

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.182.022:532.135

**РЕОЛОГИЯ РАСПЛАВА ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА.  
СТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД**

**Владимир Николаевич Матвеев**<sup>1</sup>, **Евгений Александрович Кирсанов**<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, кафедра коллоидной химии

**Автор, ответственный за переписку:** Владимир Николаевич Матвеев,  
13121946VNM@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6142-5710>

**Аннотация.** Структурная реологическая модель использована для описания реологических свойств полидиметилсилоксана SRM 2491 при разной температуре расплава. В корневых и двойных логарифмических координатах определены участки реологических кривых ( $\tau(\dot{\gamma})$ ,  $N_1(\dot{\gamma})$ ,  $G''(\omega)$ ,  $G'(\omega)$ ), которые соответствуют разным состояниям структуры полимерного расплава. Реологическое поведение в области низких значений скорости сдвига и низких частот сдвиговых осцилляций объясняется механизмом формирования и разрыва зацеплений между макромолекулами под действием сдвига. Температурная зависимость коэффициентов реологических уравнений объясняется с помощью структурно-кинетического подхода, в котором реологические свойства обусловлены состоянием структуры полимера.

**Ключевые слова:** реология, полимерные расплавы, структурная реологическая модель, стационарное сдвиговое течение, вязкоупругие свойства, полидиметилсилоксан

**Финансирование.** Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет.

**Для цитирования:** Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Реология расплава полидиметилсилоксана. Структурный подход // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 2. С. 55–68.

ORIGINAL ARTICLE

**RHEOLOGY OF THE MELT OF POLYDIMETHYLSILOXANE.  
STRUCTURAL APPROACH**

**Vladimir N. Matveenko**<sup>1</sup>, **Evgeny A. Kirsanov**<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Department of Colloid Chemistry

**Corresponding author:** Vladimir N. Matveenko, 13121948VNM@gmail.com,  
<https://orcid.org/0000-0002-6142-5710>

**Abstract.** The structural rheological model is used to describe the rheological properties of SRM 2491 polydimethylsiloxane at various melt temperatures. In root and double logarithmic coordinates, the sections of rheological curves ( $\tau(\dot{\gamma})$ ,  $N_1(\dot{\gamma})$ ,  $G''(\omega)$ ,  $G'(\omega)$ ) are determined, which correspond to different states of the structure of the polymer melt. The rheological behavior in the region of low shear rates and low frequencies of shear oscillations is explained by the mechanism of the formation and rupture of links between macromolecules under the action of shear. The temperature dependence

of the coefficients of the rheological equations is explained using the structural-kinetic approach, in which the rheological properties are directly determined by the state of the polymer structure.

**Keywords:** rheology, polymer melts, structural rheological model, stationary shear flow, viscoelastic properties, polydimethylsiloxane

**Financial Support.** The study was carried out within the framework of budgetary financing of Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry.

**For citation:** Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Rheology of the Melt of Polydimethylsiloxane. Structural Approach // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 2. P. 3–14.

История исследований вязких и упругих свойств структурированных систем (суспензий, эмульсий, растворов и расплавов полимеров, мицеллярных растворов) начинается с работ конца XIX – начала XX в. (Максвелл, Кельвин, Фойхт, Оствальд, Шведов, Бингам, Рейнер и др.). К началу XXI в. описание вязкости и упругости при стационарном сдвиговом течении и при осциллирующем сдвиговом течении содержит множество теоретических моделей [1, 2], выбор которых определяется желанием исследователя. Предполагается, что свобода выбора модели, т.е. отсутствие парадигмы в этой области знания, явление нормальное.

Тем не менее, можно выделить некоторые направления в описании реологических данных. Одни специалисты предпочитают использовать многопараметрические уравнения для описания полного интервала измерений. Другие разделяют интервал измерений на части, внутри которых реологические кривые описываются достаточно простыми (двух- или трехпараметрическими) уравнениями. Оба подхода применяют при условии хорошей аппроксимации экспериментальных данных. Кроме того, желательно, чтобы реологические уравнения имели микрореологическое обоснование, т.е. чтобы был понятен физический смысл самого уравнения и его отдельных коэффициентов.

В отношении теоретических моделей можно выделить два основных случая:

описание с помощью механических моделей пружины, демпфера и элемента сухого трения;

описание с помощью полуэмпирических уравнений, основанных на степенном законе.

Нами был предложен альтернативный способ описания реологических кривых  $\tau(\dot{\gamma})$ ,  $G''(\omega)$ ,  $G'(\omega)$ , основанный на структурной реологиче-

ской модели [3–5]. Реологические уравнения описывают отдельные участки реологических кривых, которые соответствуют разным состояниям структуры вещества. При построении модели используются как гидродинамические аспекты, так и кинетические уравнения формирования и разрушения структуры.

В представленной статье показано применение уравнений структурной реологической модели для интерпретации реологических кривых расплава полидиметилсилоксана.

#### Вязкость и упругость полидиметилсилоксана при стационарном течении

Гибкость и спиралевидная структура молекулы полидиметилсилоксана определяет реологические свойства олигомеров. В зависимости от числа диметилсилоксановых единиц, которое может достигать 15 тыс., вязкость вещества может меняться на 7 порядков. При этом характер вязкости меняется от ньютоновской к неньютоновской. Выбор полидиметилсилоксана для экспериментальных подтверждений нашей структурной реологической модели обусловлен широчайшим спектром его использования – от пищевых добавок E900 (пеногасителей), обладающих линейной структурой, до способных стекловаться при понижении температуры структурированных неньютоновских систем с разветвленной структурой, используемых в электронике и космических технологиях.

Для подтверждения нашей теоретической модели именно это обстоятельство определило использование данных экспериментального исследования [6], проведенного для всесторонней сертификации коммерческого материала как неньютоновской среды (Standard Reference

Material® (SRM) 2491). Был исследован полидиметилсилоксан SRM 2491 с достаточно высокой молекулярной массой (308 000 г/моль) и стабильной структурой, для которого характерно постоянство массы в процессе измерений (отсутствие испарения). Предполагается, что его реологическое поведение типично для полимерных материалов. Тестирование проводили с высокой точностью на серии образцов при последовательном изменении температуры: 25, 50 и 0 °С для определения реологических величин  $\tau(\dot{\gamma})$  и  $N_1(\dot{\gamma})$ . Динамические измерения для определения величин  $G''(\omega)$ ,  $G'(\omega)$  были выполнены при амплитуде деформации 2% и температуре 0, 10, 20, 30, 40, 50 °С.

Экспериментальные значения вязкости приведены в табл. 1, результаты аппроксимации представлены на рис. 1–3. Аппроксимацию данных проводили методом нелинейной регрессии с помощью программы в пакете Excel для стандартных функций с определением коэффициента детерминации  $R^2$ .

На рис. 1 показан интервал аппроксимации степенным уравнением. Значение показателя степени степенной зависимости практически равно единице, т.е. течение является ньютоновским на выбранном интервале аппроксимации.

Значения ньютоновской вязкости составляют 3,17; 2,93 и 2,73 Па·с для температуры 0, 25 и 50 °С соответственно. До скорости сдвига  $1 \text{ с}^{-1}$  систему можно считать «жидкостью Боджера», т.е. псевдоньютоновской средой, где при наличии постоянной сдвиговой вязкости проявляются также упругие свойства. Граница интервала аппроксимации на графиках указана вертикальной линией. На рис. 2, 3 представлена вязкость как функция скорости сдвига. Следует сразу отметить, что типичное «ньютоновское» поведение наблюдается на интервале более двух порядков величины, а «неньютоновское» поведение – на интервале около одного порядка, начиная с величины  $\sim 1 \text{ с}^{-1}$ .

На малом интервале высоких значений скорости не удастся провести аппроксимацию с помощью уравнения, полученного ранее для явления сдвигового разжижения:

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

где физический смысл коэффициентов  $\chi$ ,  $\tau_c^{1/2}$ ,  $\eta_c$  подробно описан в работе [3].

Для ньютоновской вязкости можно получить значение теплоты активации течения  $\Delta H_{\text{вязк.}}$ , рассчитанное по известной формуле (рис. 3, б)

$$\lg \eta_N = \lg A' + \Delta H_{\text{вязк.}} / 2,303 RT.$$

Упругие свойства расплава полидиметилсилоксана описываются с помощью первой разности нормальных напряжений  $N_1(\dot{\gamma})$ . Экспериментальные данные представлены в табл. 2, соответствующие графики приведены на рис. 4–6.

На измеренном интервале скоростей сдвига можно выделить два участка, которые описываются двумя реологическими уравнениями. Для интервала скорости сдвига от  $1$  до  $10 \text{ с}^{-1}$  можно использовать эмпирическое уравнение

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

При более низких значениях скорости (от  $0,1$  до  $1 \text{ с}^{-1}$ ) появляется степенная зависимость

$$N_1 \approx n_{00} \dot{\gamma}^n. \quad (3)$$

На рис. 4 показаны примеры аппроксимации степенным законом на трех небольших интервалах скорости сдвига, при которых получают разные значения показателей степени  $n$  при разных коэффициентах детерминации  $R^2$ . Действительно, основная опасность использования степенных законов состоит в достаточно хорошей аппроксимации экспериментальных данных при неясном смысле показателя степени.

Полагают, что при предельно низкой скорости сдвига показатель степени равен двум ( $n = 2$ ). Действительно, если выбрать малый интервал при самой низких скорости, то зависимость  $N_1(\dot{\gamma})$  приближается к квадратичной (рис. 5, 6).

Прямолинейная зависимость (2) в корневых координатах получена в рамках структурной реологической модели с помощью кинетических представлений о формировании и разрыве зацеплений между макромолекулами. На этом интервале скорости сдвига упругие контакты между макромолекулами формируются и разрушаются за счет сдвига, увеличивая в целом упругие свойства полимерной системы.

Зависимость (3) наблюдается на интервале скорости, где вязкость не зависит от скорости сдвига, т.е. соответствует ньютоновскому поведению системы. Логично предположить, что в

Т а б л и ц а 1

**Зависимость вязкости полидиметилсилоксана SRM 2491 от скорости сдвига при разных значениях температуры**

0 °С	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,001000	0,001585	0,002512	0,003981	0,006310
	$\eta$ , Па с	1472,40	1472,93	1473,68	1476,55	1474,53
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,01000	0,01585	0,02512	0,03981	0,06310
	$\eta$ , Па с	1476,26	1476,39	1475,86	1475,19	1475,14
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,1000	0,1585	0,2512	0,3981	0,6310
	$\eta$ , Па с	1474,36	1470,27	1465,33	1455,25	1435,87
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	1,000	1,585	2,512	3,981	6,310
	$\eta$ , Па с	1404,58	1356,37	1258,29	1033,87	714,02
25 °С	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,001000	0,001585	0,002512	0,003981	0,006310
	$\eta$ , Па с	841,58	842,57	844,64	843,46	844,89
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,01000	0,01585	0,02512	0,03981	0,06310
	$\eta$ , Па с	844,80	844,822	844,828	844,59	844,22
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,1000	0,1585	0,2512	0,3981	0,6310
	$\eta$ , Па с	844,14	843,17	841,67	839,55	833,78
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	1,000	1,585	2,512	3,981	6,310
	$\eta$ , Па с	826,11	810,03	785,83	727,75	591,08
50 °С	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,001000	0,001585	0,002512	0,003981	0,006310
	$\eta$ , Па с	541,39	541,34	541,82	542,26	542,14
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,01000	0,01585	0,02512	0,03981	0,06310
	$\eta$ , Па с	543,49	542,36	542,91	542,49	542,66
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,1000	0,1585	0,2512	0,3981	0,6310
	$\eta$ , Па с	542,16	541,77	541,40	540,47	538,98
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	1,000	1,585	2,512	3,981	6,310
	$\eta$ , Па с	535,59	530,58	519,97	499,76	422,09

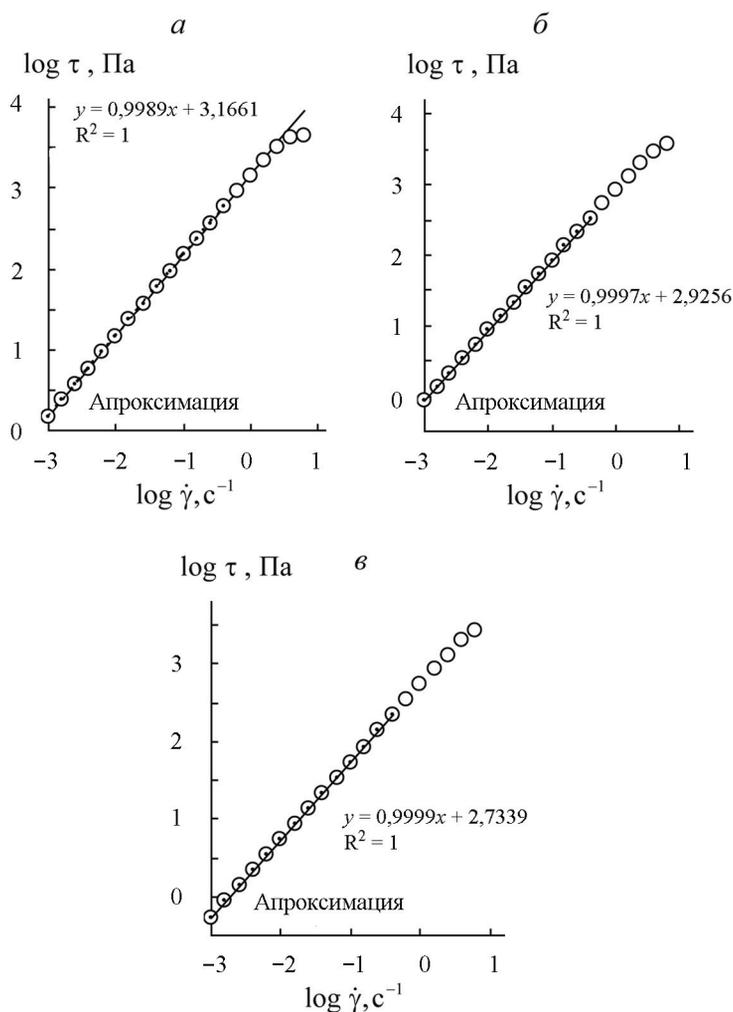


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для расплава полидиметилсилоксана в двойных логарифмических координатах при стационарном сдвиговом течении при температуре, °C: *a* – 0; *б* – 25; *в* – 50

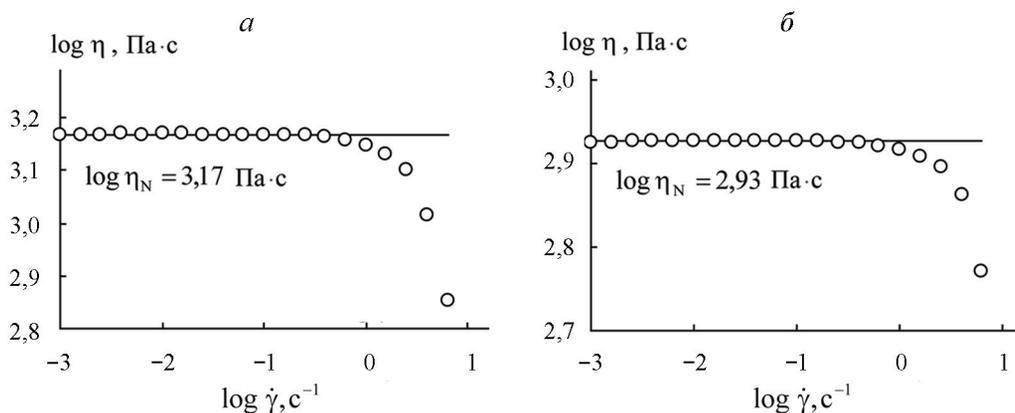


Рис. 2. Зависимость сдвиговой вязкости от скорости сдвига для расплава полидиметилсилоксана в двойных логарифмических координатах при стационарном сдвиговом течении при температуре, °C: *a* – 0; *б* – 25

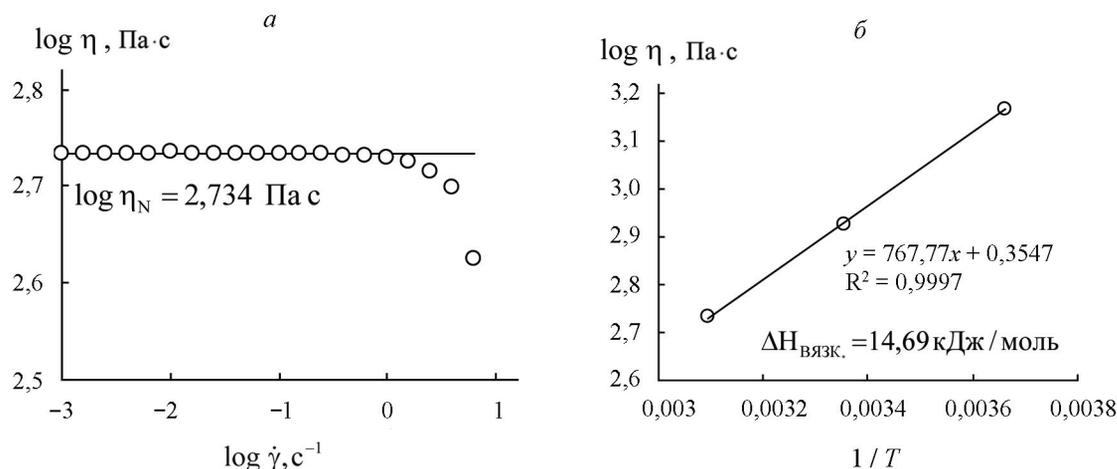


Рис. 3. Зависимость: *a* – сдвиговой вязкости расплава полидиметилсилоксана при стационарном сдвиговом течении: от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах при температуре 50 °С; *б* – логарифма ньютоновской вязкости от обратной абсолютной температуры

этом случае структура системы не изменяется, т.е. количество зацеплений в среднем остается постоянным. Тогда становится очевидным, что изменение величины  $N_1$  не связано с формированием-разрывом зацеплений, а является следствием изменения упругости всей сетки зацеплений при изменении частоты сдвиговых колебаний.

### Вязкость и упругость полидиметилсилоксана при осциллирующем течении

Рассмотрим результаты динамических измерений для серии образцов полидиметилсилоксана при последовательном уменьшении температуры. Как и ранее, сделаем предположение, что эти экспериментальные данные достаточно точны, чтобы проводить надежную аппроксимацию на небольших интервалах измерений. На графике в корневых координатах выбираем прямолинейные участки и проводим аппроксимацию с помощью уравнений структурной реологической модели.

На участке высоких частот для описания упругих свойств используем уравнение

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

Это реологическое уравнение соответствует состоянию, при котором с ростом частоты уменьшается число упругих зацеплений между макромолекулами за счет сдвига и, соответственно, уменьшается число макромолекул, объединенных в упругие ассоциаты. Коэффициент  $\eta_{\infty}^{1/2}$  описывает динамическую упругость сово-

купности индивидуальных молекул, не связанных зацеплениями.

На участке высоких частот для описания вязких свойств применяется уравнение

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (5)$$

Это реологическое уравнение [3] соответствует состоянию, при котором с ростом частоты уменьшается число всех зацеплений между макромолекулами за счет сдвига и, соответственно, число макромолекул, объединенных в ассоциаты. Коэффициент  $\eta_{\infty}^{1/2}$  описывает динамическую вязкость совокупности индивидуальных молекул, не связанных зацеплениями.

На участке низких частот также можно выделить линейную зависимость в корневых координатах вида

$$G''^{1/2} = g_0' \omega^{1/2} + \Delta G''^{1/2}, \quad (6)$$

где  $g_0' \geq \Delta G''^{1/2}$ . Это реологическое уравнение соответствует состоянию, при котором с ростом частоты число зацеплений между макромолекулами незначительно уменьшается, поскольку одновременно происходят процессы разрыва и формирования зацеплений под действием сдвига.

Для описания упругих свойств на участке низких частот используется сходное уравнение

$$G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}, \quad (7)$$

где  $g_0'' \geq \Delta G'^{1/2}$ .

Т а б л и ц а 2

**Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплава полидиметилсилоксана SRM 2491 при различной температуре**

0 °C	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,1000	0,1585	0,2512	0,3981	0,6310
	$N_1$ , Па	7,255	19,848	39,940	94,788	201,909
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	1,000	1,585	2,512	3,981	6,310
	$N_1$ , Па	423,749	872,028	1783,602	3325,021	5546,096
25 °C	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,1000	0,1585	0,2512	0,3981	0,6310
	$N_1$ , Па	2,589	5,398	11,884	29,232	68,024
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	1,000	1,585	2,512	3,981	6,310
	$N_1$ , Па	154,542	337,510	712,182	1476,755	2755,867
50 °C	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	0,1000	0,1585	0,2512	0,3981	0,6310
	$N_1$ , Па	–	–	–	8,750	23,426
	$\dot{\gamma}$ , с <sup>-1</sup>	1,000	1,585	2,512	3,981	6,310
	$N_1$ , Па	58,927	137,343	308,370	662,540	1389,936

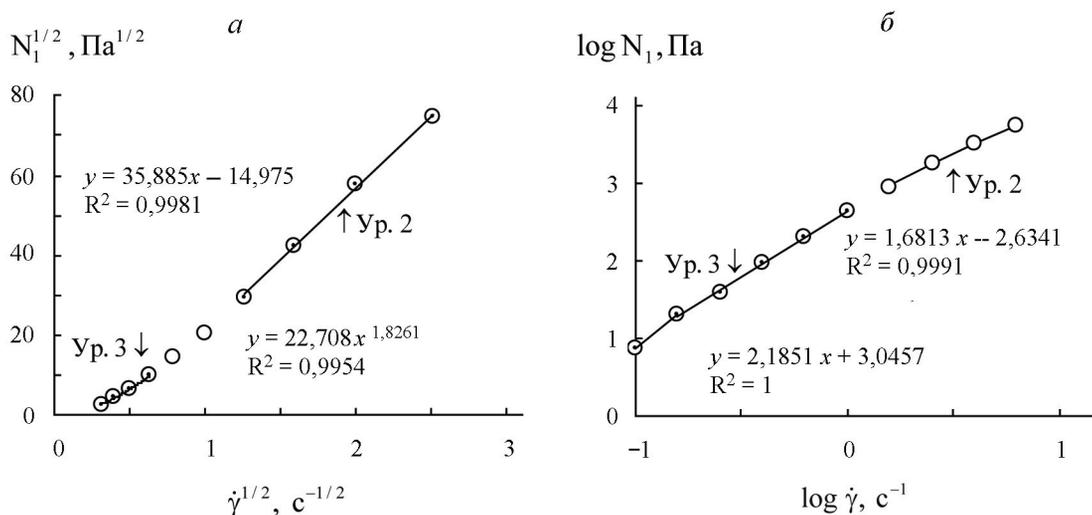


Рис. 4. Зависимость первой разности нормальных напряжений  $N_1$  от скорости сдвига для расплава полидиметилсилоксана при температуре 0 °C: а – в корневых координатах  $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ ; б – в двойных логарифмических координатах  $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$

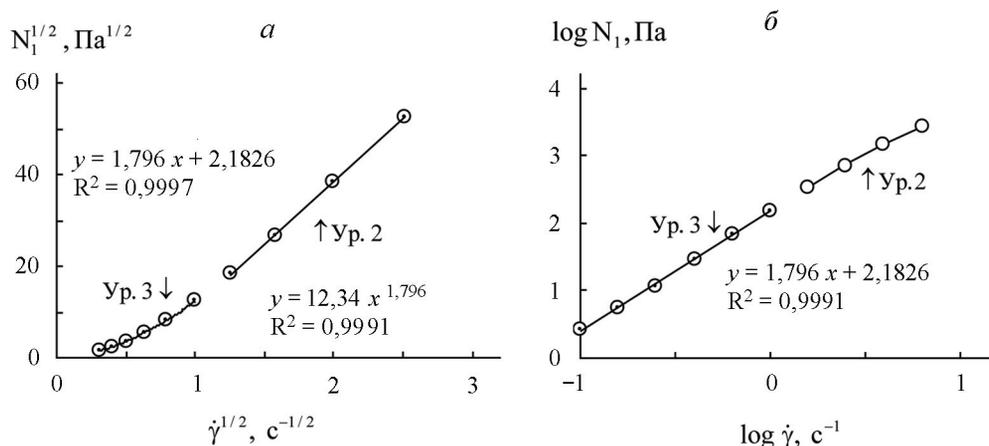


Рис. 5. Зависимость первой разности нормальных напряжений  $N_1$  от скорости сдвига для расплава полидиметилсилоксана при температуре 25 °С: *a* – в корневых координатах  $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ ; *б* – в двойных логарифмических координатах  $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$

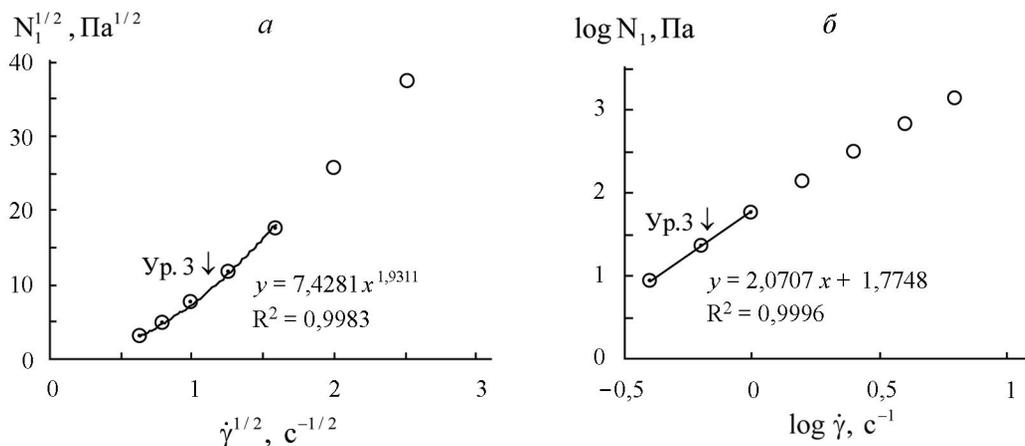


Рис. 6. Зависимость первой разности нормальных напряжений  $N_1$  от скорости сдвига для расплава полидиметилсилоксана при температуре 50 °С: *a* – в корневых координатах  $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ ; *б* – в двойных логарифмических координатах  $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$

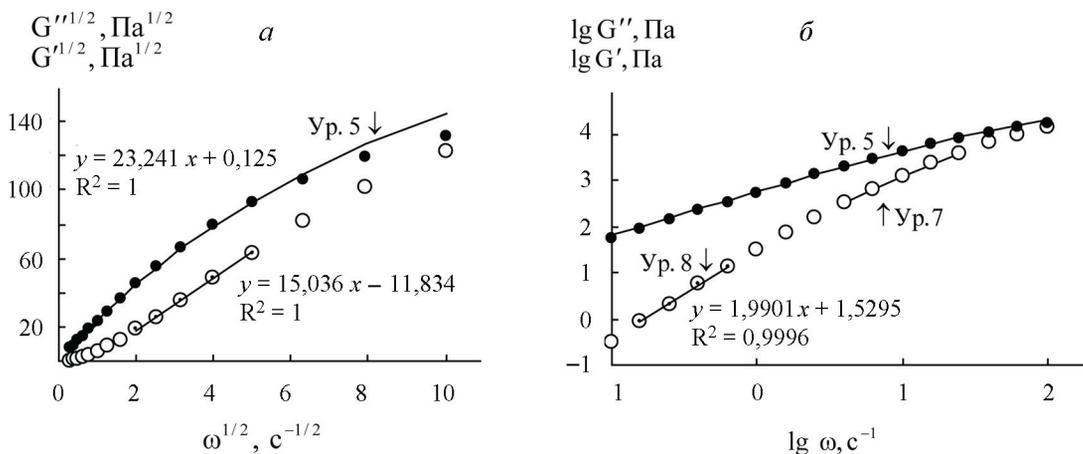


Рис. 7. Зависимость модуля потерь (точки) и модуля накопления (кружки) от циклической частоты для расплава полидиметилсилоксана при температуре 50 °С: *a* – в корневых координатах  $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ ; *б* – в двойных логарифмических координатах  $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$

При очень низких частотах иногда наблюдается степенная зависимость

$$G^{1/2} = g_0'' \omega^{n/2}, \quad (8)$$

где  $n \approx 2$ .

Можно допустить, что на этом интервале низких частот структура системы не изменяется при увеличении частоты. Тогда частотная зависимость (8) обусловлена реакцией всей сетки зацеплений на осциллирующее сдвиговое течение.

Рассмотрим особенности описания реологических кривых в рамках структурной реологической модели. На графике в корневых координатах выделяются два прямолинейных участка зависимости динамических модулей от частоты (рис. 7, а).

В увеличенном масштабе при низких частотах зависимость  $G^{1/2}(\omega^{1/2})$  представлена на рис. 8, а. Три экспериментальные точки при частоте выше  $25 \text{ с}^{-1}$  исключены из аппроксимации. Граничная частота аппроксимации показана вертикальной линией (рис. 7, б).

Аппроксимация уравнением (5) показана сплошной линией на рис. 7, б и рис. 8, б. Коэффициенты уравнения (5) приведены в табл. 3. Участок кривой  $G'(\omega)$  при частотах ниже  $1 \text{ с}^{-1}$  описывается прямой в двойных логарифмических координатах (рис. 7, б и 8, б). Таким образом, выявляется степенная зависимость модуля накопления, близкая к квадратичной зависимости.

На рис. 8, б показано, что динамическая вязкость  $\eta'$  при частотах ниже  $1 \text{ с}^{-1}$  снижается незначительно, а при частотах выше  $1 \text{ с}^{-1}$  этот параметр снижается более заметно. Такое снижение динамической вязкости указывает на по-

степенный разрыв зацеплений по мере увеличения частоты и, соответственно, увеличения амплитуды скорости сдвига.

Динамическая упругость  $\eta''$  увеличивается на всем интервале, где проводилась аппроксимация. Увеличение динамической упругости  $\eta''$  на интервале частот ниже  $1 \text{ с}^{-1}$ , в соответствии с уравнением (8), вероятно, описывает реакцию упругой сетки, не подверженной изменениям. При более высоких частотах начинает преобладать механизм, связанный с процессом формирования-разрыва зацеплений, который описывается уравнением (7).

И в том, и в другом случае динамическая упругость увеличивается вплоть до завершения интервала аппроксимации, выше которого начинает доминировать процесс разрыва зацеплений.

Мы показали здесь способы обработки экспериментальных данных с использованием различных координатных осей и выделением участков низких и высоких частот, что позволяет наглядно представить результаты аппроксимации.

Описание графиков зависимости динамических модулей от частоты для других значений температуры проводится аналогично и дает сходные результаты. В качестве примера приведем результаты для самой низкой температуры  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 9, 10).

Имеет смысл рассмотреть температурную зависимость коэффициентов использованных реологических уравнений. На рис. 11 представлены температурные зависимости коэффициентов уравнений (7) и (8), описывающих упругие свойства полимерного расплава. Величина  $g_0''$

Т а б л и ц а 3

**Коэффициенты уравнения (5) для модуля потерь  $G''(\omega)$  в расплаве полидиметилсилоксана при разных значениях температуры**

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
$g', \text{ Па}^{1/2}$	277,3	270,0	303,8	276,9	300,9	325,7
$\eta_\infty^{1/2}, (\text{Па с})^{1/2}$	0	0	0	0	0	0
$\chi', \text{ с}^{-1/2}$	6,30	6,75	8,76	8,46	10,36	12,50
$g'/\chi', (\text{Па с})^{1/2}$	44,0	40,0	34,7	32,6	29,0	26,0

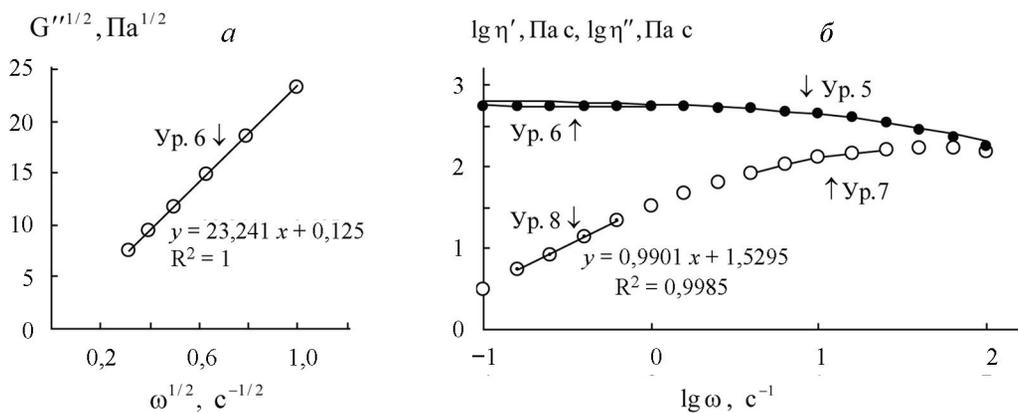


Рис. 8. Реологические характеристики расплава полидиметилсилоксана при температуре 50 °С: *a* – зависимость модуля потерь в корневых координатах на интервале низких частот; *б* – зависимость динамической вязкости (точки) и динамической упругости (кружки) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах

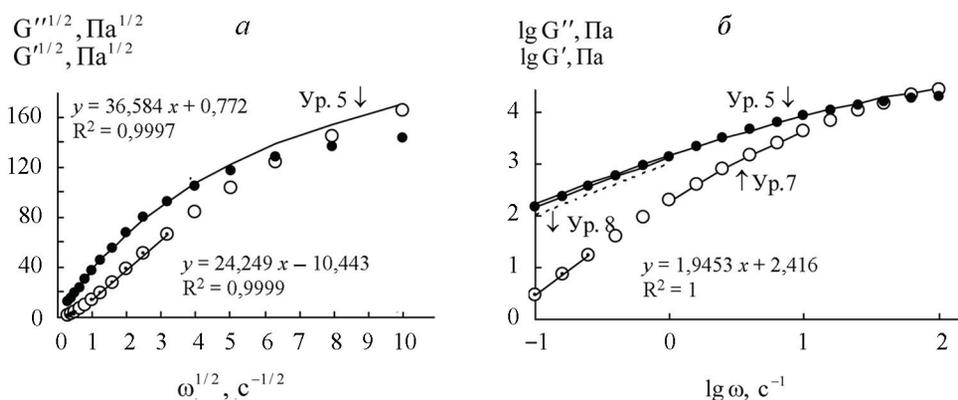


Рис. 9. Зависимость модуля потерь (точки) и модуля накопления (кружки) от циклической частоты для расплава полидиметилсилоксана при температуре 0 °С: *a* – в корневых координатах; *б* – в двойных логарифмических координатах

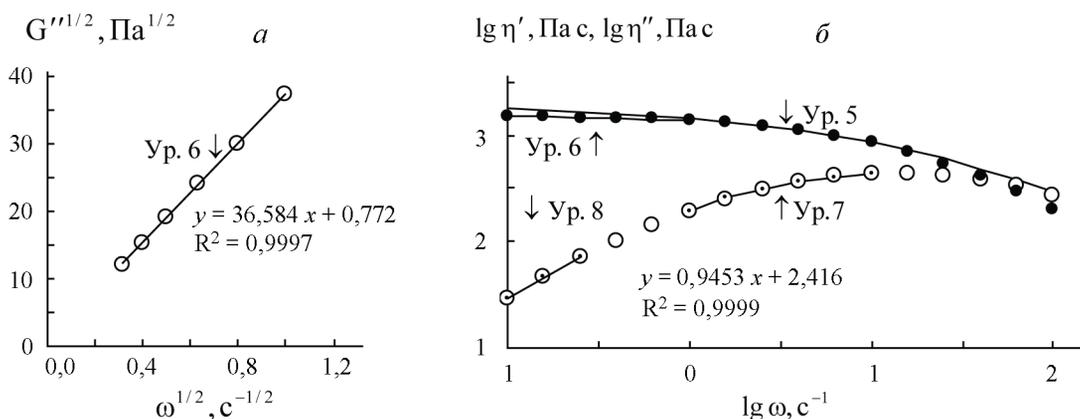


Рис. 10. Реологические характеристики расплава полидиметилсилоксана при температуре 0 °С: *a* – зависимость модуля потерь в корневых координатах на интервале низких частот; *б* – зависимость динамической вязкости (точки) и динамической упругости (кружки) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах

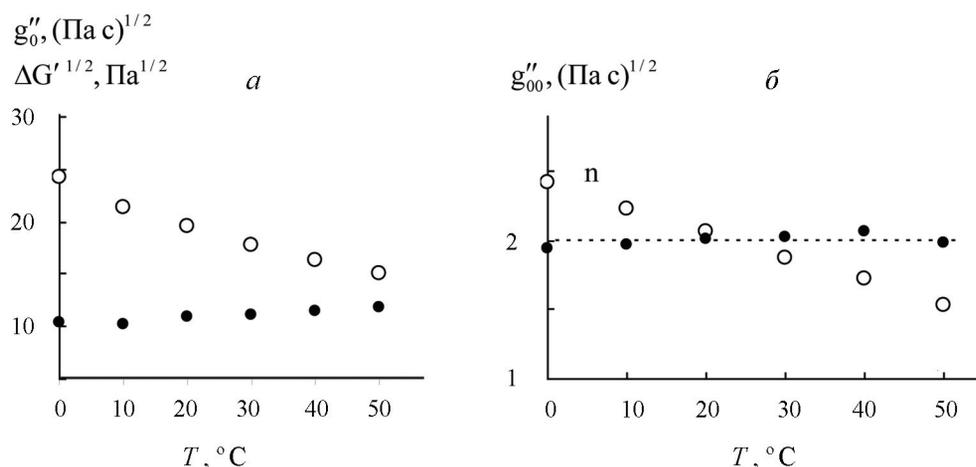


Рис. 11. Зависимость коэффициентов реологических уравнений, связанных с упругостью, от температуры (°C): *a* – зависимость коэффициента  $g_0''$  (кружки), коэффициента  $\Delta G'^{1/2}$  (точки); *b* – зависимость коэффициента  $g_{00}''$  (кружки), показатели степени  $n$  (точки)

существенно уменьшается, а величина  $\Delta G'^{1/2}$  незначительно возрастает с ростом температуры.

Для объяснения упругого поведения в этой области низких частот допустим, что при столкновениях макромолекул могут возникать новые зацепления между макромолекулами, формирующие упругие ассоциаты.

Будем использовать структурно-кинетические представления, частично изложенные в работе [3]. Кинетическая модель основана на предположении о существовании двух видов единиц течения. Одни представляют собой частицы, которые перемещаются практически независимо друг от друга ( $\tilde{N}_1$ ); другие перемещаются в виде агрегатов частиц ( $\tilde{N}_2$ ), связанных некоторыми контактами в случае дисперсных частиц или зацеплениями в случае макромолекул. Общее число частиц (или макромолекул) в единице объема составляет  $\tilde{N} = \tilde{N}_1 + \tilde{N}_2$ .

В рамках структурной реологической модели [3] введем по аналогии с подходом Кросса следующее уравнение для динамической упругости:

$$\eta^{n/2} = \eta_\infty^{n/2} + B\tilde{N}_2. \quad (9)$$

При отсутствии упругих ассоциатов макромолекул динамическая упругость равна предельному значению  $\eta_\infty^{n/2}$ , появление ассоциатов увеличивает значение  $\eta^{n/2}$  на величину  $B\tilde{N}_2$ , где  $B$  – некоторая положительная постоянная, не зависящая от частоты сдвиговых колебаний  $\omega$ .

Кинетическое уравнение запишем в виде

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = k_2\tilde{N} - k_0\tilde{N}_2 - k_1\omega^{1/2}\tilde{N}_2 + k_3\omega^{1/2}\tilde{N}_1. \quad (10)$$

Здесь  $k_2$  – константа скорости формирования агрегатов при столкновениях частиц (макромолекул);  $k_0$  – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов (например, в результате теплового движения);  $k_1$  – константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил, которая входит в уравнение в виде  $k_1\omega^{1/2}\tilde{N}_2$ .

Константа  $k_3$  относится к скорости формирования агрегатов частиц (ассоциатов макромолекул) из одиночных частиц (макромолекул) под действием сдвига. Скорость формирования таких упругих агрегатов равна  $k_3\omega^{1/2}\tilde{N}_1$ .

В условиях равновесия скорость агрегирования частиц (формирования ассоциатов макромолекул) составляет  $d\tilde{N}_2/dt = 0$ , откуда получим

$$k_2\tilde{N} - k_0\tilde{N}_2 - k_1\omega^{1/2}\tilde{N}_2 + k_3\omega^{1/2}\tilde{N}_1 = 0. \quad (11)$$

Подставляя  $\tilde{N}_2 = \tilde{N} - \tilde{N}_1$ , получим уравнение равновесного состояния

$$\frac{\tilde{N}_1}{\tilde{N}} = \frac{k_0 - k_2 + k_1\omega^{1/2}}{k_3\omega^{1/2} + k_0 + k_1\omega^{1/2}}. \quad (12)$$

Используем уравнение для динамической упругости в виде

$$\eta^{n/2} = \eta_\infty^{n/2} + B\tilde{N}_2 = \eta_\infty^{n/2} + B\tilde{N} - B\tilde{N}_1. \quad (13)$$

После подстановки  $\tilde{N}_1$  из (12) получим

$$\eta^{n/2} = \eta_\infty^{n/2} + B\tilde{N} - B\tilde{N} \frac{k_0 - k_2 + k_1\omega^{1/2}}{k_0 + k_3\omega^{1/2} + k_1\omega^{1/2}}. \quad (14)$$

При условии  $\omega^{1/2}(k_3 + k_1)/k_0 \gg 1$  получим уравнение вида

$$\eta^{n/2} \approx (\eta_{\infty}^{n/2} + B\tilde{N} \frac{k_3}{k_3 + k_1}) - B\tilde{N} \frac{(k_0 - k_2)}{(k_3 + k_1)\omega^{1/2}}. \quad (15)$$

Это уравнение справедливо при частотах

$$\omega \gg \left(\frac{k_0}{k_3 + k_1}\right)^2.$$

Таким образом, получим значения коэффициентов эмпирического уравнения (7)

$$g_0'' = \eta_{\infty}^{n/2} + B\tilde{N}k_3 / (k_3 + k_1);$$

$$\Delta G^{n/2} = B\tilde{N}(k_0 - k_2) / (k_3 + k_1).$$

Коэффициент  $\Delta G^{n/2}$  является положительным, если  $k_0 > k_2$ , и отрицательным, если  $k_0 < k_2$ . В данном случае (рис. 11, а) слабое увеличение положительной величины  $\Delta G^{n/2}$  может быть связано с увеличением коэффициента  $k_0$ . Поскольку коэффициент  $k_0$  пропорционален вероятности спонтанного разрыва зацеплений, он должен увеличиваться с ростом температуры.

Сравним абсолютную величину коэффициентов  $\Delta G^{n/2}$  и  $g_0''$  в виде отношения

$$\frac{g_0'' - \eta_{\infty}^{n/2}}{\Delta G^{n/2}} = \frac{k_3}{k_0 - k_2}.$$

Если справедливо неравенство  $k_3 > |k_0 - k_2|$ , то  $g_0'' > |\Delta G^{n/2}|$ , что и наблюдается на графике (рис. 11, а).

Приближенное выражение можно также получить для макромолекул, связанных зацеплениями:

$$\frac{\tilde{N}_2}{\tilde{N}} \approx \frac{k_3}{k_3 + k_1} - \frac{(k_0 - k_2)}{(k_3 + k_1)\omega^{1/2}}. \quad (16)$$

Подставляя значение коэффициента  $\Delta G^{n/2}$ , получим

$$\frac{\tilde{N}_2}{\tilde{N}} \approx \frac{k_3}{k_3 + k_1} - \frac{\Delta G^{n/2}}{B\tilde{N}\omega^{1/2}}. \quad (17)$$

Используя выражение (17), можно представить коэффициент  $g_0''$  в виде

$$g_0'' = \eta_{\infty}^{n/2} + B\tilde{N}_2 + \Delta G^{n/2} / \omega^{1/2}. \quad (18)$$

При любой фиксированной частоте коэффициент  $g_0''$  будет пропорционален числу макромолекул в ассоциатах  $\tilde{N}_2$ . Поэтому с

увеличением температуры будут уменьшаться как величина  $\tilde{N}_2$ , так и коэффициент  $g_0''$  (рис. 11, а).

Квадратичная зависимость на интервале очень низких частот ( $n \approx 2$ ) действительно существует при всех изученных значениях температуры (рис. 11, б). Коэффициент  $g_0''$  уменьшается с повышением температуры, что можно связать с уменьшением количества зацеплений за счет спонтанного разрыва зацеплений при тепловом движении макромолекул. На рис. 12 представлены температурные зависимости коэффициентов уравнения (6), описывающего вязкие свойства полимерного расплава.

Структурно-кинетическая модель для вязких свойств получена аналогично модели для упругих свойств. Разумеется, коэффициенты в этих двух моделях  $k_i$  и  $B$  не тождественны друг другу.

Уравнение для динамической вязкости выбрано в виде

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + B\tilde{N}_2. \quad (19)$$

Кинетическое уравнение выбрано в виде

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = k_2\tilde{N} - k_0\tilde{N}_2 - k_1\omega^{1/2}\tilde{N}_2 + k_3\omega^{1/2}\tilde{N}_1. \quad (20)$$

После соответствующих расчетов при условии  $\omega^{1/2}(k_3 + k_1)/k_0 \gg 1$  получим уравнение вида

$$\eta^{1/2} \approx (\eta_{\infty}^{1/2} + B\tilde{N} \frac{k_3}{k_3 + k_1}) + B\tilde{N} \frac{(k_2 - k_0)}{(k_3 + k_1)\omega^{1/2}}. \quad (21)$$

При сравнении с эмпирическим уравнением (6) получим значения коэффициентов:

$$g_0' = \eta_{\infty}^{1/2} + B\tilde{N}k_3 / (k_3 + k_1);$$

$$\Delta G^{n/2} = B\tilde{N}(k_2 - k_0) / (k_3 + k_1).$$

Коэффициент  $\Delta G^{n/2}$  является положительным, если  $k_2 > k_0$ , и отрицательным, если  $k_2 < k_0$ . В данном случае (рис. 12, б) уменьшение положительной величины  $\Delta G^{n/2}$  с ростом температуры может быть связано с увеличением коэффициента  $k_0$ . Поскольку коэффициент  $k_0$  пропорционален вероятности спонтанного разрыва зацеплений, он должен увеличиваться с ростом температуры. Если справедливо неравенство  $k_3 > |k_2 - k_0|$ , то  $g_0' > |\Delta G^{n/2}|$ , что хорошо видно на графике (рис. 12). Коэффициент  $g_0'$  уменьшается с ростом температуры на том же основании,

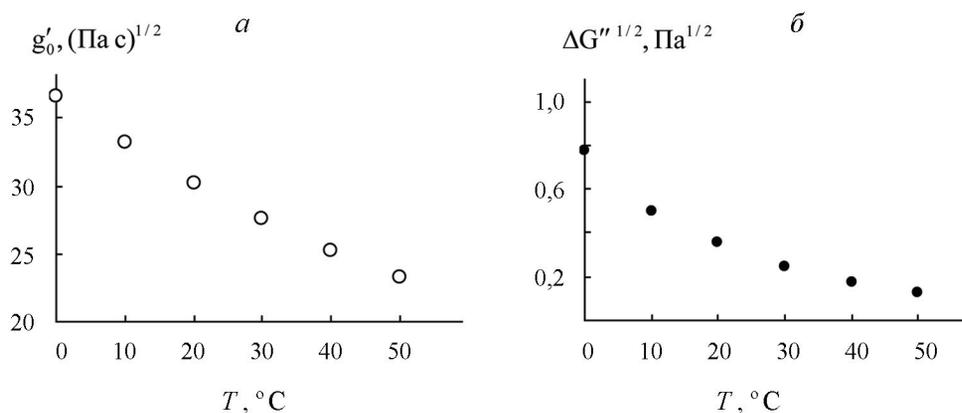


Рис. 12. Зависимость коэффициентов реологических уравнений, связанных с вязкостью, от температуры ( $^\circ\text{C}$ ): *a* – зависимость коэффициента  $g'_0$  (кружки); *б* – зависимость коэффициента  $\Delta G''^{1/2}$  (точки)

что и коэффициент  $g_0''$ . Однако надо иметь в виду, что коэффициенты  $k_i$  и  $B$  при расчетах вязких и упругих свойств могут различаться.

### Заключение

Показано, что реологические кривые, описывающие стационарное сдвиговое течение и сдвиговое осциллирующее течение, можно объяснить с помощью уравнений структурной реологической модели. Реологические уравнения получены с помощью модификации и последующего объединения гидродинамической модели Кэссона и кинетической модели Кросса.

Использованы экспериментальные данные для полидиметилсилоксана SRM 2491, которые получены на интервале низких скоростей сдвига и на интервале достаточно низких частот сдвиговых колебаний.

Для анализа реологических кривых применяли реологические уравнения, описывающие реологическое поведение структурированных систем при низких значениях скорости сдвига и низких частотах. Ньютоновское поведение образцов полимерного расплава на большом интервале скорости сдвига позволило определить теплоту активации течения. Первая разность нормальных напряжений описана реологическим уравнением, основанным на механизме формирования и разрыва зацеплений под действием сдвига. При очень низких значениях скорости сдвига имеет место степенной закон, близкий к квадратичному, что может быть обусловлено неизменным состоянием структуры полимера при такой скорости. Показан способ описания реологических кривых  $G''(\omega)$  и  $G'(\omega)$

с помощью выделения прямолинейных участков в корневых и двойных логарифмических координатах. Соответствующие интервалы частоты описываются уравнениями структурной модели.

Температурная зависимость коэффициентов реологических уравнений объясняется с помощью структурно-кинетических моделей, в которых реологические свойства прямо обусловлены состоянием структуры полимера.

В заключение коснемся известного правила Кросса для выбора наилучшего реологического уравнения. Уравнение должно давать хорошую аппроксимацию экспериментальных данных для наиболее широкого диапазона измерений. При этом оно должно содержать минимальное число независимых коэффициентов (параметров). Эти реологические параметры должны иметь ясный физический смысл и поддаваться независимой оценке.

Результаты, изложенные в этой статье, показывают, что широкий интервал аппроксимации не обязателен. Более важна хорошая аппроксимация данных на некоторых типичных участках реологической кривой. Остается в силе требование к использованию минимально возможного числа независимых коэффициентов. На первый план выступает объяснение физического смысла коэффициентов, что возможно только в случае микрореологической модели. Необходимо также установить зависимость коэффициентов уравнения от физико-химического состояния системы (в частности, от температуры и концентрации) и объяснить ее в рамках реологической модели.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
2. Barnes H.A. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth, 2000.
3. 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.)].
4. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Структурная модель вязкоупругости полимеров // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2019. Т. 60. № 4. С. 207–225 [Matveenko V.N., Kirsanov E.A. A structural model of the viscoelasticity of polymers. Moscow University Chemistry Bulletin. 2019. 74 (4), 153–168, <https://doi.org/10.3103/S0027131417020031>].
5. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Структурная вязкость и структурная упругость полимерных расплавов. // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 5. С. 720–748 [Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Structural viscosity and structural elasticity of polymer melts. Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. Vol. 91. No 5. P. 839–865. <https://doi.org/10.1134/S1070427218050166>].
6. Schultheisz C.R., Flynn K.M., Leigh S.D. Certification of the Rheological Behavior of SRM 2491, Polydimethylsiloxane; NIST Special Publication 260–147, U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology (2001), Iss. November 2003. P. 1–89 (<https://doi.org/10.6028/NIST.SP.260-147>).

**Информация об авторах**

Матвеев Владимир Николаевич – профессор кафедры коллоидной химии МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, 13121946VNM@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6142-5710>

Кирсанов Евгений Александрович – канд. физ.-матем. наук, kirsanov47@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3030-7989>

**Вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.09.2021;  
одобрена после рецензирования 12.10.2021;  
принята к публикации 14.10.2021.