

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.182.022:532.135

НОРМАЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В РЕОЛОГИИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Владимир Николаевич Матвеев¹, Евгений Александрович Кирсанов²

^{1,2} 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. Рассмотрена структурно-кинетическая модель, позволяющая получить два реологических уравнения для описания зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в области как низких, так и высоких скоростей сдвига. Проведена аппроксимация полученными уравнениями экспериментальных данных для различных структурированных систем, а именно, расплавов и растворов полимеров. Закономерности изменения коэффициентов реологических уравнений при изменении концентрации полимера в растворе и при изменении молекулярной массы полимера объясняются в рамках структурно-кинетических представлений.

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

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

Для цитирования: Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Нормальные напряжения в реологии структурированных систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 3. С. 187–204.

ORIGINAL ARTICLE

NORMAL STRESSES IN THE RHEOLOGY OF STRUCTURED SYSTEMS

Vladimir N. Matveenko¹, Evgeny A. Kirsanov²

^{1,2} 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>

Annotation. A structural-kinetic model is considered, which allows one to obtain two rheological equations for describing the dependence of the first difference of normal stresses on the shear rate in the region of low rates and in the region of high shear rates. The obtained equations are approximated to the experimental data for various structured systems, namely, melts and polymer solutions. The regularities of the change in the coefficients of the rheological equations with a change in the concentration of the polymer in the solution and with a change in the molecular weight of the polymer are explained within the framework of the structural-kinetic concepts.

Keywords: structural rheological model, polymer melts, viscoelastic properties

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. Normal Stresses in the Rheology of Structured Systems // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 3. P. 187–204.

Хорошо известно, что в вязкоупругой жидкости при стационарном течении [1, 2] 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. Эта сила связана с величиной $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$, которая названа первой разностью нормальных напряжений. Величину нормальной силы F 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. Экспериментальные графики демонстрируют большое сходство между кривыми функций $\tau(\dot{\gamma})$ и $N_1(\dot{\gamma})$ или кривыми функций $\eta(\dot{\gamma})$ и $\psi_1(\dot{\gamma})$, где величина $\psi_1 = N_1 / \dot{\gamma}^2$. Предполагают, что в пределах низких и высоких значений скорости сдвига $\dot{\gamma}$ 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. первая 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.

Упругие свойства полимерных систем в условиях стационарного течения изучены более слабо, чем упругость при осциллирующем течении, т.е. по результатам динамических измерений. Это связано как с экспериментальными трудностями, так и с отсутствием общепризнанной теоретической модели, подвергнутой всесторонней проверке. Поэтому применение структурного подхода для объяснения упругих свойств полимерных систем вполне допустимо. Будем рассматривать по-

явление нормальных напряжений как результат упругих свойств индивидуальных макромолекул и упругих свойств сетки макромолекул, образованной зацеплениями.

Упругие свойства при стационарном течении в рамках структурной модели

В рамках структурной реологической модели [3] в интервале высоких значений скорости сдвига получено следующее уравнение для первой разности нормальных напряжений:

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

Для интервала низких значений скорости сдвига можно использовать эмпирическое уравнение

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

При очень низких значениях скорости сдвига появляется степенная зависимость $N_1 \approx n_{00} \dot{\gamma}^n$, где $n \approx 2$.

Рассмотрим зависимость $N_1(\dot{\gamma})$ в различных координатных осях и проведем аппроксимацию указанными реологическими уравнениями, используя экспериментальные данные для расплава полиизобутилена из работы [4]. Данные представлены в табл. 1.

Результаты аппроксимации экспериментальных данных этими уравнениями на интервалах высоких и низких скоростей сдвига показаны на рис. 1, 2. Для проведения аппроксимации использованы суммы квадратов разностей СКР = $\sum(N_1^{1/2} - N_{1p}^{1/2})$.

Первоначально характер зависимости $N_1(\dot{\gamma})$ определяли в корневых координатах (рис. 1). На интервале высоких скоростей сдвига по мере увеличения скорости наблюдается постепенное «спрямление» криволинейной зависимости и появляется тенденция к прямолинейной зависимости. Это позволяет использовать для аппроксимации уравнение (1) (рис. 1, а). На участке низких скоростей хорошо заметна прямая, которая стремится пересечь ось ординат при отрицательных

Т а б л и ц а 1

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплава полиизобутилена

$\log \dot{\gamma}$	-1,566	-1,311	-1,158	-1,005	-0,827	-0,699
$\log N_1$	2,683	3,087	3,338	3,575	3,826	3,951
$\log \dot{\gamma}$	-0,291	-0,163	-0,010	0,156	0,321	0,487
$\log N_1$	4,425	4,620	4,746	4,927	5,024	5,150
$\log \dot{\gamma}$	0,704	0,844	0,997	1,189	1,290	–
\log	5,317	5,456	5,540	5,721	5,791	–

значениях $N_1^{1/2}$. Это обстоятельство позволяет использовать уравнение (2) (рис. 1, б). На графиках показана линия тренда и указан коэффициент детерминации R^2 .

На рис. 2, а данные представлены в традиционной форме в двойных логарифмических координатах. Отмечена граница между двумя интервалами аппроксимации. Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимостям от скорости сдвига, которые предполагают в известных теоретических моделях.

На рис. 2, б показана зависимость величины сдвиговой упругости ($\eta_{ST} = N_1 / \dot{\gamma}$) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Термин «сдвиговая упругость» вводится по аналогии со сдвиговой вязкостью ($\tau / \dot{\gamma}$), динамической вязкостью (G''/ω) и динамической упругостью (G'/ω). Соответственно, для сдвиговой упругости можно записать два уравнения:

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

$$\begin{aligned} \eta_{ST}^{1/2}(\infty) &= n_{\infty} \\ \eta_{ST}^{1/2} &= n_0 - \Delta N_1^{1/2} / \dot{\gamma}^{1/2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Из уравнения (3) следует предельное значение $\eta_{ST}^{1/2}(0) = (\eta_{ST}/\chi_{ST}) + n_{\infty}$ при нулевой скорости сдвига; уравнение (4) показывает предельное значение $\eta_{ST}^{1/2}(\infty) = n_0$ при стремлении скорости сдвига к бесконечности. Величину η_{ST}/χ_{ST} можно назвать структурной частью сдвиговой упругости. Указанные параметры показаны на рис. 2, б.

Рассмотрим происхождение реологических уравнений (1)–(4), исходя из структурно-кинетических соображений [3]. Допустим, что уравнение для сдвиговой упругости можно представить аналогично уравнению для сдвиговой вязкости:

$$\eta_{ST}^{1/2} = n_{\infty} + B\tilde{N}_2. \quad (5)$$

Если агрегаты (или ассоциаты макромолекул) отсутствуют, то сдвиговая упругость обеспечивается упругими свойствами отдельных частиц, т.е. величиной n_{∞} . Появление агрегатов частиц способствует увеличению упругости за счет упругих контактов между частицами или упругости сетки макромолекул, связанных зацеплениями. Число макромолекул, связанных зацеплениями, обозначим \tilde{N}_2 , число независимых макромолекул – \tilde{N}_1 . Следовательно, полное число макромолекул в единице объема равно $N = \tilde{N}_2 + \tilde{N}_1$. Коэффициент B не зависит от скорости сдвига.

Если упругие агрегаты разрушаются при увеличении скорости сдвига (или разрываются зацепления, обеспечивающие упругость системы), то сдвиговая упругость уменьшается. Кинетическое уравнение выбираем в виде

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = k_2 N - k_0 \tilde{N}_2 - k_1 \dot{\gamma}^{1/2} \tilde{N}_2. \quad (6)$$

Изменение числа макромолекул в ассоциатах \tilde{N}_2 (в единице объема) определяется через константу скорости формирования ассоциатов (k_2), константу скорости спонтанного разрушения ассоциатов (k_0) и константу скорости разрушения

ассоциата под действием растягивающих гидродинамических сил (k_1). Скорость разрушения под действием скорости сдвига равна $k_1\dot{\gamma}^{1/2}$.

В условиях равновесного течения общее число связанных макромолекул при постоянной скорости сдвига остается неизменным, тогда скорость агрегации $dN_2/dt = 0$. Уравнение равновесного состояния системы приобретает вид:

$$\frac{\tilde{N}_2}{N} = \frac{k_2}{k_1\dot{\gamma}^{1/2} + k_0}. \quad (7)$$

В предельном случае $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ получим $\tilde{N}_2(0) = Nk_2/k_0$; в предельном случае $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ получим $\tilde{N}_2(\infty) = 0$, т.е. все зацепления разорваны.

После подстановки (7) в уравнение (5) получим уравнение для сдвиговой упругости в области высоких значений скорости сдвига:

$$\eta_{ST}^{1/2} = n_\infty + \frac{BNk_2/k_1}{\dot{\gamma}^{1/2} + k_0/k_1}. \quad (8)$$

В предельных случаях получим

$$\eta_{ST}^{1/2}(0) = n_\infty + BNk_2/k_0,$$

$$\eta_{ST}^{1/2}(\infty) = n_\infty.$$

Сравним уравнение (8) с уравнением (3) и получим следующую связь между коэффициентами:

$$\chi_{ST} = k_0/k_1; \quad \eta_{ST} = BNk_2/k_1. \quad (9)$$

Для объяснения упругого поведения в области низких значений скорости сдвига допустим, что при столкновениях макромолекул могут возникать новые зацепления между макромолекулами, формирующие упругие ассоциаты. Тогда в кинетическое уравнение следует добавить новую константу скорости k_3 . Поскольку скорость формирования таких упругих агрегатов (ассоциатов макромолекул) под действием сдвига равна $k_3\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_1$, то получим кинетическое уравнение в виде:

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = k_2N - k_0\tilde{N}_2 - k_1\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_2 + k_3\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_1. \quad (10)$$

В условиях равновесия скорость агрегирования $dN_2/dt = 0$, следовательно

$$k_2N - k_0\tilde{N}_2 - k_1\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_2 + k_3\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_1 = 0. \quad (11)$$

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

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

Используем уравнение для сдвиговой упругости в виде

$$\eta_{ST}^{1/2} = n_\infty + B\tilde{N}_2 = n_\infty + BN - B\tilde{N}_1, \quad (13)$$

где n_∞ соответствует сдвиговой упругости, созданной совокупностью индивидуальных макромолекул. После подстановки \tilde{N}_1 из (12) получим

$$\eta_{ST}^{1/2} = n_\infty + BN - BN \frac{k_0 - k_2 + k_1\dot{\gamma}^{1/2}}{k_0 + k_3\dot{\gamma}^{1/2} + k_1\dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (14)$$

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

$$\eta_{ST}^{1/2} \approx (n_\infty + BN - BN \frac{k_1}{k_3 + k_1}) - BN \frac{(k_0 - k_2)}{(k_3 + k_1)\dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (15)$$

Оно справедливо только для таких скоростей сдвига, при которых $\dot{\gamma}^{1/2} \gg k_0/(k_3 + k_1)$.

Предельный случай $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ приводит к уравнениям

$$\tilde{N}_1(\infty) = Nk_1/(k_3 + k_1),$$

$$\eta_{ST}^{1/2}(\infty) \approx n_\infty + BN \frac{k_3}{k_3 + k_1}.$$

Сравнение уравнений (15) и (4) позволило получить значения коэффициентов уравнений (2) и (4):

$$n_0 = n_\infty + BN \frac{k_3}{k_3 + k_1};$$

$$\Delta N_1^{1/2} = BN(k_0 - k_2)/(k_3 + k_1).$$

Очевидно, нет прямых оснований считать, что значения коэффициентов k_i , B и n_∞ одинаковы при расчетах в области как высоких, так и низких скоростей сдвига. Если в качестве грубого приближения допустить, что они одинаковы, то можно сравнить величину параметра $\eta_{ST}^{1/2}(0)$, полученного в случае высоких значений скорости сдвига, и параметров n_0 и $\Delta N_1^{1/2}$, полученных в случае низких значений скорости сдвига. Коэффициент $\Delta N_1^{1/2}$ является положительным при $k_0 > k_2$, и отрицательным при $k_0 < k_2$. Сравним абсолютную величину коэффициентов $\eta_{ST}^{1/2}(0)$ и n_0 :

$$\frac{\eta_{ST}^{1/2}(0) - n_\infty}{n_0 - n_\infty} = \frac{k_2}{k_0} \left(1 + \frac{k_1}{k_3} \right).$$

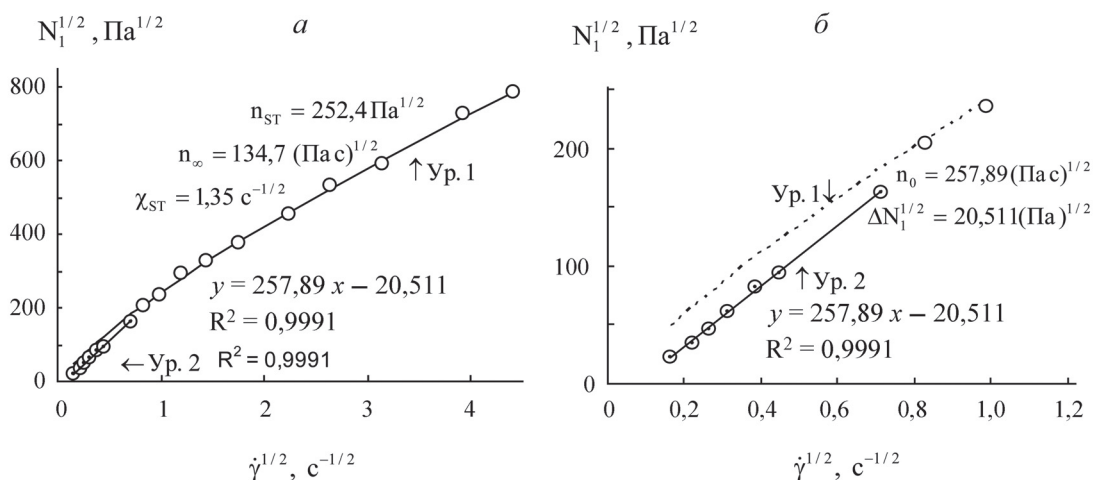


Рис. 1. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в корневых координатах для расплава полиизобутилена: *a* – на полном интервале скорости сдвига; *б* – на интервале низких значений скорости сдвига.

Данные из работы [4]

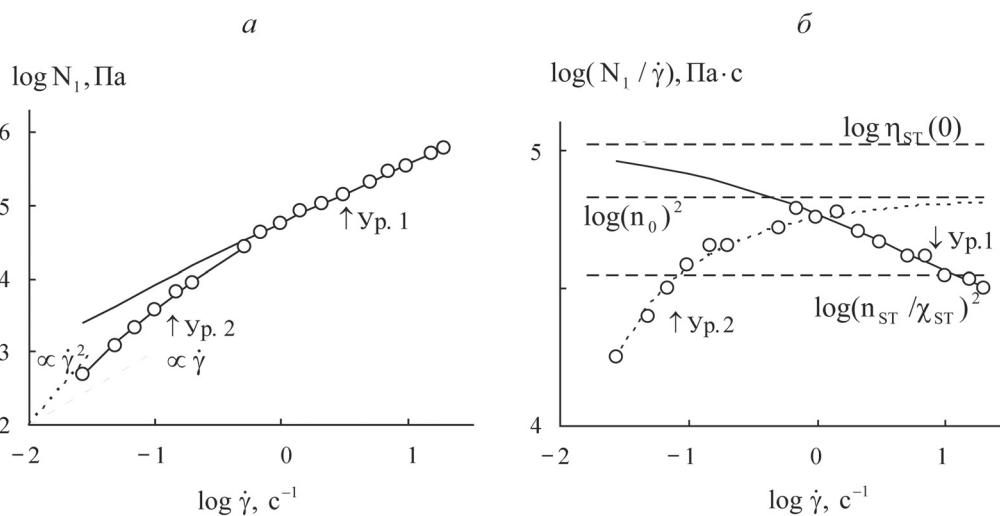


Рис. 2. Упругие характеристики расплава полиизобутилена в условиях стационарного течения в двойных логарифмических координатах: *a* – зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига; *б* – зависимость сдвиговой упругости ($\log N_1 / \dot{\gamma} - \log \dot{\gamma}$) от скорости сдвига. Данные из работы [4]

Если величины положительных коэффициентов k_i достаточно близки между собой, то $\eta_{ST}^{1/2}(0) > n_0$.

Сравним абсолютную величину коэффициентов $\Delta N_1^{1/2}$ и n_0 в виде отношения

$$\frac{n_0 - n_\infty}{\Delta N_1^{1/2}} = \frac{k_3}{k_0 - k_2}.$$

Если справедливо неравенство $k_3 > |k_0 - k_2|$, то $n_0 > |\Delta N_1^{1/2}|$.

Графики на рис. 1, 2 показывают, что для расплава полиизобутилена коэффициент $\Delta N_1^{1/2}$ является положительным и достаточно малым, а коэффициент $\eta_{ST}^{1/2}(0)$ больше коэффициента n_0 . Три штриховые горизонтальные прямые соответствуют значениям величин

$$\begin{aligned} \eta_{ST}^{1/2} &= 321,66 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}; \\ \eta_{ST}/\chi_{ST} &= 186,96 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}; \\ n_0 &= 257,89 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}. \end{aligned}$$

Первая разность нормальных напряжений в различных структурированных системах

Рассмотрим упругие характеристики при стационарном течении для различных структурированных систем. В работе [5] приведены экспериментальные данные для расплава полиэтилена с

низкой плотностью (0,9180 г/см при 23 °С) и индексом расплава 1,38 (табл. 2). Измерения выполнены в геометрии конус – плоскость при температуре 130 °С. Результаты аппроксимации экспериментальных данных представлены на рис. 3.

Условные обозначения на графиках рис. 3 совпадают с обозначениями на рис. 1, 2. Получены следующие значения реологических параметров:

$$\begin{aligned} \eta_{ST} &= 338,24 \text{ Па}^{1/2}; \\ \chi_{ST} &= 0,574 \text{ с}^{-1/2}; \\ n_\infty &= 22,97 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}; \\ \eta_{ST}^{1/2} &= 612,0 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}; \\ \eta_{ST}/\chi_{ST} &= 589,0 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}. \end{aligned}$$

В работе [6] представлен график зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для раствора полистирола ($M = 2 \cdot 10^6$, $c = 10$ мас. %) в трикрезол фосфате при 40 °С. Экспериментальные данные приведены в табл. 3. Результаты аппроксимации показаны на рис. 4, 5. На графиках указаны рассчитанные значения коэффициентов реологических уравнений.

В работе [7] представлен график зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплава полистирола.

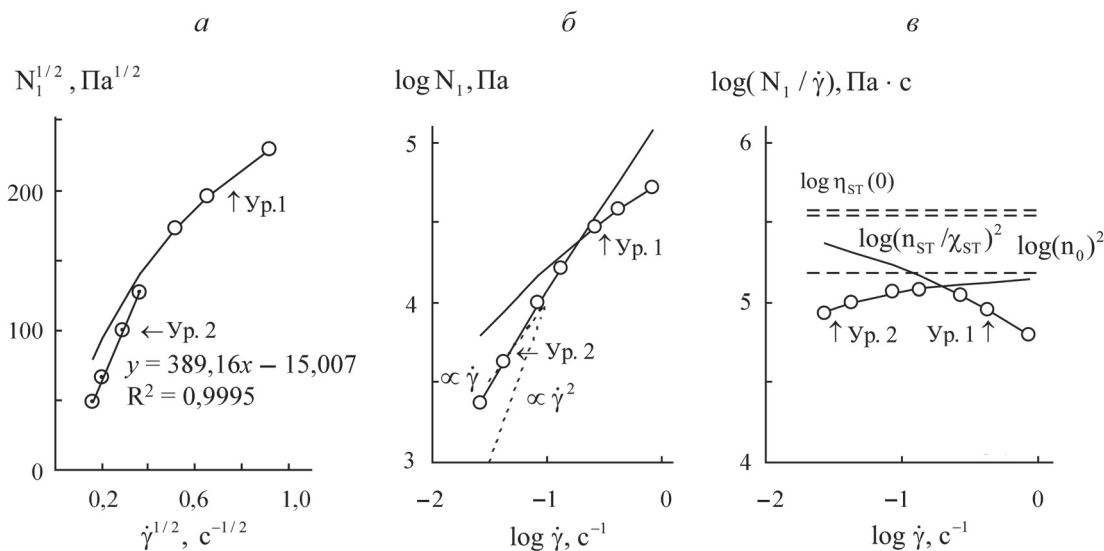


Рис. 3. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для расплава полиэтилена низкой плотности при температуре 130 °С: а – в корневых координатах $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$; б – в двойных логарифмических координатах $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$; в – в двойных логарифмических координатах $\log N_1 / \dot{\gamma} - \log \dot{\gamma}$

Т а б л и ц а 2

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплава полиэтилена низкой плотности (образец В) при температуре 130 °С

$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	0,0269	0,0425	0,085	0,135	0,269	0,425	0,85
N_1 , Па	2320	4300	9890	16200	29700	38000	52700

Т а б л и ц а 3

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для раствора полистирола ($M = 2 \cdot 10^6$, $c = 10$ мас.%) в трикрезол фосфате при 40 °С

$\log \dot{\gamma}$	-1	-0,706	-0,433	-0,169	0	0,381	0,688
$\log N_1$	0,884	1,558	2,120	2,442	2,651	3,020	3,213
$\log \dot{\gamma}$	1,000	1,280	1,590	1,763	1,918	2,000	-
$\log N_1$	3,406	3,566	3,727	3,839	3,888	4,010	-

Т а б л и ц а 4

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплава полистирола

$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,0723	0,0982	0,1038	0,1227	0,1762	0,2025	0,2751
$N_1^{1/2}$	11,467	18,457	22,063	24,851	46,416	51,509	69,356
$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,3252	0,4417	0,7093	1,0187	1,2554	1,8032	3,1918
$N_1^{1/2}$	81,685	120,26	182,38	245,57	272,52	340,64	516,63

Т а б л и ц а 5

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для раствора полистирола в трикрезол фосфате (PS/TCP)

$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,10	0,143	0,169	0,237	0,316	0,442	0,549
$N_1^{1/2}$	3,870	6,530	8,483	12,56	16,02	20,81	22,84
$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,759	1,00	1,433	1,736	2,429	3,162	4,532
$N_1^{1/2}$	27,03	30,24	35,11	37,84	43,94	52,97	63,85

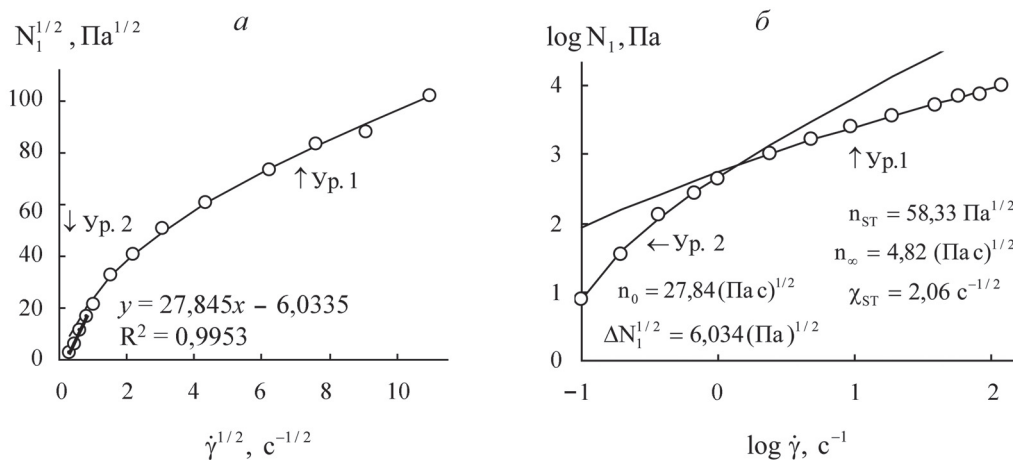


Рис. 4. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для раствора полистирола в трикрезол фосфате при температуре 40 °C: *a* – в корневых координатах $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$; *b* – в двойных логарифмических координатах $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$

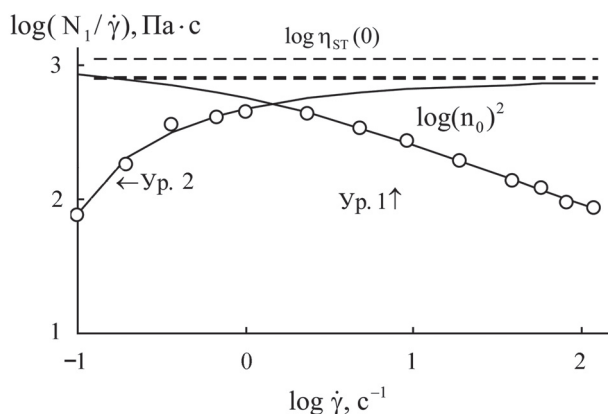


Рис. 5. Зависимость сдвиговой упругости от скорости сдвига для раствора полистирола в трикрезол фосфате при температуре 40 °C в двойных логарифмических координатах $\log N_1 / \dot{\gamma} - \log \dot{\gamma}$. Три штриховые горизонтальные прямые соответствуют значениям величин $\eta_{ST}^{1/2} = 33,16 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$; $n_{ST}/\chi_{ST} = 28,35 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$; $n_0 = 27,85 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$

Экспериментальные данные приведены в табл. 4. Результаты аппроксимации показаны на рис. 6, 7. На графиках указаны рассчитанные значения коэффициентов реологических уравнений. Отметим, что имеется большой разброс экспериментальных данных, тем не менее, общие закономерности сохраняются.

Выбор СКР = $\sum(N_1^{1/2} - N_{1p}^{1/2})$ оправдан тем, что наилучшая подгонка реализуется при высоких значениях скорости сдвига, где быстрее достигается равновесие при изменении скорости. Также известно, что при низких значениях ско-

рости сдвига больше экспериментальная погрешность величины N_1 .

В работе [8] представлен график зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для раствора бидисперсного полистирола (PS) в трикрезол фосфате (ТСР). Смесь полимеров получена путем смешивания двух фракций, значения молекулярной массы которых составляла $8,42 \cdot 10^6$ и $2,89 \cdot 10^6$ г/моль при соотношении компонентов 60/40 соответственно.

Экспериментальные данные для раствора полистирола в трикрезол фосфате (PS/ТСР) приведены

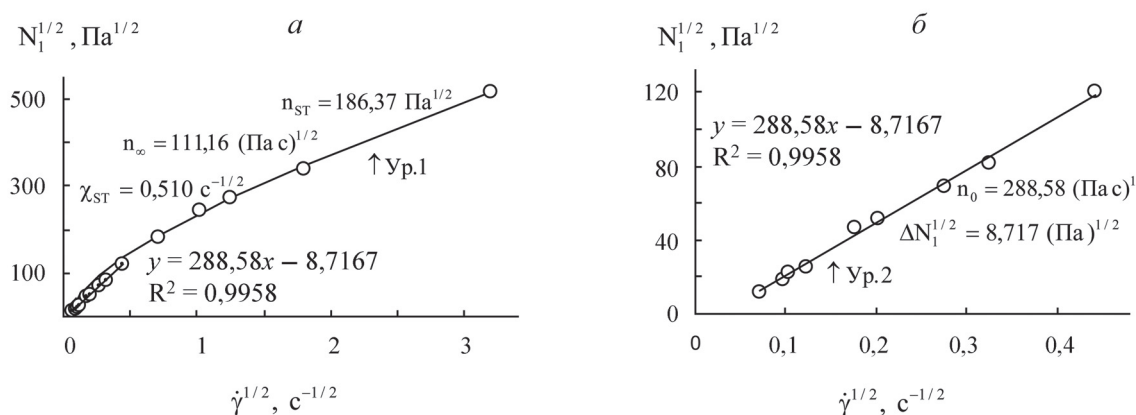


Рис. 6. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для расплава полистирола в корневых координатах $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$: *a* – на полном интервале скоростей сдвига; *б* – на интервале низких скоростей сдвига

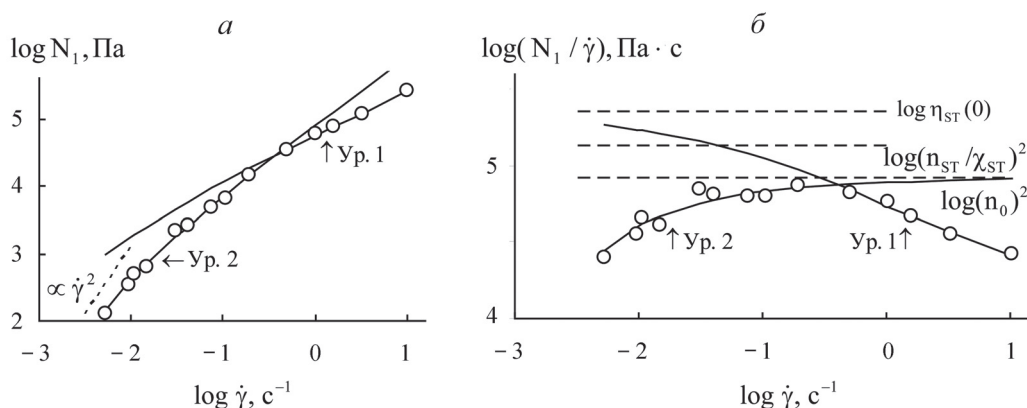


Рис. 7. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для расплава полистирола в двойных логарифмических координатах: *a* – в координатах $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$; *б* – в координатах $\log N_1 / \dot{\gamma} - \log \dot{\gamma}$. Три штриховые горизонтальные прямые соответствуют значениям величин $\eta_{ST}^{1/2} = 476,28 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$; $n_{ST}/\chi_{ST} = 365,12 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$; $n_0 = 288,58 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$

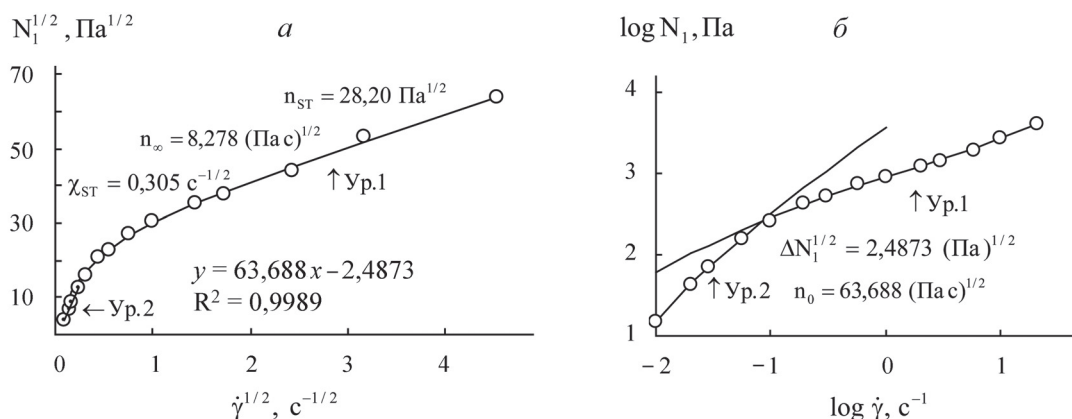


Рис. 8. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для раствора полистирола в трикрезол фосфате (PS/ТСП): *a* – в корневых координатах $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$; *б* – в двойных логарифмических координатах $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$

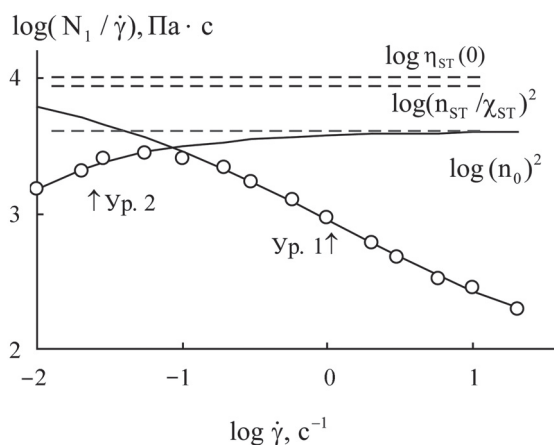


Рис. 9. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для раствора полистирола в трикрезол фосфате (PS/TCP) в двойных логарифмических координатах $\log N_1 / \dot{\gamma} - \log \dot{\gamma}$. Три штриховые горизонтальные прямые соответствуют значениям величин, $\eta_{ST}^{1/2} = 100,66 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$, $n_{ST} / \chi_{ST} = 92,389 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$, $n_0 = 63,688 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$

в табл. 5. Результаты аппроксимации показаны на рис. 8, 9. На графиках указаны рассчитанные значения коэффициентов реологических уравнений.

Соотношения между коэффициентами реологических уравнений (1) и (2) согласуются с предположениями представленной структурно-кинетической модели, а именно: коэффициент $\Delta N_1^{1/2}$ является положительным и достаточно малым, $n_0 > \Delta N_1^{1/2}$, коэффициент $\eta_{ST}^{1/2}(0)$ больше коэффициента n_0 .

В работе [9] представлен график зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплава полимера полидиметилсилоксана (PDMS100) при температуре 23 °С. Этот полимер обладает очень низкой упругостью при низких значениях скорости сдвига и практически постоянной вязкостью (~200 Па·с) на интервале измерений. Экспериментальные данные приведены в табл. 6, результаты аппроксимации показаны на рис. 10.

На графиках указаны рассчитанные значения коэффициентов реологических уравнений. В «экспериментальном окне» размещаются два разных режима течения: течение, при котором происходит формирование упругих зацеплений под действием сдвига (уравнение (2)), и течение, которое наблюдается при очень низких скоростях сдвига, предположительно при неизменной структуре полимера (степенная зависимость $N_1 \approx n_{00} \dot{\gamma}^n$, где $n \approx 2$).

В работе [10] представлен график зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для раствора полиизобутилена в декалине (Vistanex L-100) при температуре 30 °С. Молекулярная масса равна $(1,04-1,44) \cdot 10^6$. Наблюдается большое рассеивание экспериментальных данных при значении скорости ниже 10 с^{-1} . Экспериментальные данные для трех значений концентрации полимера приведены в табл. 7. Результаты аппроксимации показаны на рис. 11, 12.

Для выбора интервала аппроксимации необходимо рассмотреть графики зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в различных координатных осях и на двух интервалах скоростей (низкие и высокие скорости сдвига).

Аппроксимацию проводили на интервале скоростей сдвига выше 3 с^{-1} . Ниже этого значения при большом разбросе данных наблюдается резкое повышение сдвиговой упругости по мере снижения скорости. Можно допустить, что сдвиговое течение на интервале низких значений скорости сдвига не достигает равновесного состояния при завершении отдельного измерения.

Коэффициенты уравнения (1) представлены в табл. 8. Коэффициент n_∞ описывает суммарную упругость всех индивидуальных независимых макромолекул, поэтому его величина растет с

Т а б л и ц а 6

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплава полидиметилсилоксана при температуре 23 °С

$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,379	0,539	0,660	0,761	1,195	1,686	2,112
$N_1^{1/2}$	0,531	1,041	1,530	2,067	4,916	9,303	13,19

Т а б л и ц а 7

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для раствора полиизобутилена в декалине (Vistanex L-100) при температуре 30 °С

с, мас. %	Разность нормальных напряжений ($N_1^{1/2}$) и скорость сдвига ($\dot{\gamma}^{1/2}$)							
	$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,316	0,399	0,499	0,634	0,805	1,008	1,271
5,5	$N_1^{1/2}$	2,675	3,122	3,897	4,376	5,057	5,789	6,375
6,0	$N_1^{1/2}$	3,183	3,935	4,461	5,156	5,789	7,020	7,882
6,5	$N_1^{1/2}$	3,714	4,251	5,186	6,074	7,021	7,807	9,377
	$\dot{\gamma}^{1/2}$	1,558	1,989	2,508	3,162	3,987	5,027	6,339
5,5	$N_1^{1/2}$	6,755	7,882	9,652	11,93	14,20	16,89	19,90
6,0	$N_1^{1/2}$	9,746	10,73	12,40	14,62	17,22	20,29	23,45
6,5	$N_1^{1/2}$	10,94	12,40	14,34	16,89	20,09	23,45	28,44
	$\dot{\gamma}^{1/2}$	7,931	10,0	12,61	16,02	20,36	25,67	32,12
5,5	$N_1^{1/2}$	23,00	26,58	31,32	35,85	41,83	48,35	55,87
6,0	$N_1^{1/2}$	26,84	30,72	36,20	40,64	47,42	53,24	62,13
6,5 мас. %	$N_1^{1/2}$	31,32	36,20	42,24	49,29	55,87	63,95	76,08

увеличением концентрации полимера в растворе. Коэффициент $\chi_{ST} = k_0/k_1$, пропорциональный вероятности спонтанного разрыва зацеплений, уменьшается с ростом концентрации.

Коэффициент $\eta_{ST} = BNk_2/k_1$, описывающий степень ассоциации макромолекул через зацепления, растет с увеличением концентрации. Естественно, что с ростом концентрации увеличивается структурная часть сдвиговой упругости η_{ST}/χ_{ST} .

В работе [11] представлен график зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для трех полимерных растворов. Экспериментальные данные приведены

в табл. 9–11. Результаты аппроксимации представлены на рис. 13–15.

Раствор 8,7% полиизобутилена в декалине (Orpanol B50) был исследован на интервале высоких скоростей сдвига от 10^3 до 10^6 с⁻¹. Экспериментальные данные достаточно хорошо описываются уравнением (1) на всем диапазоне измерений (рис. 13).

Раствор 1,1% полиизобутилена в декагидро-нафталине (Orpanol B200) исследован на интервале средних скоростей сдвига от 4 до 140 с⁻¹. Экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (1) на всем диапазоне измерений (рис. 14).

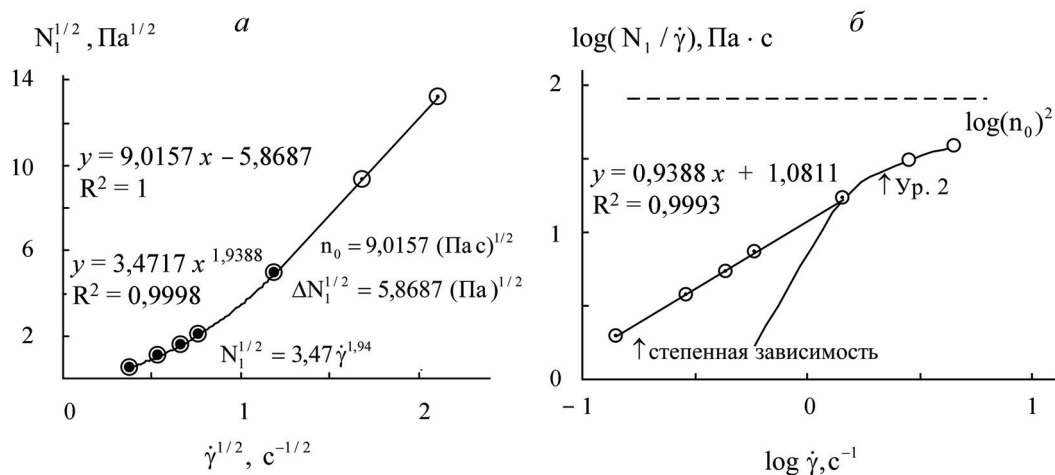


Рис. 10. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для расплава полимера PDMS100 при температуре 23 °С: *a* – в корневых координатах $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$; *б* – в координатах $\log N_1 / \dot{\gamma} - \log \dot{\gamma}$. Штриховая горизонтальная прямая соответствует значению $n_0 = 9,02 \text{ (Па·с)}^{1/2}$

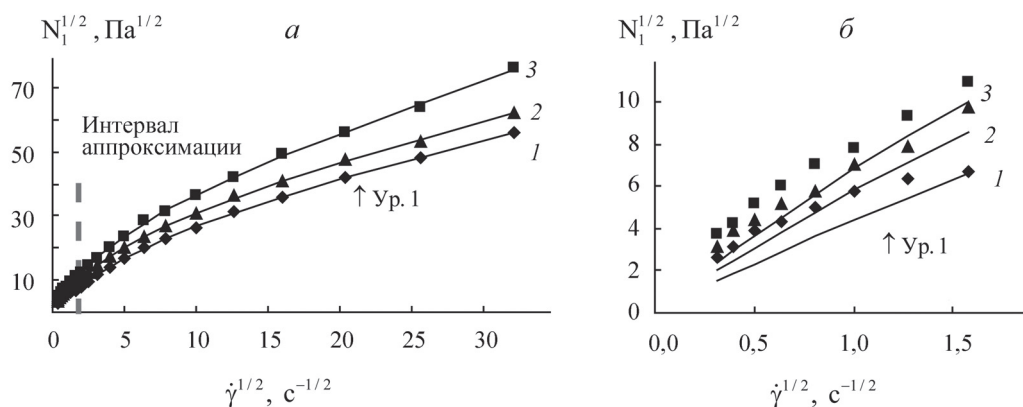


Рис. 11. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для раствора полиизобутилена в декалине (Vistanex L-100) при температуре 30 °С в корневых координатах $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ для концентраций мас. % 5,5 (1); 6,0 (2); 6,5 (3): *a* – на полном интервале скоростей сдвига; *б* – на интервале низких скоростей сдвига

Раствор 3% полиэтиленоксида в смеси 57% воды, 38% глицерина, 5% изопропилового спирта (РЕО) был исследован на интервале достаточно низких скоростей сдвига от 0,01 до 1,00 с^{-1} . Экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (1) на всем диапазоне измерений (рис. 15).

Коэффициенты реологического уравнения (1), которое описывает изменения упругости в условиях преимущественного разрыва зацеплений в растворе полимера, представлены в табл. 12.

Коэффициенты трехпараметрического уравнения (1) различаются в широких пределах.

В работе [12] представлен график зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для раствора поли-*n*-фенилен-терефталамида (ПФТА) в 100%-й серной кислоте. Достаточно жесткие макромолекулы этого полиамида имеют стержнеобразную форму, образуют зацепления в концентрированных растворах. Исследованы полимеры с разной молекулярной массой при концентрации 0,117 г/мл.

Экспериментальные данные для полимера с тремя разными значениями молекулярной массы приведены в табл. 13. Результаты аппроксимации показаны на рис. 16. Коэффициенты

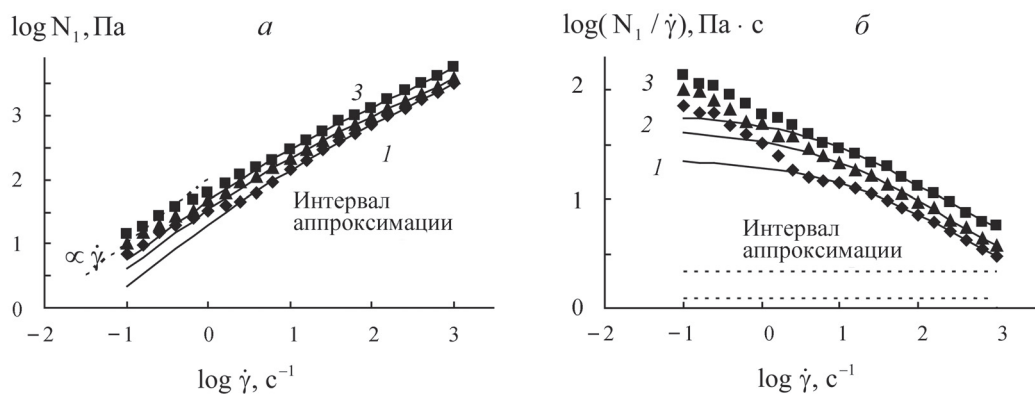


Рис. 12. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для раствора полиизобутилена в декалине (Vistanex L-100) при температуре 30°C в двойных логарифмических координатах для концентрации мас. % 5,5 (1); 6,0 (2); 6,5 (3): а – в координатах $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$; б – в координатах $\log(N_1 / \dot{\gamma}) - \log \dot{\gamma}$. Две пунктирные горизонтальные прямые соответствуют значениям коэффициентов n_∞

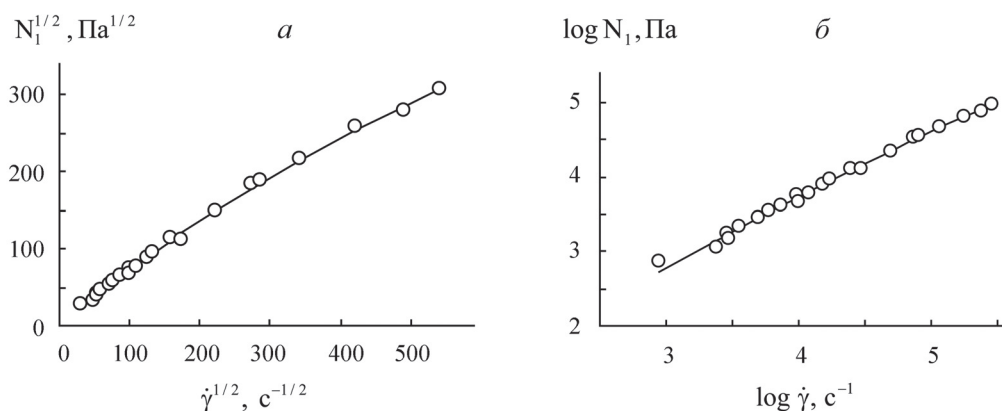


Рис. 13. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для раствора 8,7% полиизобутилена в декалине (Orpanol B50): а – в корневых координатах $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$; б – в двойных логарифмических координатах $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$

реологических уравнений 1, 2 представлены в табл. 14.

Коэффициент n_∞ описывает суммарную упругость всех индивидуальных независимых макромолекул, его величина практически не изменяется, поскольку концентрация полимера в изученных растворах постоянна, а число макромолекул в единице объема незначительно увеличивается с уменьшением молекулярной массы.

Коэффициент $\chi_{ST} = k_0/k_1$ пропорциональный вероятности спонтанного разрыва зацеплений, уменьшается с ростом молекулярной массы. Возможно, макромолекулам с большей моле-

кулярной массой труднее разорвать контакт под действием теплового движения.

Коэффициент $n_{ST} = BNk_2/k_1$, описывающий степень ассоциации макромолекул через зацепления, растет при увеличении молекулярной массы. Возможно, с увеличением длины макромолекул растет число зацеплений. В таком случае с увеличением молекулярной массы растут как структурная часть сдвиговой упругости n_{ST}/χ_{ST} , так и предельная нулевая сдвиговая упругость $\eta_{ST}^{1/2}(0)$.

Рассмотрим поведение коэффициентов, описывающих реологическое поведение при условии

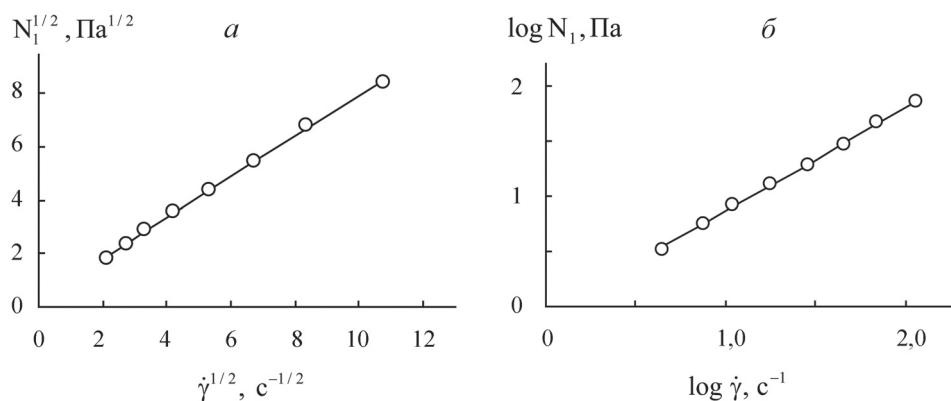


Рис. 14. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для раствора 1,1% полиизобутилена в декагидронафталине (Orpanol B200): a – в корневых координатах $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$; b – в двойных логарифмических координатах $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$

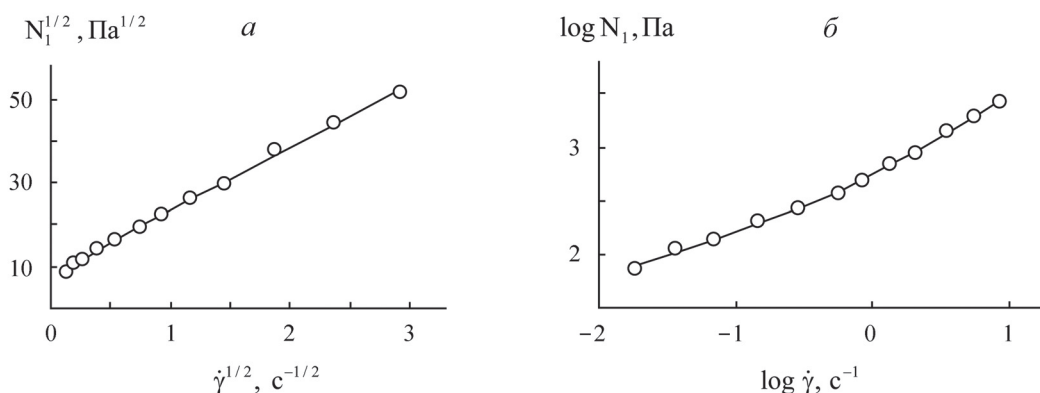


Рис. 15. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для раствора 3% полиэтиленоксида в смеси 57% воды, 38% глицерина, 5% изопропилового спирта (PEO): a – в корневых координатах $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$; b – в двойных логарифмических координатах $\log N_1 - \log \dot{\gamma}$

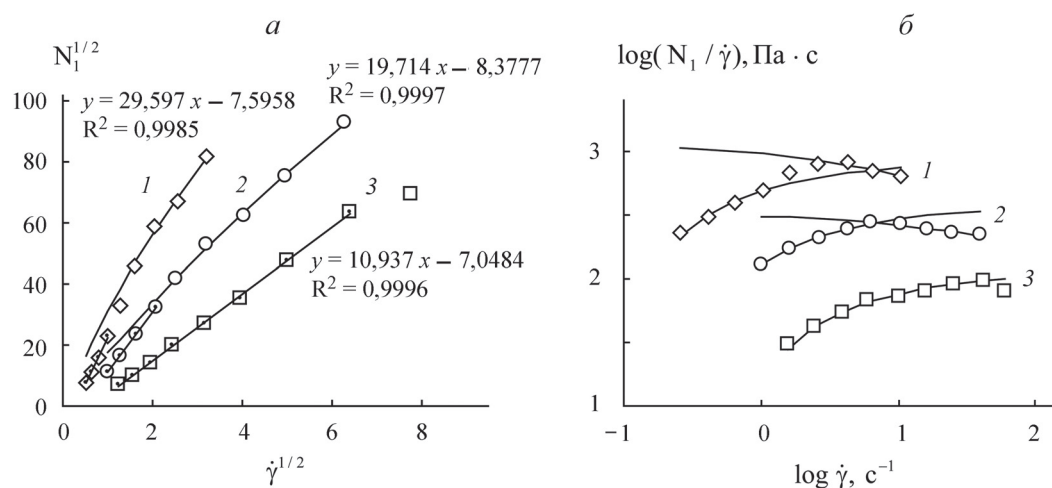


Рис. 16. Зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от скорости сдвига для полимерного раствора в серной кислоте поли- n -фенилен-терефталамида (ПФТА) с молекулярной массой 32000 (1); 27600 (2); 20200 (3): a – в корневых координатах $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$; b – в координатах $\log N_1 / \dot{\gamma} - \log \dot{\gamma}$

Т а б л и ц а 8

Коэффициенты реологического уравнения (1) для раствора полиизобутилена в декалине (Vistanex L-100) при температуре 30 °С

Концентрация, мас. %	5,5	6,0	6,5
$n_{ST}, \text{Па}^{1/2}$	30,24	31,61	33,53
$n_{\infty}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	0,981	1,093	1,450
$\chi_{ST}, \text{с}^{-1/2}$	7,805	5,714	5,249
$n_{ST}/\chi_{ST}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	3,874	5,533	6,389
$\eta_{ST}^{1/2}(0), (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	4,855	6,625	7,839

Т а б л и ц а 9

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для раствора 8,7% полиизобутилена в декалине (Orpanol B50)

$\dot{\gamma}^{1/2}$	29,73	49,20	53,97	54,53	59,81	70,50	77,34	86,60
$N_1^{1/2}$	26,82	33,71	41,30	38,51	46,34	53,72	59,04	64,04
$\dot{\gamma}^{1/2}$	98,98	100,5	109,7	124,1	132,0	157,2	174,2	223,0
$N_1^{1/2}$	75,05	68,18	76,91	88,29	96,33	114,0	112,7	149,8
$\dot{\gamma}^{1/2}$	273,8	285,3	343,3	421,7	489,5	542,5	–	–
$N_1^{1/2}$	183,6	188,7	215,9	257,4	279,1	307,5	–	–

Т а б л и ц а 10

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для раствора 1,1% полиизобутилена в декагидронафталине (Orpanol B200)

$\dot{\gamma}^{1/2}$	2,116	2,741	3,317	4,210	5,343	6,376	8,377	10,78
$N_1^{1/2}$	1,804	2,375	2,900	3,558	4,363	5,442	6,808	8,541

Т а б л и ц а 11

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для раствора 3% полиэтиленоксида в смеси 57% воды, 38% глицерина, 5% изопропилового спирта (PEO)

$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,136	0,190	0,266	0,384	0,537	0,751
$N_1^{1/2}$	8,506	10,64	11,74	14,13	16,39	19,26
$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,931	1,171	1,450	1,881	2,365	2,930
$N_1^{1/2}$	22,18	26,01	29,58	37,81	44,33	51,69

Т а б л и ц а 12

Коэффициенты реологического уравнения (1) для полимерных растворов (Oppanol B50), (Oppanol B200) и (PEO)

Раствор	$n_{ST}, \text{Па}^{1/2}$	$n_{\infty}, (\text{Па с})^{1/2}$	$\chi_{ST}, \text{с}^{-1/2}$	n_{ST}/χ_{ST}	$\eta_{ST}^{1/2}(0)$
Oppanol B50, 8,7%	412,7	0,249	754,3	0,547	0,796
Oppanol B200, 1,1%	0,527	0,747	1,558	0,338	1,085
PEO, 3%	9,051	14,80	0,043	211,3	226,1

Т а б л и ц а 13

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для растворов поли-*n*-фенилен-терефталамида (ПФТА) в серной кислоте

Молекулярная масса 32 000									
$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,510	0,639	0,806	1,00	1,274	1,618	2,056	2,556	3,224
$N_1^{1/2}$	7,718	11,22	15,96	22,71	33,26	45,97	59,14	67,32	81,75
Молекулярная масса 27 600									
$\dot{\gamma}^{1/2}$	1,00	1,264	1,630	2,071	2,519	3,224	4,037	4,982	6,285
$N_1^{1/2}$	11,38	16,67	23,54	32,55	41,87	53,09	62,64	75,53	93,06
Молекулярная масса 20 200									
$\dot{\gamma}^{1/2}$	1,246	1,572	1,968	2,447	3,178	3,950	5,019	6,424	7,757
$N_1^{1/2}$	6,928	10,14	14,33	20,10	27,19	35,48	48,00	63,55	69,28

Коэффициенты реологического уравнения (1) для полимерного раствора поли-*n*-фенилен-терефталамида (ПФТА) в серной кислоте

Молекулярная масса	n_{ST}	n_{∞}	χ_{ST}	n_{ST}/χ_{ST}	$\eta_{ST}^{1/2}(0)$	n_0	$\Delta N_1^{1/2}$
32 000	190,3	6,11	6,68	28,46	34,58	29,60	7,596
27 600	139,8	7,33	12,64	11,06	18,40	19,71	8,378
20 200	–	–	–	–	–	10,94	7,048

одновременного формирования и разрушения ассоциатов макромолекул под действием сдвига при низких скоростях сдвига. Зависимость коэффициентов и констант скорости описывается следующими уравнениями:

$$n_0 = n_{\infty} + BN \frac{k_3}{k_3 + k_1};$$

$$\Delta N_1^{1/2} = BN(k_0 - k_2) / (k_3 + k_1).$$

При увеличении молекулярной массы коэффициент $\Delta N_1^{1/2}$ практически не изменяется, коэффициент n_0 увеличивается. Пока трудно сказать, как это связано с изменениями коэффициентов k_i или параметра B .

Заключение

Показаны способы аппроксимации зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига $N_1(\dot{\gamma})$ на определенных участках скоростей сдвига, которые соответствуют раз-

ным состояниям структуры полимерного образца. Условно их можно назвать интервалами высоких, низких и очень низких скоростей сдвига. Естественно, для разных растворов и расплавов полимеров конкретные границы интервалов аппроксимации будут различаться. Представленная в настоящей работе структурно-кинетическая модель является обоснованием использованных реологических уравнений.

Нужно отметить, что, по нашему мнению, недостаточно обеспечить хорошую аппроксимацию экспериментальных данных, необходимо установить взаимозависимости коэффициентов реологического уравнения между собой, а также закономерности их изменения в зависимости от температуры образца, концентрации полимера в растворе, молекулярной массы полимера, а также химической структуры полимера. Некоторые примеры установления таких зависимостей в рамках структурной реологической модели показаны в нашей статье.

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. P. 201
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. Ohl N., Gleissle W. // Rheol. Acta. 1992. Vol. 31. P. 294.
5. Meissner J. Basic parameters, melt rheology, processing and end-use properties of three similar low density polyethylene samples, International Union of pure and applied chemistry, London, Butterworths. P. 48.
6. Watanabe H. // Prog. Polym. Sci. 1999. Vol. 24. P. 1253.
7. Sharma V., McKinley G.H. An intriguing empirical rule for computing the first normal stress difference from steady shear viscosity data for concentrated polymer solutions and melts // Rheol. Acta. 2012. Vol. 51. P. 487–495 (DOI 10.1007/s00397-011-0612-8).
8. Pattamaprom C, Larson R.G. Constraint release effects in monodisperse and bidisperse polystyrenes in fast transient shearing flows // Macromolecules. 2001. Vol. 34. P. 5229–5237.
9. Wei Yu, Chixing Zhou, Yuanze Xu Rheology of Concentrated Blends with Immiscible Components. // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2005. Vol. 43. P. 2534–2540.
10. Joseph D. D., Reavers G.S., Cers A., Dewald C., Hoger A., Than P. T. Climbing constants for various liquids // J. Rheol. 1984. Vol. 28. N. 4. P. 325–345.

11. Lebon G., Dauby P.C., Palumbo, Valenti G. Rheological properties of dilute polymer solutions: an extended thermodynamic approach // *Rheol. Acta*. 1990. Vol. 29. P. 127–136.
12. Baird D., Ballman R. Comparison of the rheological properties of concentrated solutions of a rodlike and a flexible chain polyamide // *J. Rheol.* 1979. Vol. 23. N 4. P. 505–524.

Информация об авторах

Матвеевко 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.