениях частоты колебаний, но при достижении определенного постоянного значения энергии. Реологические кривые

$G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ располагаются тем ниже, чем выше температура полимера, поэтому значения $\tilde{\omega}_e$ и $\tilde{\omega}_d$ увеличиваются с ростом температуры.

Расплав полидиметилсилоксана

В работе [6] приведены экспериментальные данные для расплава полидиметилсилоксана S-PDMS, которые были затем использованы для

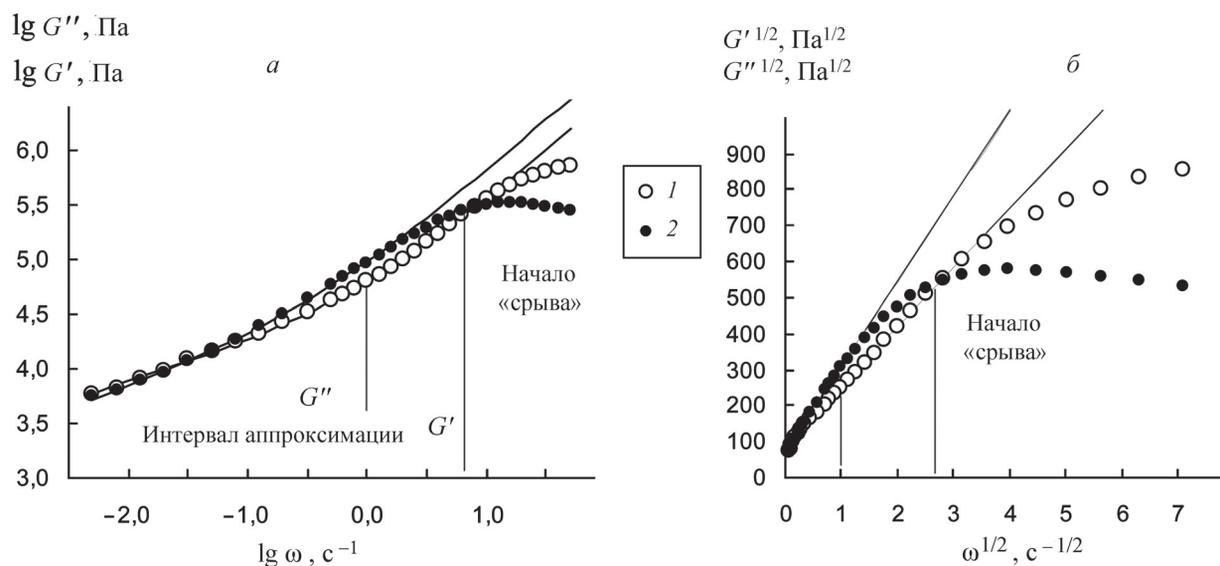


Рис. 9. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты для расплава полибутадиена НРВД при 170 °С [5]: *a* – в двойных логарифмических координатах; *б* – в корневых координатах. Кривые получены для первой аппроксимации уравнениями (4) и (6)

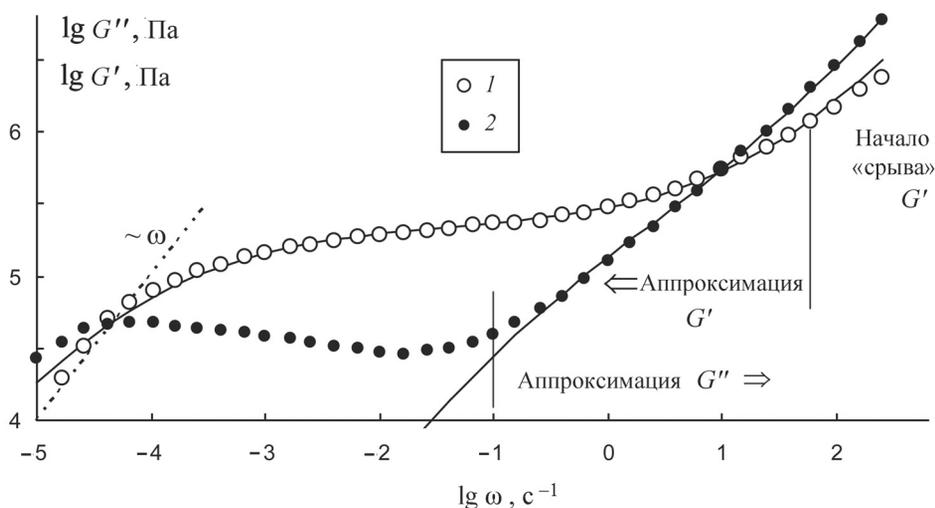


Рис. 10. Зависимость динамической упругости (1) и динамической вязкости (2) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах для расплава полибутадиена НРВД при 170 °С. Экспериментальные данные из [5]

расчета дискретного релаксационного спектра. Рассмотрим эти данные с точки зрения структурной реологической модели.

Функциональные зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ (рис. 14, 15) имеют вид, сходный с ранее представленными реологическими кривыми для полиэтилена НДВ5, но без явных признаков «срыва» при высоких частотах. На участке высоких частот кривые хорошо аппроксимируются урав-

нениями (4) и (6). В интервале низких частот (рис. 14, б) аппроксимацию проводили отдельно с помощью уравнений (4) и (9). Значения коэффициентов реологических уравнений сведены в табл. 8. Нужно отметить, что предельное значение динамической вязкости η_{∞}' (рассчитанное при $\omega \rightarrow 0$) характеризует предельно разрушенную структуру на конкретном участке частот сдвиговых колебаний

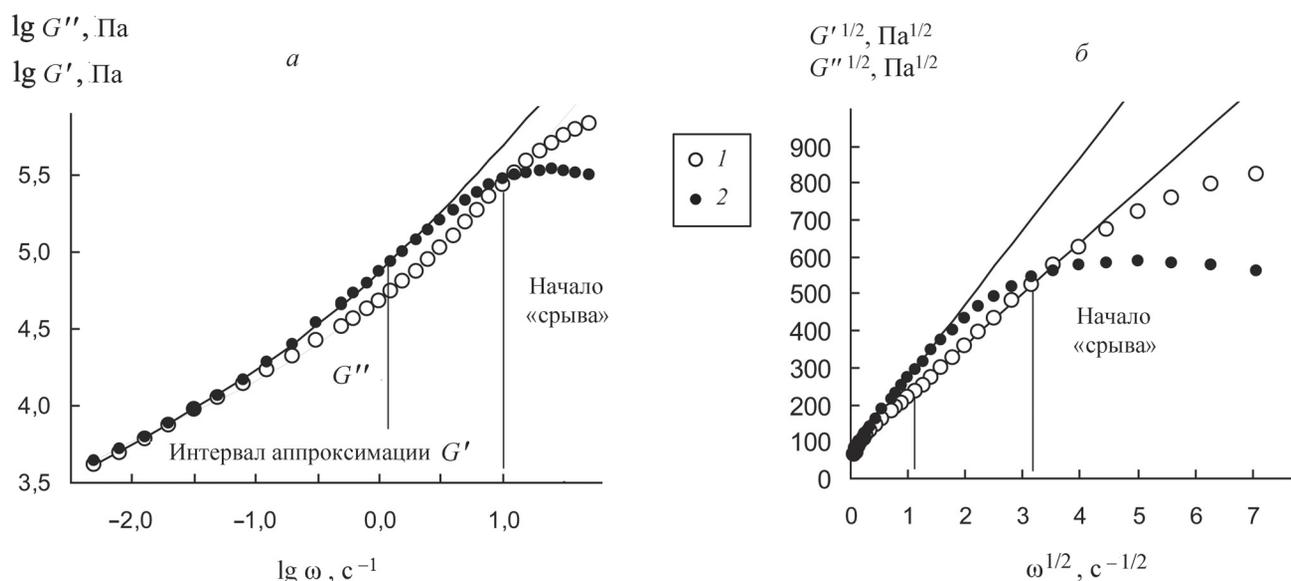


Рис. 11. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты для расплава полибутадиена HPBD при 190 °С [5]: а – в двойных логарифмических координатах; б – в корневых координатах. Кривые получены для первой аппроксимации уравнениями (4) и (6)

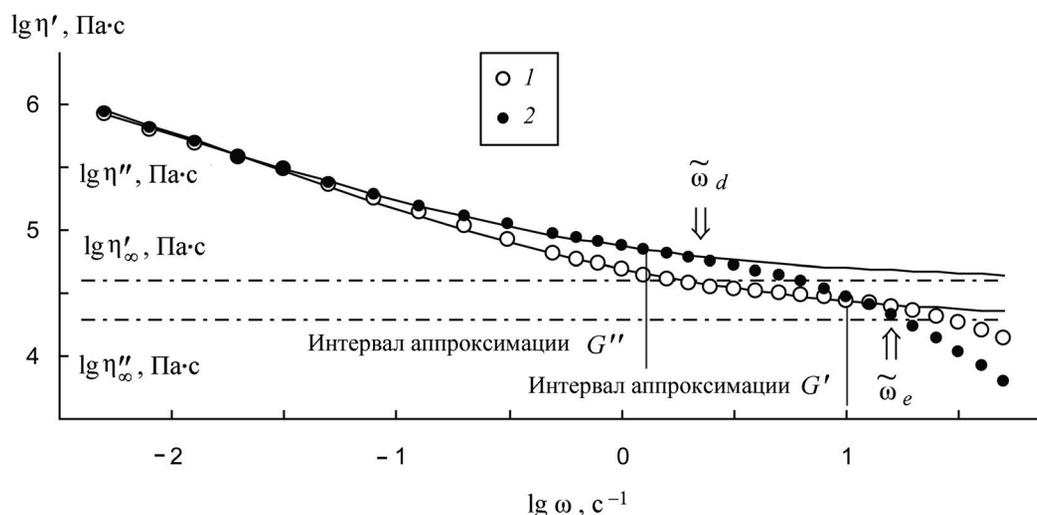


Рис. 12. Зависимость динамической упругости (1) и динамической вязкости (2) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах для расплава полибутадиена HPBD при 190 °С (экспериментальные данные из [5])

$$\omega \rightarrow 0 \eta_{\infty}'^{1/2} g'/\chi' G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2} = g_0'' (\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}).$$

Значение η_{∞}' , рассчитанное для участка низких частот, много больше, чем значение η_{∞}' , рассчитанное для участка высоких частот (табл. 8). Поэтому придется допустить существование определенного количества за-

цеплений в предельно разрушенной структуре полимера. Состояние, при котором полностью отсутствуют зацепления между макромолекулами, по всей вероятности, невозможно.

Расплавы полистирола

Для многих расплавов полимеров характерно наличие на графиках реологических кривых

Т а б л и ц а 6

Коэффициенты уравнения модуля потерь для полибутадиена НРВД при различных температурах в области низких и средних частот ω . Частота $\tilde{\omega}_d$ соответствует перегибу реологической кривой и переходу к «срыву»

$T, ^\circ\text{C}$	$g', \text{Па}^{-1/2}$	$\eta_\infty'^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	$\chi', \text{с}^{-1/2}$	$g'/\chi', (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	$\tilde{\omega}_d, \text{с}^{-1}$	СКР
150	83,7	290,2	0,027	3085,9	0,794	16,9
170	79,1	234,1	0,030	2635,7	1,259	38,1
190	75,6	199,3	0,037	2064,7	1,99	32,3

Т а б л и ц а 7

Коэффициенты уравнения модуля накопления для полибутадиена НРВД при различных температурах в области низких и средних частот ω . Частота $\tilde{\omega}_e$ соответствует перегибу реологической кривой и переходу к «срыву»

$T, ^\circ\text{C}$	$g'', \text{Па}^{-1/2}$	$\eta_\infty''^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	$\chi'', \text{с}^{-1/2}$	$g''/\chi'', (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	$\tilde{\omega}_e, \text{с}^{-1}$	СКР
150	102,1	201,9	0,026	3967,6	6,30	136,7
170	91,8	164,6	0,028	3224,9	9,98	162,9
190	85,9	138,5	0,037	2313,5	15,80	239,4

Т а б л и ц а 8

Коэффициенты реологических уравнений для расплава полидиметилсилоксана S-PDMS в области высоких и низких частот ω . Частота ω_0 соответствует пересечению оси частот прямой $G^{1/2} = g_0''\omega^{1/2} - \Delta G^{1/2} = g_0''(\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2})$

Высокие частоты	$g', \text{Па}^{-1/2}$	$\eta_\infty'^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	$\chi', \text{с}^{-1/2}$	$g'/\chi', (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	СКР
	214,7	1,17	1,44	148,7	59,2
	$g'', \text{Па}^{-1/2}$	$\eta_\infty''^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	$\chi'', \text{с}^{-1/2}$	$g''/\chi'', (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	СКР
	386,9	0,048	4,25	91,0	271,7
Низкие частоты	$g', \text{Па}^{-1/2}$	$\eta_\infty'^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	$\chi', \text{с}^{-1/2}$	$g'/\chi', (\text{Па}\cdot\text{с})^{-1/2}$	СКР
	77,4	31,6	0,47	165,1	2,2
	$\Delta G^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	$g_0'', (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	$\omega_0^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	–	R^2
	1,04	88,64	0,012	–	0,9997

Т а б л и ц а 9

Коэффициенты уравнений модуля потерь и модуля накопления для различных образцов расплава полистирола (система СИ)

Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	Динамическая вязкость G'', η'			Упругость G', η''		
		g'	$\eta_\infty'^{1/2}$	χ'	g''	$\eta_\infty''^{1/2}$	χ''
Линейный полистирол CAS0993-53-6	120	195,5	392,5	0,0058	393,4	200,6	0,025
Полистирол PS-290k	130	326,3	149,0	0,375	464,7	87,3	0,019
Полистирол PS-550k	130	401,5	131,2	0,699	468,4	82,0	0,008

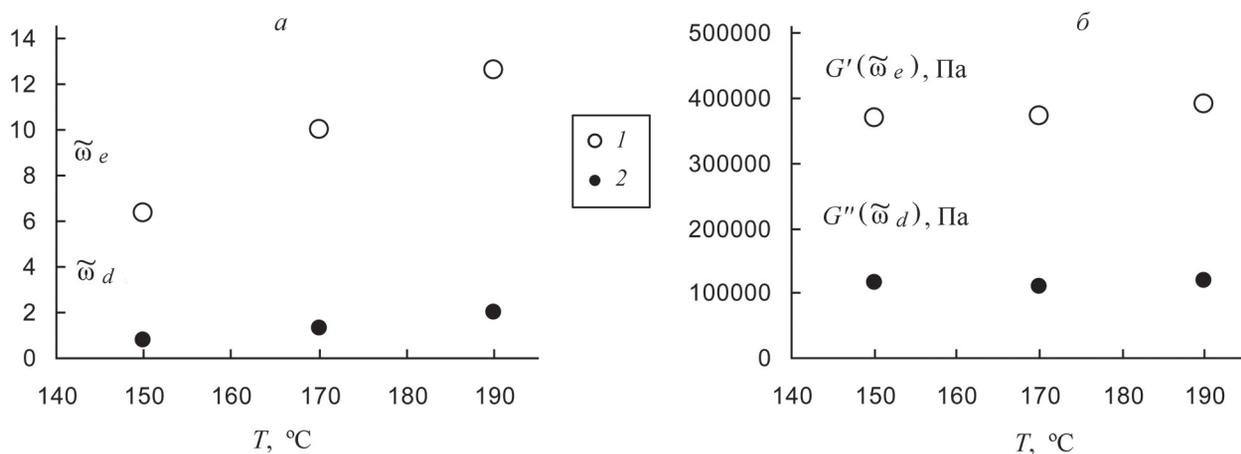


Рис. 13. Зависимость структурно-реологических параметров от температуры для расплава полибутадиена PBBD: *a* – частота, соответствующая перегибу реологических кривых; *b* – значения динамических модулей в точке перегиба (1 – упругие параметры, 2 – параметры вязкости)

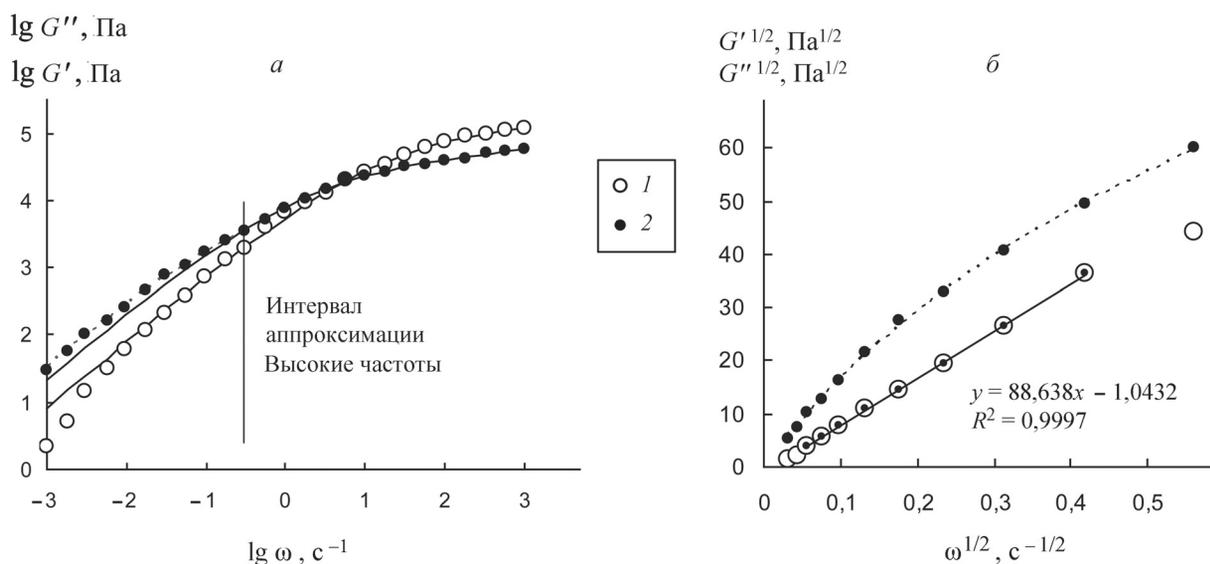


Рис. 14. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты сдвиговых колебаний для расплава полидиметилсилоксана S-PDMS [6]: *a* – в двойных логарифмических координатах; *b* – в корневых координатах на интервале низких частот

участка средних частот, где наблюдается «плато» или волнообразное снижение модуля потерь $G''(\omega)$ с ростом частоты колебаний.

Рассмотрим зависимости $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ полидисперсного полистирола [7] с широким молекулярно-массовым распределением

$$M_w = 230\,000 \text{ г/моль}, M_n = 60\,000 \text{ г/моль},$$

$$M_w / M_n = 3,8.$$

Экспериментальные данные приведены на графике (рис. 16). Они аппроксимированы с

помощью реологических уравнений (4), (6) и (9). Вертикальные линии на графиках указывают на границы интервалов аппроксимации экспериментальных данных уравнениями (4) и (6). Значения коэффициентов приведены в табл. 9. Примечательно, что уравнение (4) справедливо практически во всем интервале измерений, за исключением трех точек при наибольших частотах, где можно предположить начало «срыва модуля потерь», сходного со срывом течения при стационарном сдвиговом течении. Пунктирные линии

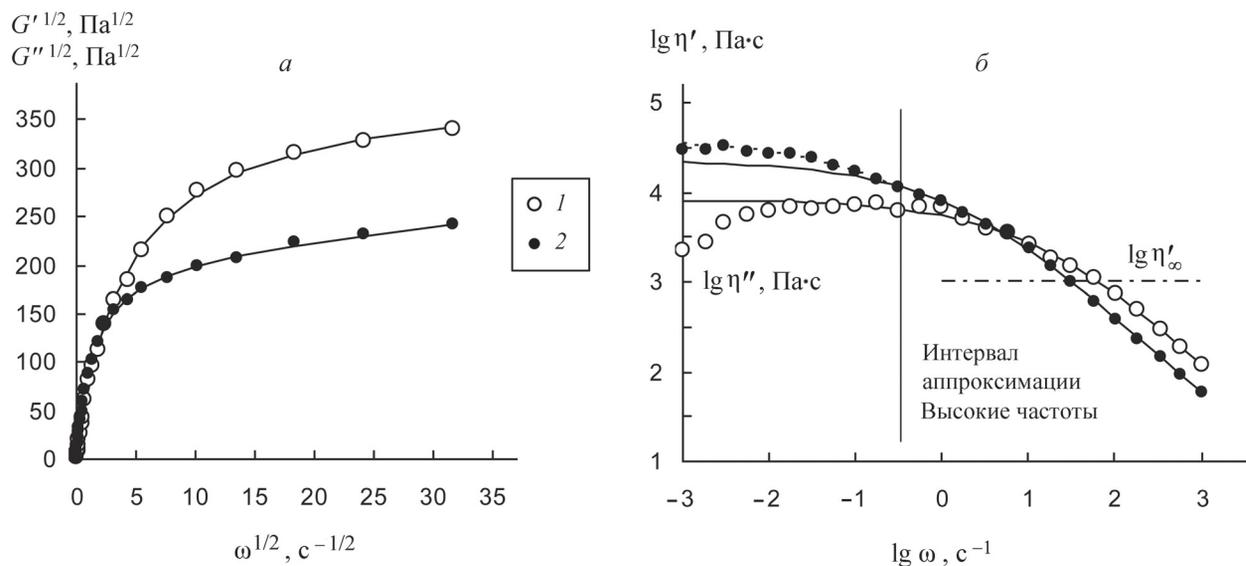


Рис. 15. Реологические кривые для расплава полидиметилсилоксана S-PDMS [6]: *a* – зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) в корневых координатах на полном интервале частот сдвиговых колебаний; *b* – зависимость динамической упругости (1) и динамической вязкости (2) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах

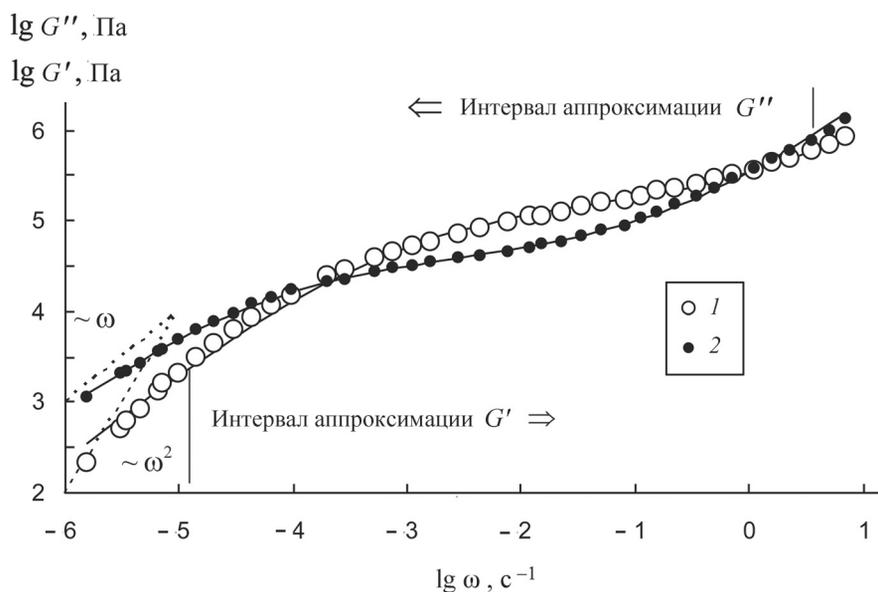


Рис. 16. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты в логарифмических координатах для расплава линейного полистирола с широким молекулярно-массовым распределением (CAS0993-53-6) при 120 °С (экспериментальные данные из [7])

показывают возможные линейные или квадратичные зависимости измеряемых величин $G' \approx \omega^2$ или $G'' \approx \omega$. На рис. 17 представлены вязкоупругие характеристики в корневых координатах. Для этих

реологических кривых предполагается проведение аппроксимации по уравнениям (4) и (6) с минимизацией суммы квадратов разностей

$$СКР = \sum (G^{1/2} - G_p^{1/2}).$$

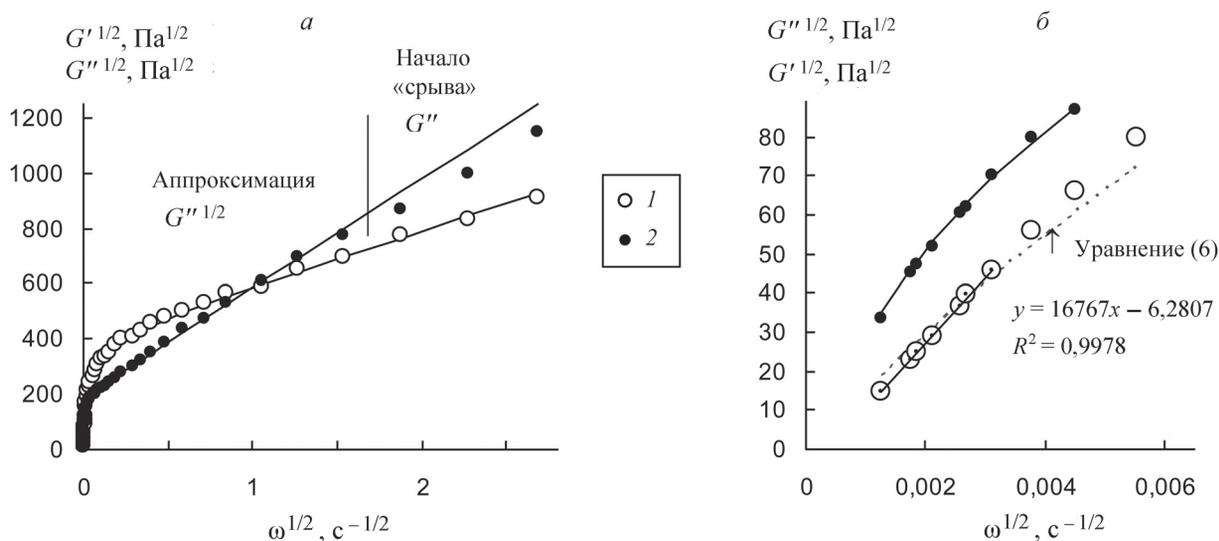


Рис. 17. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты для расплава линейного полистирола с широким молекулярно-массовым распределением (CAS0993-53-6) при 120 °С: *a* – в корневых координатах на полном интервале измерений; *б* – в корневых координатах при низких циклических частотах (экспериментальные данные из [7])

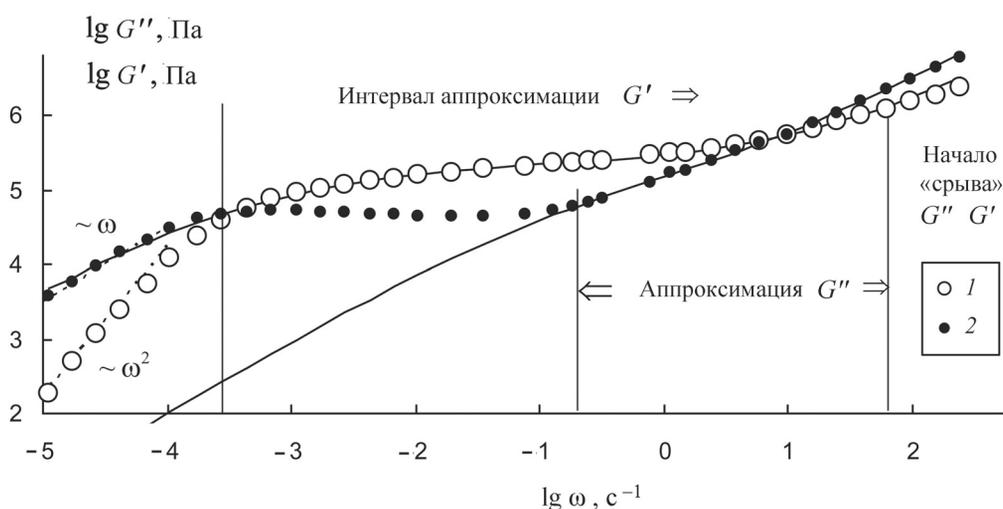


Рис. 18. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты в логарифмических координатах для расплава полистирола с узким молекулярно-массовым распределением (PS-290k) при 130 °С (экспериментальные данные из [8])

Упругие свойства полимера хорошо описываются уравнением (6), начиная примерно с частоты 10^{-3} с^{-1} до предельной частоты 10 с^{-1} . В интервале низких частот функция $G'(\omega)$ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью (уравнение 9), что представлено на графике уравнением «тренда» (рис. 17, б).

Таким образом, реологические кривые расплава полистирола CAS0993-53-6 демонстрируют наличие трех характерных интервалов частот с разным реологическим поведением. Для описания предполагаемого «плато» в области средних частот не требуется других реологических уравнений.

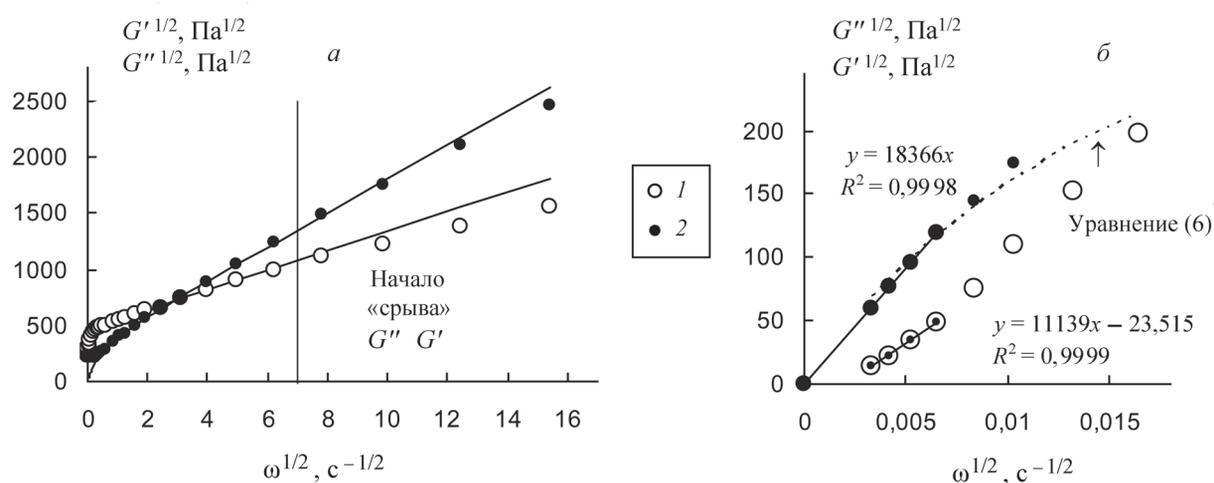


Рис. 19. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты полистирола с узким молекулярно-массовым распределением (PS-290k) при 130 °С: а – в корневых координатах на полном интервале измерений; б – в корневых координатах при низких циклических частотах (экспериментальные данные из [8])

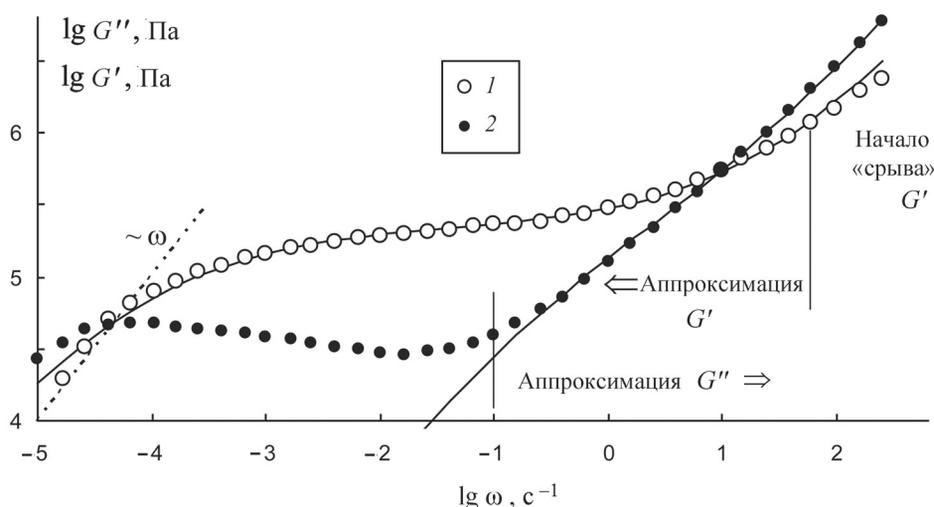


Рис. 20. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты в логарифмических координатах для расплава полистирола с узким молекулярно-массовым распределением (PS-550k) при 130 °С (экспериментальные данные из [8])

В работе [8] представлены реологические кривые $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ для образцов монодисперсного полистирола PS-290k, который имеет значение среднемассовой молекулярной массы $M_w = 28\ 5000$ г/моль и индекс полидисперсности $PDI = 1,08$. Экспериментальные данные приведены на графике (рис. 18, 19) и аппроксимированы уравнениями (4) и (6). Интервалы аппроксимации указаны на графике (рис. 18), причем допускается возможный «срыв» при высоких частотах (рис. 19, а). На кривой вязкости

$G''(\omega)$ присутствует волнообразный участок «псевдоплато» на среднем интервале частот, где имеет место небольшое снижение величины G'' с ростом ω . При очень низких частотах (менее $0,007\ c^{-1}$) наблюдается линейная зависимость $G'' \approx \omega$, представленная «трендом» на рис. 19, б.

Функция $G'(\omega)$ хорошо аппроксимируется на интервале частот от $10^{-3}\ c^{-1}$ до примерно $60\ c^{-1}$, где начинается предполагаемый переход к «срыву» G'' и G' . Плато на кривой $G'(\omega)$ на участке средних частот отсутствует (рис. 18). При очень

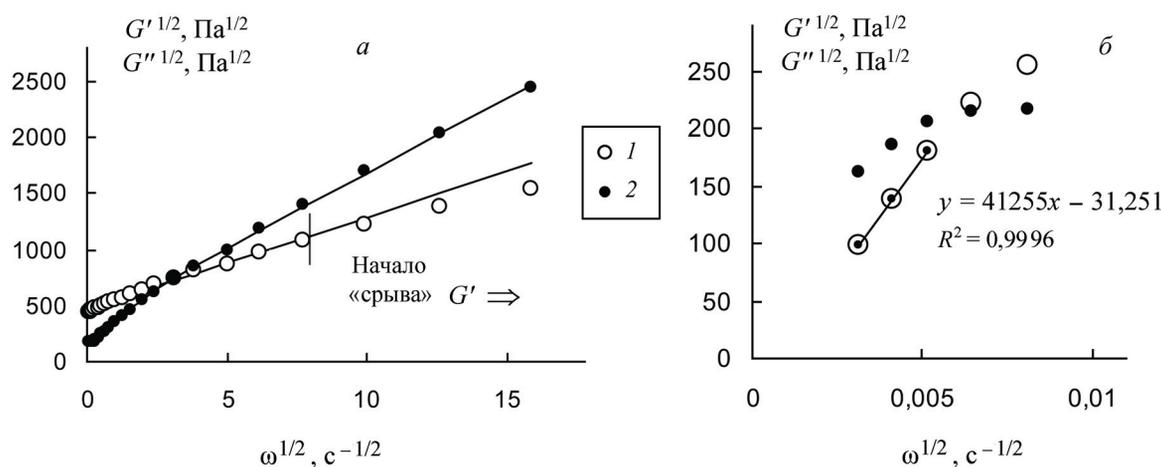


Рис. 21. Зависимость модуля накопления (1) и модуля потерь (2) от циклической частоты полистирола с узким молекулярно-массовым распределением (PS-550k) при 130 °С: *a* – в корневых координатах на полном интервале измерений; *б* – в корневых координатах при низких циклических частотах (экспериментальные данные из [8])

низких частотах сдвиговых колебаний появляется линейная зависимость (рис. 19, *б*), соответствующая уравнению (9).

Сходные результаты представлены в той же работе [8] для монодисперсного полистирола PS-550k, имеющего значение среднемассовой молекулярной массы $M_w = 545\,000$ г/моль и индекс полидисперсности $PDI = 1,12$. На рис. 20 показан интервал аппроксимации функции $G''(\omega)$ от $0,1\text{ с}^{-1}$ до максимальной заданной частоты. При более низких частотах наблюдается волнообразный участок «псевдоплато» (от 10^{-5} до 10^{-1} с^{-1}).

Кривая упругости $G'(\omega)$ аппроксимируется уравнением (6) в интервале частот от 10^{-5} с^{-1} до возможного «срыва G'' », примерно при частоте 60 с^{-1} (рис. 21, *a*). При очень низких частотах функция $G'(\omega)$ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью (уравнение 9), которая представлена на графике уравнением «тренда» (рис. 21, *б*).

Можно предположить, что участок «псевдоплато» при средних частотах колебаний является переходным между двумя разными режимами сдвиговых колебаний. Поэтому реологическая кривая $G''(\omega)$ в этом интервале частот не описывается каким-либо реологическим уравнением, в отличие от соседних участков более высоких или более низких частот.

Заключение

Показано, что уравнения структурной реологической модели могут быть использованы

для интерпретации результатов динамических измерений полимерных расплавов. В рамках структурной реологической модели изменение вязких и упругих свойств объясняется изменением состояния структуры полимера, прежде всего, количества зацеплений между макромолекулами. Сдвиговые колебания с малой амплитудой рассматриваются как разновидность переменного сдвигового течения, воздействие которого на структуру полимера сопоставимо с воздействием стационарного течения.

Частотные зависимости динамических модулей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ необходимо анализировать в отдельных интервалах частот колебаний. В интервале низких частот структура полимера практически не изменяется при увеличении частоты. В интервале средних частот происходит закономерное разрушение ассоциатов макромолекул; которое хорошо описывается уравнениями структурной модели. В районе высоких частот возможно сдвиговое расслоение образца полимера и аномально быстрый разрыв зацеплений, что выражается в существенном снижении величины динамических модулей (явление «срыва»).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-00591).

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

Дополнительной информации нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвеевко В. Н., Кирсанов Е. А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2017. Т. 58. № 2. С. 59–82 [*Matveenko V.N., Kirsanov E.A.* Moscow University Bulletin. Ser. 2. Chemistry. 2017. Vol. 72. N 2. P. 69–91; DOI: 10.3103/S0027131417020031].
2. *Кирсанов Е. А., Матвеевко В.Н.* Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М., 2016.
3. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15. № 2. С. 63–72.
4. *Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А.* // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 5. С. 720–748.
5. *Kang Zhu.* Thermorheology of Long Chain Branched Metallocene Polyethylene. A Thesis Degree of Master of Applied Science (Mechanical Engineering). Department of Mechanical and Industrial Engineering. Montreal, Quebec, 2003. 100 p.
6. *Kajiwara T., Barakos G., Mitsoulis E.* // Int. J. Polymer Analysis & Characterization. 1995. Vol. 1. P. 201–215.
7. *Rasmusstn N. K., Eriksson T.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2007. Vol. 143. P. 1–9.
8. *Qian Huang.* Molecular Rheology of Complex Fluids. Ph. D. Thesis. Department of Chemical and Biochemical Engineering. Technical University of Denmark, 2013.

Поступила в редакцию 10.11.2018
Получена после доработки 12.02.2019
Принята к публикации 14.02.2019

STRUCTURAL MODEL OF VISCOALITY OF POLYMERS

V.N. Matveenko*, E.A. Kirsanov

(Department of Colloid Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University; e-mail: 13121946VNM@gmail.com)

A structural approach was used to describe the results of dynamic measurements of various polymer melts. The possibility of approximation of the frequency dependences of the loss modulus and accumulation modulus using the equations of the structural rheological model is shown provided that the full frequency interval is divided into sections where there are different states of the polymer structure. The temperature dependence of the structural and rheological parameters was investigated.

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

Сведения об авторах: *Матвеевко Владимир Николаевич* – профессор кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (13121946VNM@gmail.com); *Кирсанов Евгений Александрович* – доцент кафедры химии и экологии Государственного социально-гуманитарного университета г. Коломна, канд. физ.-матем. наук (kirsanov47@mail.ru).