

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.182.022:532.135

**РЕОЛОГИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ.
ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ОТ АМПЛИТУДЫ
ДЕФОРМАЦИИ**

Владимир Николаевич Матвеев¹, **Евгений Александрович Кирсанов**²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра коллоидной химии

² Московский государственный областной социально-гуманитарный институт

Автор, ответственный за переписку: Владимир Николаевич Матвеев,
13121946VNM@gmail.com

Аннотация: Предложена новая интерпретация зависимости динамических модулей от амплитуды деформации при сдвиговых колебаниях, происходящих при фиксированной частоте колебаний. Она основана на структурной реологической модели, включающей в себя кинетические уравнения формирования и разрушения агрегатов частиц под действием осциллирующего сдвигового течения. Получены реологические уравнения, которые способны аппроксимировать реологические кривые $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ на отдельных участках с различной амплитудой сдвиговой деформации. Возможности новой реологической модели показаны на примере двух полимерных систем с наполнителем из твердых частиц.

Ключевые слова: структурная реологическая модель, вязкоупругие свойства, динамические модули и амплитуда деформации, полимерные расплавы с наполнителем

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-1-39-49

Благодарности. Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой коллоидной химии профессору В.Г. Сергееву за поддержку и обсуждение настоящей работы.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, химический факультет № ЦИТИС: 121031300084-1.

Для цитирования: Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Реология структурированных жидкостей. «Ньютоновское» поведение // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 1. С. 39–49.

ORIGINAL ARTICLE

RHEOLOGY OF STRUCTURED LIQUIDS. ADDICTION DYNAMIC MODULES FROM STRAIN AMPLITUDE

Vladimir N. Matveenko¹, **Eugene A. Kirsanov**²

¹ Department of Colloidal Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University

² Moscow State Regional Socio-Humanitarian Institute

Corresponding author: Vladimir N. Matveenko, 13121946VNM@gmail.com

Abstract. A new interpretation is proposed for the dependence of dynamic moduli on the deformation amplitude during shear vibrations occurring at a fixed vibration frequency. It is based on a structural rheological model, which includes the kinetic equations

for the formation and destruction of particle aggregates under the action of an oscillating shear flow. Rheological equations have been obtained that are able to approximate rheological curves in separate sections with different amplitudes of shear deformation. The possibilities of the new rheological model are shown on the example of two polymer systems filled with solid particles.

Keywords: structural rheological model, viscoelastic properties, dynamic moduli and strain amplitude, filled polymer melts

Acknowledgements. The authors express their gratitude to the head of the Department of Colloidal Chemistry, Professor V.G. Sergeev, for the support and discussion of this work.

Financial Support. The study was carried out within the framework of budget financing of Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry №: 121031300084-1.

For citation: Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Rheology of structured liquids. “Newtonian” behavior // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 1. S. 39–49.

Экспериментальное определение динамических модулей в зависимости от частоты обычно производят при постоянной амплитуде сдвиговых колебаний. Амплитуда выбирается в интервале так называемой линейной вязкоупругости, где модули накопления и потерь практически не зависят от амплитуды при фиксированной частоте (обычно в интервале частот от 0,1 до 10 Гц). Существующие теоретические модели объясняют частотные зависимости модулей, но почти не затрагивают их амплитудную зависимость при фиксированной частоте.

Будем использовать структурную реологическую модель для описания зависимости динамических модулей от амплитуды при фиксированной частоте колебаний.

В начале статьи приведены известные сведения, необходимые для последующего описания структурной модели, далее показаны примеры аппроксимации реологических кривых $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ уравнениями структурной реологической модели $G'(\gamma_0)$

Осциллирующее сдвиговое течение

При динамических (циклических) испытаниях система подвергается деформации, изменяющейся по гармоническому закону. Синусоидальные сдвиговые колебания жидкости реализуются с помощью колебаний конуса (или цилиндра), причем величина амплитуды деформации γ_0 фиксирована. Величина возникающих в жидкости напряжений измеряется. Если деформация изменяется по заданному синусоидальному закону $\dot{\gamma} = \gamma_0 \sin \omega \tau$, то скорость сдвига равна $\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos \omega \tau$. Измеряемое

напряжение сдвига τ изменяется также по синусоидальному закону, но с отставанием на угол δ :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega \tau + \delta). \quad (1)$$

В процессе измерения задается циклическая частота ω и амплитуда сдвиговой деформации γ_0 , измеряется величина амплитуды напряжения τ_0 и угол сдвига фаз δ .

В случае упругого твердого тела колебания деформации и напряжения совпадают по фазе, т.е. $\delta = 0$ (упругое поведение). В случае неупругой вязкой жидкости угол сдвига фаз $\delta = \pi/2$ (вязкое поведение). Вязкоупругая жидкость частично запасает упругую энергию и частично рассеивает энергию в виде теплоты за счет внутреннего трения.

Рассмотрим основные особенности сдвиговых колебаний (или сдвиговых осцилляций), не привлекая какую-либо конкретную реологическую модель.

Напряжение сдвига (1) легко переписать в виде

$$\tau = \tau_0 \cos \delta \sin \omega \tau + \tau_0 \sin \delta \cos \omega \tau. \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой колебание, совпадающее по фазе с деформацией (т.е. упругая составляющая напряжения сдвига). Второе слагаемое совпадает по фазе со скоростью сдвига (т.е. вязкая составляющая напряжения сдвига).

Вводятся специальные коэффициенты, названные модулем накопления G' и модулем потерь G'' , следующим образом:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta; \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta. \quad (3)$$

Тогда выражение для напряжения сдвига приобретает вид:

$$\tau = G'\gamma_0 \sin \omega t + G''\gamma_0 \cos \omega t. \quad (4)$$

Вводят также два коэффициента вязкости: динамическая вязкость η' , которая сходна со сдвиговой вязкостью стационарного течения, и динамическая упругость η'' , которая связана с упругостью вещества:

$$\eta' = G''/\omega, \eta'' = G'/\omega. \quad (5)$$

Тогда выражение для напряжения сдвига приобретает вид:

$$\tau = \eta'' \gamma_0 \omega \sin \omega t + \eta' \gamma_0 \omega \cos \omega t. \quad (6)$$

В эксперименте измеряют амплитуду колебаний (осцилляций) на входе γ_0 и амплитуду напряжения сдвига на выходе τ_0 , а также угол сдвига фаз δ . Обычно рассчитывают зависимости либо $G'(\omega)$ и $\eta'(\omega)$, либо $G''(\omega)$ и $\eta''(\omega)$ по соответствующим формулам.

Чтобы сопоставить сдвиговые осцилляции со случаями простого сдвигового течения и простого упругого сдвига представим напряжение τ в виде

$$\tau = G' \gamma_0 \sin \omega t + \eta' \gamma_0 \omega \cos \omega t. \quad (7)$$

Тогда изменяющееся по синусоиде измеряемое напряжение можно представить как сумму двух гармонических функций:

$$\tau = \tau'' + \tau' = G' \gamma + \eta' \dot{\gamma}. \quad (8)$$

Таким образом, можно отдельно записать напряжение сдвига τ'' , отвечающее за упругую деформацию сдвига, и напряжение сдвига τ' , связанное с преодолением вязкого сопротивления вещества. Напряжение сдвига явным образом разделяется на «упругую» и на «вязкую» составляющие.

Обратим внимание на то, что динамические величины зависят от двух параметров, заданных при измерении: ω и γ_0 . Поэтому логично проводить динамические измерения либо при фиксированном значении γ_0 , либо при фиксированном значении ω .

Вполне понятно, что использовать при расчете простые тригонометрические соотношения можно только в том случае, если возникающее напряжение также изменяется по синусоидальному закону с той же циклической частотой, что и деформация. Кроме того, форма синусоиды $\tau(t)$ не должна существенно искажаться, чтобы измерение амплитуды напряжения τ_0 имело смысл. Из экспериментальных данных получают реологические кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при

постоянной величине γ_0 и кривые $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ при постоянной величине ω_0 .

Обычно измеряют частотные зависимости динамических модулей при постоянной и малой величине γ_0 , поскольку при больших амплитудах деформации форма синусоиды искажается. Значения $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ слабо изменяются в интервале низких амплитуд (где отсутствуют искажения синусоиды) и затем быстро уменьшаются с ростом γ_0 , причем появляются искажения синусоиды. Поэтому выбирают значение γ_0 , находящееся на «плато» при достаточно низкой амплитуде деформации. Кроме того, предполагается, что в области «плато» структура вещества не изменяется при увеличении амплитуды деформации γ_0 , а снижение динамических модулей при больших амплитудах γ_0 объясняется разрушением структуры вещества.

Реологические кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при постоянной величине γ_0 , измеренные при таких условиях, находятся в так называемой линейной области вязкоупругости, где динамические модули не зависят от величины γ_0 , а структура вещества считается неизменной на всем частотном интервале.

Объяснение характера зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ требует построения некоторой реологической модели, обычно основанной на концепции механических элементов пружины и демпфера и релаксационного спектра [1, 2]. Для описания зависимости $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ будем использовать структурный подход [3].

Структурное описание зависимости динамических модулей от амплитуды

Если форма синусоиды не искажается, то можно считать, что вязкость и упругость вещества в течение одного цикла колебаний не изменяются. Но при изменении частоты колебаний или амплитуды, увеличение амплитуды скорости сдвига ($\gamma_0\omega$) может привести к изменению структуры системы и новым значениям параметров вязкости и упругости. Возникает вопрос: можно ли считать периодическое изменение скорости течения результатом реальных колебаний в некоторой колебательной системе? Обычно полагают, что при колебаниях происходит переход потенциальной энергии системы в кинетическую энергию и обратно. В нашем случае кинетическую энергию движущейся жидкости не принимают во внимание. Скорее, можно говорить о периодическом изменении скорости течения под действием периодически меняющихся внешних сил. В этом процессе работа внешних сил затрачивается на деформацию упругих элементов внутри системы с накоплением упругой энергии и

на работу против сил внутреннего трения с диссипацией энергии вязкого трения.

Структурная реологическая модель [3] была ранее использована для описания стационарного сдвигового течения и для интерпретации сдвиговых осцилляций или «сдвиговых колебаний» при постоянной амплитуде деформации. При этом допускалось, что воздействие сдвиговых осцилляций на структуру системы подобно воздействию непрерывного сдвигового течения.

Было получено реологическое уравнение для зависимости сдвиговой вязкости от скорости сдвига при стационарном сдвиговом течении

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_{\dot{\gamma}}^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_{\dot{\gamma}}^{1/2}, \quad (9)$$

а также уравнения для частотных зависимостей динамической вязкости и динамической упругости при малой амплитуде деформации

$$\eta^{1/2} = \frac{g^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}^{1/2}, \quad (10)$$

$$\eta''^{1/2} = \frac{g''^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}''^{1/2}. \quad (11)$$

Физический смысл коэффициентов этих реологических уравнений можно объяснить в рамках структурной реологической модели. Будем использовать аналогичный структурный подход для описания зависимостей $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ при постоянной фиксированной величине ω_0 .

Исходное уравнение для динамической вязкости вводим в виде

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + BN_2. \quad (12)$$

Если агрегаты (или ассоциаты макромолекул) отсутствуют, то динамическая вязкость обеспечивается диссипацией энергии вязкого трения при движении отдельных частиц, т.е. величиной $\eta_{\infty}^{1/2}$.

Вклад агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул) выражен как BN_2 . Здесь B – некоторая постоянная, не зависящая от амплитуды деформации, а N_2 – число агрегированных частиц. Общее число частиц равно N , число индивидуальных частиц равно N_1 . Если агрегаты частиц разрушаются при увеличении амплитуды деформации γ_0 , то динамическая вязкость уменьшается. Кинетическое уравнение формирования-разрушения агрегатов выбирается в виде

$$\frac{dN_2}{dt} = k_2'N - k_0'N - k_1'\gamma_0^{1/2}N_2. \quad (13)$$

Здесь k_2' – константа скорости формирования агрегатов при столкновениях частиц (макромолекул); k' – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, например, в результате теплового движения; k_1' – константа скорости разрушения агрегатов под действием растягивающих гидродинамических сил, которая входит в уравнение в виде скорости разрушения $k_1'\gamma_0^{1/2}N_2$. Отсюда получим уравнение равновесного состояния при условии $dN_2/dt = 0$:

$$\frac{N_2}{N} = \frac{k'}{k_1'\gamma_0^{1/2} + k_0'}. \quad (14)$$

Уравнение для динамической вязкости принимает вид

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + \frac{BNk_2' / k_1'}{\gamma_0^{1/2} + k_0' / k_1'}.$$

Таким образом, получим уравнение вида

$$\eta^{1/2} = \frac{g'}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + \eta_{\infty}^{1/2} \quad (15)$$

со значениями коэффициентов

$$\chi'_A = k_0' / k_1'; \quad g = BNk_2' / k_1'.$$

Используя соотношение $G'' = \eta''\omega$, получим уравнение

$$G''^{1/2} = (\omega\eta'')^{1/2} = \frac{g'\omega^{1/2}}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + \eta_{\infty}^{1/2}\omega^{1/2}.$$

Вводя обозначения коэффициентов

$$G_{\infty}'' = \eta_{\infty}''\omega, \quad g'_A = BN\omega^{1/2}k_2' / k_1',$$

получим уравнение для модуля потерь вида

$$G''^{1/2} = \frac{g'_A}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + G_{\infty}''^{1/2}. \quad (16)$$

Это реологическое уравнение описывает зависимость модуля потерь при изменении амплитуды деформации для системы, где под действием сдвига разрываются контакты между частицами или зацепления между макромолекулами. Легко видеть, что зависимости $G''(\gamma_0)$ или $\eta''(\gamma_0)$ имеют ту же форму, что зависимости сдвиговой вязкости $\eta(\omega)$ или динамической вязкости $\eta'(\omega)$.

Для использования стандартных методов расчета [3], введем величину амплитудного модуля потерь $G_A'' = \gamma_0 G''$. Тогда можно получить

уравнение, сходное по форме с обобщенным уравнением течения:

$$G''_{A^{1/2}} = \gamma_0^{1/2} G''^{1/2} = \frac{g'_A \gamma_0^{1/2}}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + G''_{\infty} \gamma_0^{1/2}. \quad (17)$$

При определенных условиях число контактов между частицами или прочность этих контактов могут увеличиваться под действием сдвига. Этот процесс можно описать, вводя новую константу скорости k'_1 , которая входит в скорость формирования агрегатов $k'_3 \gamma_0^{1/2} N_1$. Новое кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dN_2}{dt} = k'_2 N - k'_0 N_2 - k'_1 \gamma_0^{1/2} N_2 + k'_3 \gamma_0^{1/2} N_1. \quad (18)$$

Уравнение равновесного состояния приобретает вид

$$\frac{N_1}{N} = \frac{k'_1 - k'_2 + k'_1 \gamma_0^{1/2}}{k'_1 \gamma_0^{1/2} + k'_0 + k'_3 \gamma_0^{1/2}}. \quad (19)$$

После подстановки получим

$$\eta'^{1/2} = \eta'_{\infty} + BN - BN \frac{(k'_0 - k'_2) / k'_0 + \gamma_0^{1/2} k'_1 / k'_0}{1 + \gamma_0^{1/2} k'_3 / k'_0 + \gamma_0^{1/2} k'_1 / k'_0}.$$

При условии

$$\gamma_0^{1/2} (k'_3 + k'_1) / k'_0 \gg 1$$

получим выражение

$$\eta'^{1/2} \approx (\eta'_{\infty} + BN \frac{k'_3}{k'_3 + k'_0}) - BN \frac{(k'_0 - k'_2)}{(k'_3 + k'_1) \gamma_0^{1/2}}. \quad (20)$$

Используя выражение $G'' = \eta' \omega$, получим уравнение вида

$$G''^{1/2} \approx g'_{0A} - \frac{\Delta G''_{A0}}{\gamma_0^{1/2}}, \quad (21)$$

где

$$g'_{0A} \approx \omega^{1/2} \eta'_{\infty} + BN \frac{\omega^{1/2} k'_3}{k'_3 + k'_1};$$

$$\Delta G''_{A^{1/2}} = \omega^{1/2} BN \frac{(k'_0 - k'_2)}{(k'_3 + k'_1)}.$$

Умножая на $\gamma_0^{1/2}$, получим удобное для расчета уравнение

$$G''_{A^{1/2}} = \gamma_0^{1/2} G''^{1/2} \approx g'_{0A} \gamma_0^{1/2} - \Delta G''_{A^{1/2}}. \quad (22)$$

Аналогичным образом можно получить уравнения для параметров упругости:

$$G'_{A^{1/2}} = \gamma_0^{1/2} G'^{1/2} = \frac{g'_A \gamma_0^{1/2}}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + G'_{\infty} \gamma_0^{1/2}, \quad (23)$$

$$G'_{A^{1/2}} = \gamma_0^{1/2} G'^{1/2} \approx g'_{0A} \gamma_0^{1/2} - \Delta G'_{A^{1/2}}, \quad (24)$$

$$G'^{1/2} = \frac{g'_A}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + G'_{\infty}, \quad (25)$$

$$G'^{1/2} \approx g'_{0A} - \Delta G'_{A^{1/2}} / \gamma_0^{1/2}. \quad (26)$$

В этих уравнениях в соответствующих коэффициентах следует использовать два штриха (k''_i). Значения B и k_i могут не совпадать между собой для различных вариантов осциллирующего течения. Коэффициенты $\Delta G''_{A^{1/2}}$ или $\Delta G'_{A^{1/2}}$ имеют положительную величину, если $k_0 > k_2$.

Аппроксимация экспериментальных данных

В работе [4] исследовано нелинейное реологическое поведение композиционных материалов на основе полиизобутилена. Композиты состояли из 100 частей полиизобутилена, 50 частей наполнителя (черная угольная сажа N339) и 5 частей парафинового масла. Полученную смесь тщательно размешивали. Материалы имели следующие характеристики:

линейный полиизобутилен L389

$M_w = 389\,000$, $M_w/M_n = 2,5$;

гиперразветвленный полиизобутилен H984_57

$M_w = 984\,000$, $M_w/M_n = 1,3$.

Динамические измерения были выполнены с помощью устройства «конус – плоскость». Зависимость динамических модулей от амплитуды деформации γ_0 для композитов с наполнителем L389-f и H984-f показана на рис. 1, 4, соответствующие экспериментальные данные приведены в табл. 1, 3. Авторы [4] считают, что частицы наполнителя образуют сетку, которая обеспечивает высокие динамические модули при низкой амплитуде деформации сдвига. Выше некоторой критической амплитуды деформация модулей уменьшается в результате разрушения агломератов частиц черной сажи.

Рассмотрим реологическое поведение этих композитных материалов с точки зрения структурного подхода. Экспериментальные данные для расплава композита L389-f представлены в табл. 1 и рис. 1.

Аппроксимацию данных проводили методом нелинейной регрессии и с помощью программы

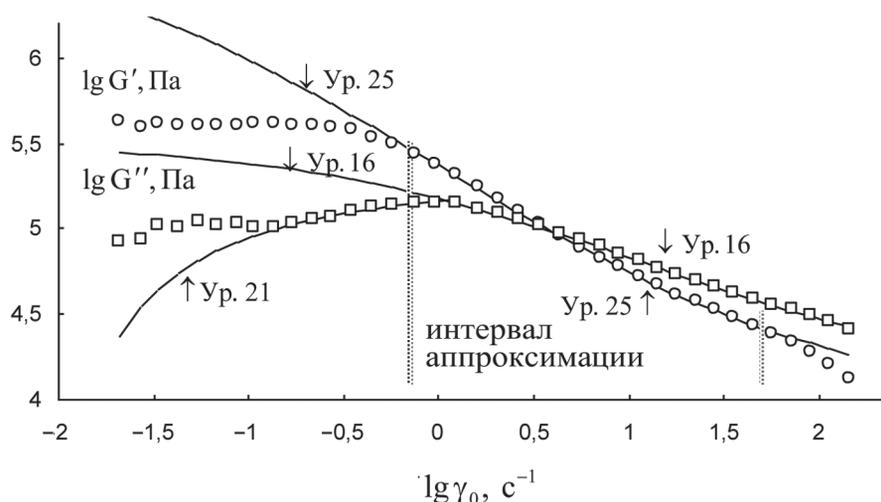


Рис. 1. Зависимость модуля потерь (квадраты) и модуля накопления (кружки) от амплитуды деформации γ_0 (%) при частоте $\omega = 0,63$ рад/с в двойных логарифмических координатах для расплава композита L389-f при температуре 130 °С

Т а б л и ц а 1

Зависимость модуля накопления и модуля потерь для расплава композита L389-f от амплитуды деформации γ_0 (%) при частоте $\omega = 0,63$ рад/с при температуре 130 °С

log g	-1,681	-1,558	-1,469	-1,363	-1,257	-1,159	-1,053	-0,965
log G', Па	5,621	5,588	5,611	5,597	5,602	5,597	5,602	5,611
log G'', Па	4,915	4,934	5,019	5,000	5,038	5,014	5,028	5,009
log g	-0,858	-0,761	-0,655	-0,558	-0,451	-0,345	-0,239	-0,124
log G', Па	5,614	5,607	5,602	5,590	5,573	5,536	5,498	5,441
log G'', Па	5,005	5,028	5,052	5,066	5,100	5,118	5,137	5,147
log g	-0,018	0,097	0,212	0,319	0,425	0,531	0,637	0,743
log G', Па	5,379	5,318	5,242	5,166	5,095	5,024	4,953	4,886
log G'', Па	5,142	5,147	5,109	5,085	5,057	5,014	4,972	4,929
log g	0,850	0,956	1,062	1,159	1,257	1,363	1,451	1,558
log G', Па	4,829	4,773	4,720	4,668	4,611	4,569	4,521	4,474
log G'', Па	4,891	4,848	4,810	4,768	4,724	4,692	4,659	4,626
log g	1,664	1,761	1,858	1,956	2,062	2,168	–	–
log G', Па	4,436	4,384	4,332	4,273	4,209	4,114	–	–
log G'', Па	4,588	4,555	4,526	4,488	4,450	4,403	–	–

в пакете Excel для стандартных функций с определением коэффициента детерминации R^2 . Использовали уравнения (17), (22), (23), а сумму квадратов разностей рассчитывали следующим образом:

$$\text{СКР} = \sum \left\{ (\gamma_0 G'')^{1/2} - (\gamma_0 G''_p)^{1/2} \right\}^2;$$

$$\text{СКР} = \sum \left\{ (\gamma_0 G')^{1/2} - (\gamma_0 G'_p)^{1/2} \right\}^2.$$

Результаты аппроксимации представлены в корневых координатах на рис. 2, 5.

Зависимость $G'(\gamma_0)$ демонстрирует поведение, сходное с поведением реологической кривой $\eta'(\omega)$. Наблюдается «ньютоновское» поведение на интервале малых амплитуд деформации с практически постоянной величиной модуля накопления G' и, соответственно динамической упругости η'' . Скорее всего, такое поведение соответствует постоянной структуре вещества, не зависящей от



Рис. 2. Зависимость амплитудного модуля потерь (квадраты) и амплитудного модуля накопления (кружки) от амплитуды деформации γ_0 (%) при частоте $\omega = 0,63$ рад/с в корневых координатах для расплава композита L389-f при температуре 130 °С

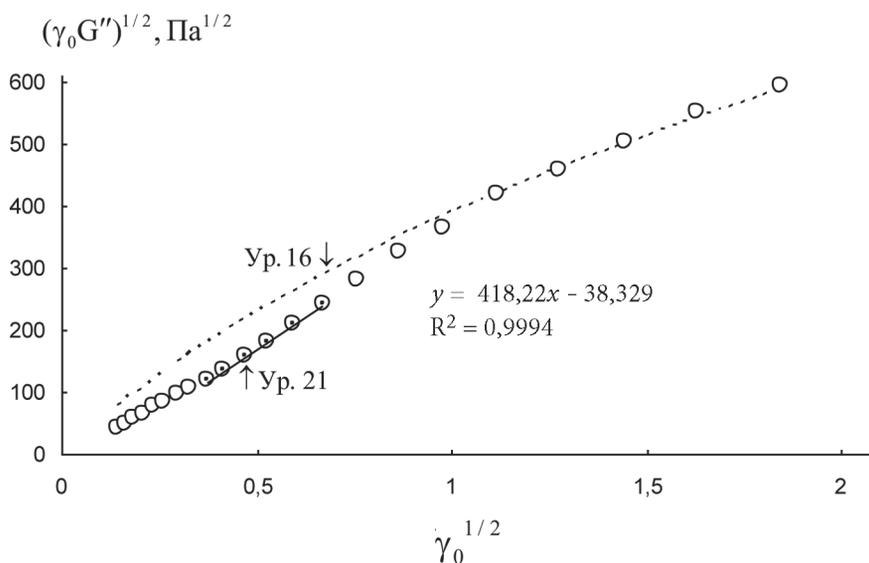


Рис. 3. Зависимость амплитудного модуля потерь от амплитуды деформации γ_0 (%) при частоте $\omega = 0,63$ рад/с для расплава композита L389-f при температуре 130 °С в корневых координатах на интервале низких амплитуд

величины амплитуды деформации. Затем при достаточно больших амплитудах выполняется уравнение (25), что свидетельствует о постепенном закономерном разрушении внутренней структуры композита. При достижении очень больших значений амплитуды начинается аномальное снижение величины $(\gamma_0 G')$ с возможным выходом на «плато». Такое поведение можно назвать «срывом» модуля накопления (рис. 2).

Зависимость $G''(\gamma_0)$ демонстрирует поведение, сходное с поведением реологической кривой $\eta''(\omega)$. В интервале очень малых амплитуд

деформации наблюдается поведение, близкое к «ньютоновскому». Возможно, что на этом интервале структура не изменяется. На следующем участке экспериментальные данные аппроксимируются уравнением (21), что соответствует процессу одновременного формирования и разрушения структуры с увеличением числа контактов между частицами по мере роста амплитуды деформации (рис. 3). При дальнейшем увеличении амплитуды данные описываются уравнением (16), что свидетельствует о разрушении структуры по мере роста

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты реологических уравнений для расплава композита L389-f при температуре 130 °С

Большие амплитуды g	$g'_A, \text{Па}^{1/2}$	$\Delta G'_{\infty}{}^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	χ'_A	$g'_A / \chi'_A, \text{Па}^{1/2}$
	697,88	112,11	1,52	457,87
	$g''_A, \text{Па}^{1/2}$	$\Delta G''_{\infty}{}^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	χ''_A	$g''_A / \chi''_A, \text{Па}^{1/2}$
	466,26	98,26	0,207	2252,7
Малые амплитуды g	$\Delta G''_A{}^{1/2}$	$g'_{A0}, \text{Па}^{1/2}$	$G'_{AN}{}^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	–
	38,33	418,22	630,96	–

Т а б л и ц а 3

Зависимость модуля накопления и модуля потерь для расплава композита H984_57-f от амплитуды деформации γ_0 (%) при частоте $\omega = 0,63$ рад/с при температуре 205 °С

log g	-1,752	-1,611	-1,522	-1,425	-1,327	-1,221	-1,115	-1,027
log G', Па	5,858	5,791	5,820	5,829	5,820	5,825	5,815	5,825
log G'', Па	4,976	4,957	4,972	5,095	4,976	5,024	4,891	4,930
log g	-0,920	-0,823	-0,726	-0,628	-0,522	-0,407	-0,301	-0,177
log G', Па	5,825	5,820	5,820	5,815	5,806	5,773	5,744	5,692
log G'', Па	5,043	4,991	4,962	4,995	5,057	5,114	5,156	5,194
log g	-0,062	0,053	0,177	0,301	0,407	0,522	0,628	0,743
log G', Па	5,630	5,555	5,460	5,365	5,275	5,185	5,083	5,005
log G'', Па	5,218	5,232	5,218	5,185	5,152	5,109	5,066	5,012
log g	0,841	0,956	1,062	1,159	1,257	1,354	1,451	1,558
log G', Па	4,929	4,853	4,777	4,701	4,635	4,578	4,526	4,464
log G'', Па	4,967	4,910	4,863	4,815	4,758	4,716	4,673	4,626
log g	1,664	1,761	1,858	1,965	2,071	2,168	–	–
log G', Па	4,408	4,351	4,294	4,232	4,152	4,057	–	–
log G'', Па	4,588	4,550	4,502	4,455	4,408	4,332	–	–

Коэффициенты реологических уравнений для расплава композита Н984_57-f при температуре 205 °С

Большие амплитуды g	$g'_A, \text{Па}^{1/2}$	$G''_{\infty}{}^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	χ'_A	$g'_A / \chi'_A, \text{Па}^{1/2}$
	926,15	84,49	1,61	573,89
	$g''_A, \text{Па}^{1/2}$	$\Delta G'_{\infty}{}^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	χ''_A	$g''_A / \chi''_A, \text{Па}^{1/2}$
	578,49	74,47	0,0252	22965,7
Малые амплитуды g	$\Delta G''_A{}^{1/2}$	$g'_{A0}, \text{Па}^{1/2}$	$G'_{AN}{}^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	$G''_{AN}{}^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$
	83,55	494,56	812,8	310,6

амплитуды колебаний. Значения коэффициентов реологических уравнений (16), (25) и (21) приведены в табл. 2.

Величина $G'_{AN}{}^{1/2}$ соответствует постоянному значению модуля накопления G'_{AN} на «плато» при низких амплитудах деформации. Коэффициенты уравнений, описывающих разные явления (вязкости и упругости) различны, хотя имеют сходный порядок величины.

Для композита с другой полимерной основой, а именно, Н984_57-f получены сходные результаты аппроксимации, что показано на рис. 4–6. Коэффици-

циенты реологических уравнений представлены в табл. 4.

Величина $G''_{AN}{}^{1/2}$ соответствует постоянно-му значению модуля потерь G''_{AN} на «плато» при самых низких амплитудах деформации. Коэффициенты уравнений в табл. 2, 4 имеют сходный порядок величины.

З а к л ю ч е н и е

Нами предложена новая интерпретация зависимости динамических модулей от амплитуды деформации при фиксированной частоте сдвиговых

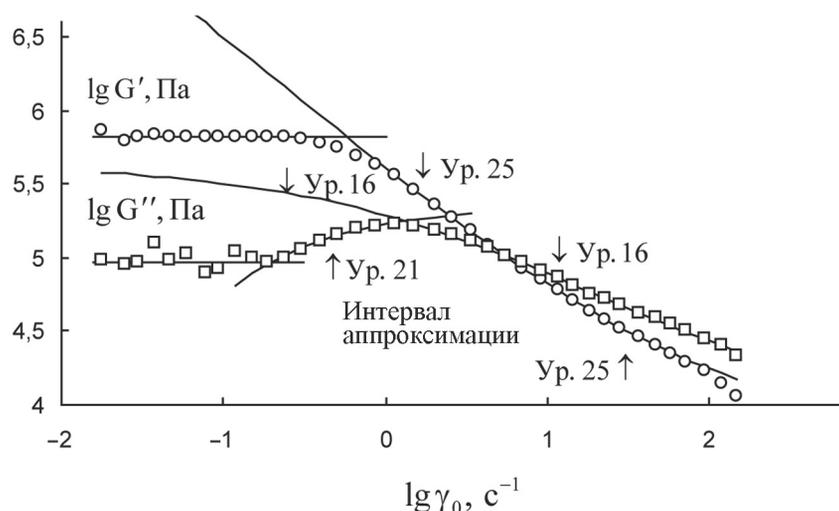


Рис. 4. Зависимость модуля потерь (квадраты) и модуля накопления (кружки) от амплитуды деформации γ_0 (%) при частоте $\omega = 0,63$ рад/с для расплава композита Н984_57-f при температуре 205 °С в двойных логарифмических координатах

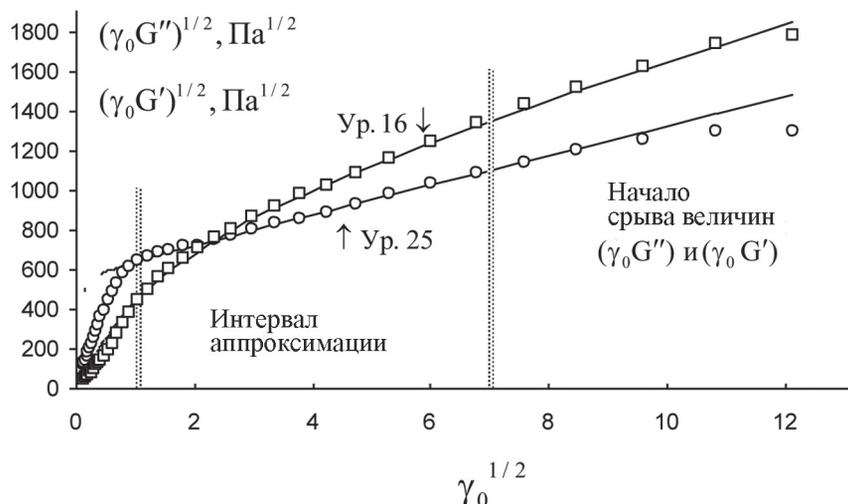


Рис. 5. Зависимость амплитудного модуля потерь (квадраты) и амплитудного модуля накопления (кружки) от амплитуды деформации γ_0 (%) при частоте $\omega = 0,63$ рад/с для расплава композита Н984_57-f при температуре 205 °С в корневых координатах

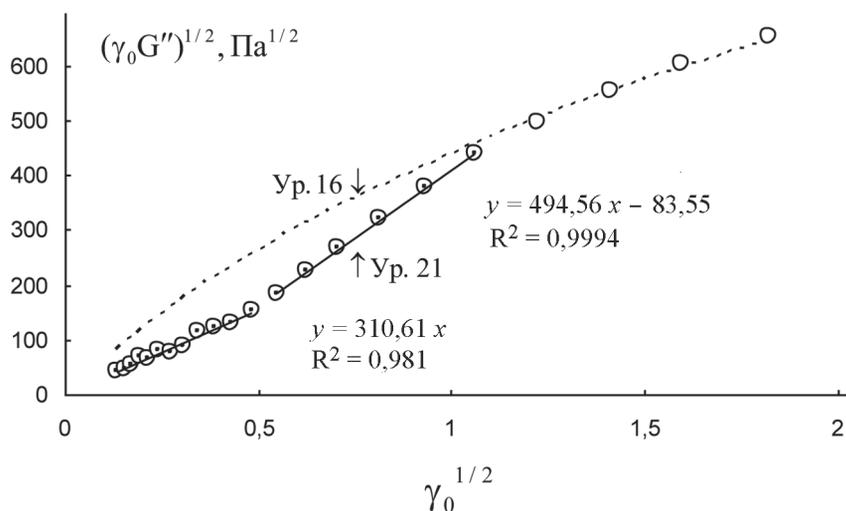


Рис. 6. Зависимость амплитудного модуля потерь от амплитуды деформации γ_0 (%) при частоте $\omega = 0,63$ рад/с для расплава композита Н984_57-f при температуре 205 °С в корневых координатах на интервале низких амплитуд

колебаний. На основе структурной реологической модели получены реологические уравнения отдельно для интервалов малой и большой величины амплитуды. Проверка предложенных уравнений

проведена с помощью аппроксимации реологических кривых для двух полимерных композитных материалов: линейного полиизобутилена L389 и гиперразветвленный полиизобутилен Н984_57.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб., 2007. 560 с.
2. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. под ред. В.Г. Куличихина. М., 2003. 312 с.
3. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М., 2016. 384 с.
4. Robertson C.G., Roland C.M., Puskas J.E. Nonlinear rheology of hyperbranched polyisobutylene // J. Rheol. 2002. Vol. 46. No1. 307–320 (DOI: 10.1122/1.1428318#).
5. [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.)].

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 – доцент Московского государственного областного социально-гуманитарного института, ул. Зелёная, д. 30, 140411 Коломна, Московская область, Россия, 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 04.04.2023;
одобрена после рецензирования 12.04.2023;
принята к публикации 12.05.2023.