

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.182.022:532.135

**СТРУКТУРНОЕ ОПИСАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ В ОБЛАСТИ
ЛИНЕЙНОЙ ВЯЗКОУПРУГОСТИ**

Владимир Николаевич Матвеев¹, Евгений Александрович Кирсанов²

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

² Государственный социально-гуманитарный университет

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

Аннотация. Представлена структурная реологическая модель, включающая кинетические уравнения процессов формирования и разрушения агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул. Форма реологических кривых определяется состоянием структуры вещества и изменением структуры в результате осциллирующего сдвигового течения. Интегральной характеристикой структуры является количество зацеплений или контактирующих частиц-макромолекул в единице объема. Реологические уравнения содержат три (или два) коэффициента (параметра) которые имеют ясный физический смысл, их величина определяется физико-химическим и структурным состоянием системы в процессе течения. Вязкие и упругие свойства полимеров рассматриваются независимо друг от друга. Реологические уравнения модели использованы для интерпретации частотных зависимостей динамических модулей некоторых расплавов и растворов полимеров. Существующая взаимосвязь между коэффициентами реологических уравнений, которые описывают вязкость и упругость, объясняется их общей структурной природой.

Ключевые слова: вязкоупругость, осциллирующее сдвиговое течение, модуль потерь, модуль накопления, динамическая вязкость, динамическая упругость, расплавы и растворы полимеров, структурная реологическая модель, кинетические уравнения формирования и разрушения структуры

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2025-66-5-369-383

Благодарности. Авторы выражают благодарность профессору В.В. Назарову за обсуждение результатов исследования.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, номер ЦИТИС: 121031300084-1.

Для цитирования: Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Структурное описание полимерных систем в области линейной вязкоупругости // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2025. Т. 66. № 5. С. 369–383.

ORIGINAL ARTICLE

STRUCTURAL DESCRIPTION OF POLYMER SYSTEMS IN THE FIELD OF LINEAR VISCOELASTICITY

Vladimir N. Matveenko¹, Eugene A. Kirsanov²¹ Department of Colloidal Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University² Moscow State Regional Socio-Humanitarian Institute**Corresponding author:** Vladimir N. Matveenko, 13121946VNM@gmail.com

Abstract. A structural rheological model is presented, including kinetic equations of the processes of formation and destruction of aggregates of particles or associates of macromolecules. The shape of rheological curves is determined by the state of the structure of matter and the change in structure as a result of oscillating shear flow. An integral characteristic of the structure is the number of meshes or contacting particles-macromolecules per unit volume. Rheological equations contain three (or two) coefficients (parameters) that have a clear physical meaning, their value is determined by the physico-chemical and structural state of the system during the flow. The viscous and elastic properties of polymers are considered independently of each other. The rheological equations of the model are used to interpret the frequency dependences of the dynamic modules of some melts and polymer solutions. The existing relationship between the coefficients of rheological equations that describe viscosity and elasticity is explained by their common structural nature.

Keywords: viscoelasticity, oscillating shear flow, loss modulus, storage modulus, dynamic viscosity, dynamic elasticity, melts and polymer solutions, structural rheological model, kinetic equations of structure formation and destruction

Acknowledgements. The authors would like to thank Professor V.V. Nazarov for discussing the results of the study.

Financial Support. Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, номер ЦИ-ТИС: 121031300084-1.

For citation: Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Structural Description of Polymer Systems in The Field of Linear Viscoelasticity // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2025. T. 66. № 5. S. 369–383.

Расплавы и растворы полимеров можно считать структурированными системами или структурированными жидкостями [1, 2], поскольку существуют зацепления между макромолекулами, способствующие образованию групп или ассоциатов макромолекул. Ассоциаты макромолекул имеют некоторое сходство с агрегатами частиц в суспензиях. Разрыв контактов между частицами можно сопоставить с разрывом зацеплений между соседними макромолекулами. Предполагается, что при стационарном (устойчивом) течении по мере увеличения скорости сдвига $\dot{\gamma}$ число зацеплений уменьшается, а макромолекулы ориентируются в направлении течения. Эти два процесса приводят к постепенному уменьшению сдвиговой вязкости $\eta = \tau / \dot{\gamma}$, которое называют

сдвиговым разжижением. Такое объяснение позволяет связать сдвиговую вязкость с состоянием структуры полимерной системы. Для аппроксимации кривых вязкости и кривых течения используют [3] полуэмпирические степенные уравнения (например, Кросса, Карро, Карро–Яшида). Как растворы, так и расплавы полимеров проявляют упругие свойства, поскольку деформация макромолекул (или их ассоциатов) приводит к увеличению упругой энергии, наличие которой определяется, например, значением первой разности нормальных напряжений. Таким образом, вязкоупругие свойства полимерных систем при стационарном сдвиговом течении можно описывать как результат структурных изменений вещества.

Вязкоупругие свойства [2] при осциллирующем сдвиговом течении измеряют следующим способом. При динамических испытаниях на ротационном вискозиметре ротор, верхняя плита или конус больше не вращаются с постоянной скоростью в одном направлении, а попеременно отклоняются по синусоидальной временной функции на угол φ вправо и влево. Сдвиговые осцилляции (или сдвиговые колебания) рассматриваются как сдвиговая деформация (и сдвиговое течение), периодически изменяющаяся со временем по величине и направлению.

Феноменологическое описание вязкости и упругости выглядит следующим образом [2]. Деформация сдвига изменяется по заданному синусоидальному закону $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, тогда скорость сдвига равна $\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos \omega t$. Измеряемое напряжение сдвига τ изменяется по синусоидальному закону, но со смещением на угол δ :

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

В процессе динамических измерений 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 следующем виде:

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

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

Вводятся специальные коэффициенты, названные модулем накопления G' (модулем упругости) и модулем потерь G'' (модулем вязкости), 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 дополнительных коэффициента: динамическую вязкость η' (вязкая компонента) и динамическую упругость η'' (упругая компонента или запасенная, мнимая вязкость), которые связаны с вязкостью и упругостью вещества:

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

Тогда выражение для напряжения сдвига приобретает вид:

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

Для того, чтобы сопоставить сдвиговые осцилляции со случаями простого сдвигового течения и простого упругого сдвига, представим напряжение τ в следующем 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.

Коэффициенты вышеприведенных уравнений G' и G'' , η' и η'' могут зависеть от циклической частоты ω и от амплитуды сдвиговых колебаний γ_0 . Уравнения, связывающие эти коэффициенты с характеристиками вещества, могут быть получены только из определенной реологической модели.

Использовать при расчете простые тригонометрические соотношения можно 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 (метод SAOS) или реологические кривые $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ при постоянной величине ω_0 (метод LAOS).

При малой величине ω_0 значения динамических модулей $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ слабо изменяются на интервале низких амплитуд. Совершенно аналогично изменяются значения динамической вязкости $\eta'(\gamma_0)$ и динамической упругости $\eta''(\gamma_0)$. При дальнейшем увеличении амплитуды значения $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ быстро уменьшаются с ростом (γ_0) , причем появляются искажения синусоиды. Предполагается, что в области «плато» структура вещества не изменяется при увеличении амплитуды деформации γ_0 , а снижение динамических модулей при больших амплитудах γ_0 объясняют разрушением структуры вещества, которое сходно со сдвиговым разжижением [2]. Обычно измерения с разверткой по амплитуде проводят для определения области линейной вязкоупругости, где величина модулей не зависит от амплитуды.

Частотные зависимости динамических модулей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ измеряют при постоянной и малой величине амплитуды γ_0 , при этом выбирают значение γ_0 , находящееся на «плато» амплитудной зависимости модулей. Предполагается, что частотные измерения модулей в области линейной вязкоупругости не влияют на состояние структуры системы [2]. Принято считать, что внутренняя структура вещества сохраняется, хотя динамическая вязкость $\eta'(\gamma_0)$ и динамическая упругость $\eta''(\gamma_0)$ существенно уменьшаются с ростом частоты, особенно на интервале высоких частот.

Динамические измерения основаны на «сдвиговых колебаниях» вещества под действием периодических внешних сил, которые вызывают периодическую сдвиговую деформацию. Поэтому возникает естественное стремление использовать механические модели пружины и демпфера для интерпретации реологических данных. Хорошо известно [2, 3], что теоретической базой для описания реологических кривых в условиях линейной вязкоупругости являются реологические модели Максвелла, Кельвина–Фойхта и их различные варианты. Первоначальные механические модели представляют собой сочетания пружины (элемента Гука, имитирующего упругость) и демпфера (элемента Ньютона, имитирующего вязкость).

Рейнер [4] сообщает, что в теории заменяют систему с неизвестной структурой механической моделью, предполагая, что она должна вести себя аналогично реальной структуре. Модель состоит из элементов, которые, конечно, не содержатся в реальном веществе, а именно, из

пружины, поршней, блоков и т.п. Подход, разработанный Максвеллом еще в XIX в., предлагает моделировать поведение реальной вязкоупругой жидкости механической системой пружины и демпферов (элементов Гука и Ньютона), в которой напряжения и деформации рассчитываются по определенным правилам.

Предполагается, что часть работы внешних сил затрачивается на увеличение упругой энергии (моделью идеальной упругой системы является пружина), а часть – рассеивается в результате вязкого трения (моделью идеальной вязкой системы является демпфер). Модель жидкости Максвелла представляет собой последовательное соединение пружины и демпфера. Модель Кельвина–Фойхта описывает параллельное соединение пружины и демпфера. Математическое описание моделей приводит к дифференциальным уравнениям, решение которых позволяет получить реологические уравнения.

В модели Кельвина–Фойхта общая деформация одинакова для упругого и вязкого элемента ($\gamma = \gamma'' = \gamma'$), общее приложенное напряжение τ равно сумме напряжений на пружине τ'' и на демпфере τ' . Отсюда следует выражение

$$\tau = \tau'' + \tau' = G\gamma + \eta\dot{\gamma},$$

которое совпадает по форме с феноменологическим уравнением для сдвиговых колебаний:

$$\tau = G'\gamma_0 \sin \omega t + \eta'\gamma_0 \omega \cos \omega t.$$

В такой простой модели коэффициенты имеют постоянную величину, что не согласуется с экспериментальными данными.

Двухэлементная модель Максвелла основана на двух допущениях: полный сдвиг равен $\gamma = \gamma'' + \gamma'$, напряжения на элементах равны между собой $\tau = \tau'' = \tau'$. Дифференциальное уравнение имеет вид $\dot{\gamma} = \dot{\tau}/G + \tau/\eta$. Подставляя величины $\gamma(\omega)$, $\dot{\gamma}(\omega)$, $\tau(\omega)$, можно получить следующие уравнения:

$$G' = \frac{G(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2},$$

$$G'' = \frac{G\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2},$$

где $\lambda = \eta/G$.

Вышеприведенные уравнения представляют собой модель Максвелла с одним значением времени релаксации $\lambda = \eta/G$, но они не всегда подходят для аппроксимации экспериментальных данных, особенно на интервале высоких

частот. Поэтому обычно используют расширенную модель Максвелла:

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega \lambda_i)^2}{1 + (\omega \lambda_i)^2}, \\ G''(\omega) &= \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega \lambda_i)}{1 + (\omega \lambda_i)^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Значительное увеличение числа подгоночных коэффициентов G_i и λ_i позволяет аппроксимировать кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ на всем интервале частот с помощью дискретного релаксационного спектра (G_i, λ_i).

Нужно отметить, что зависимость $G''(\omega)$ невозможно экстраполировать на более высокие частоты, поскольку при $\omega \rightarrow \infty$ величина $\eta' \rightarrow 0$. Чтобы этого избежать, вводят модифицированную форму модели Максвелла [5] в виде:

$$G''(\omega) = \frac{G\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} + \eta'_\infty \omega, \quad (10, а)$$

$$\eta'(\omega) = \frac{G\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} + \eta'_\infty. \quad (10, б)$$

Отметим, что уравнение (10) по форме совпадает с уравнением Кросса:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha \dot{\gamma}^n} + \eta_\infty. \quad (11)$$

Достаточно ввести в уравнение (10) подгоночный показатель степени n вместо показателя степени 2, чтобы получить реологическое уравнение, пригодное для аппроксимации кривых $G''(\omega)$ и $\eta'(\omega)$. Возможно, такой подход не использовали потому, что модель Кросса основана на процессах формирования и разрушения структуры, что априорно не допускалось для динамических измерений. Вероятно, по тем же причинам не использовались другие уравнения, включающие степенные законы.

Описание процессов, происходящих в полимере при осциллирующем течении, сводится к интерпретации релаксационного спектра и сопоставлению характерных деталей реологических кривых с предполагаемой структурой полимера [2, 3]. Предполагается, что характерные особенности кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ связаны с реакцией системы на внешнюю периодическую деформацию, но сама структура вещества остается неизменной на всем интервале частот.

Структурная реологическая модель, представленная нами, позволяет описать функциональные зависимости $G''(\omega)$ и $\eta'(\omega)$, не привлекая концепцию релаксационного спектра и не используя показатели степени как подгоночные коэффициенты. Характер реологических кривых определяется изменением структуры полимерной системы при изменении частоты сдвиговых колебаний.

В первом разделе статьи приведены основные положения и уравнения структурной модели для частотной зависимости динамических модулей. Во второй части работы приведены примеры аппроксимации и объяснения некоторых реологических кривых уравнениями структурной модели. В третьей части статьи проводится сравнение упругих характеристик полимерных систем, полученных из варианта модели для низких частот и из варианта модели для средних частот сдвиговых колебаний.

Структурная реологическая модель осциллирующего течения

Структурная реологическая модель предполагает, что периодически изменяющаяся скорость сдвига изменяет структуру системы аналогично постоянной скорости сдвига при стационарном течении. Эффективная скорость сдвига при сдвиговых осцилляциях может быть уподоблена скорости сдвига при сдвиговом течении одного направления. Сдвиговые осцилляции рассматриваются как сдвиговое течение, периодически изменяющееся со временем по величине и направлению.

Первоначально структурная реологическая модель [6] рассматривала только стационарное сдвиговое течение структурированных жидкостей. Согласно Барнесу [1], к таким системам можно отнести суспензии, эмульсии, мицеллярные системы, растворы и расплавы полимеров. Структурная реологическая модель была получена в результате расширения и объединения моделей Кэссона [7] и Кросса [8]. В последующем модель была распространена на осциллирующее сдвиговое течение (сдвиговые колебания) и включила в себя упругие свойства некоторых структурированных жидкостей [9, 10]. Все коэффициенты (параметры) реологических уравнений определяются из экспериментальных данных методом нелинейной регрессии, т.е. являются подгоночными коэффициентами. Поэтому их физическое содержание должно подтверждаться сравнением с выводами структурной реологической модели.

Исследуемая картина течения представляет собой сдвиговое течение с постоянным градиентом скорости во всех точках пространства между движущейся и неподвижной пластиной (при линейном профиле скорости и в отсутствие эффекта проскальзывания у стенки). Состояние течения предполагается равновесным, т.е. измеряемые реологические величины достигли устойчивого значения и далее не зависят от времени.

В процессе течения при постоянной амплитуде скорости сдвига ($\gamma_0\omega$) происходит непрерывное разрушение и восстановление агрегатов частиц, так что в дисперсной системе одновременно присутствуют агрегаты и отдельные частицы как единицы течения. Среднее число агрегированных частиц при этом остается постоянным. При увеличении скорости течения гидродинамические силы (сходные по происхождению с силами Стокса) приводят либо к разрушению агрегатов (число агрегированных частиц уменьшается), либо способствуют формированию агрегатов (число агрегированных частиц увеличивается). Первое обстоятельство приводит к явлению сдвигового разжижения, второе – к явлению сдвигового затвердевания. Одновременно в дисперсной системе происходит спонтанный процесс формирования агрегатов частиц при их случайных столкновениях и противоположный спонтанный процесс разрушения агрегатов за счет теплового движения.

Существование зацеплений между макромолекулами в концентрированных растворах и в расплавах полимеров давно известно. Вполне можно допустить, что наличие зацеплений приводит к совместному движению связанных макромолекул в течение некоторого времени до разрыва зацеплений.

Агрегаты и индивидуальные частицы рассматриваются нами как движущиеся элементы структуры. Если в единице объема содержится N частиц, то число агрегированных частиц обозначим как N_2 , а число индивидуальных частиц как N_1 .

Введем уравнение для динамической вязкости в виде:

$$\eta'^{1/2} = \eta_\infty'^{1/2} + B'N_2, \quad (12)$$

где N – полное число частиц в единице объема, N_2 – число агрегированных частиц. Кинетическое уравнение будет включать константу скорости формирования агрегатов

(k'_2), константу скорости спонтанного разрушения агрегатов (k'_0) и константу скорости разрушения агрегата k'_1 под действием растягивающих гидродинамических сил. Скорость разрушения агрегатов под действием сдвига равна ($k'_1\omega^{1/2}N_2$). Таким образом, скорость агрегации частиц (макромолекул) описывается уравнением

$$\frac{dN_2}{dt} = k'_2N - (k'_0 + k'_1\omega^{1/2})N_2. \quad (13)$$

В условиях равновесного течения общее число агрегированных частиц при постоянной скорости сдвига остается неизменным, отсюда $dN_2/dt = 0$, тогда

$$\frac{N_2}{N} = \frac{k'_2}{k'_1\omega^{1/2} + k'_0}. \quad (14)$$

В предельных случаях

$$\begin{aligned} \omega \rightarrow 0, N_2 &\rightarrow N_2(0), \quad \frac{N_2(0)}{N} = \frac{k'_2}{k'_0}, \\ \omega \rightarrow \infty, N_2 &\rightarrow 0. \end{aligned}$$

Отсюда можно получить уравнение

$$\frac{\eta'^{1/2} - \eta_\infty'^{1/2}}{\eta'^{1/2}(0) - \eta_\infty'^{1/2}} = \frac{N_2}{N_2(0)}.$$

Подставляя значения N_2 и $N_2(0)$, получим выражения

$$\frac{\eta'^{1/2} - \eta_\infty'^{1/2}}{\eta'^{1/2}(0) - \eta_\infty'^{1/2}} = \frac{1}{(k'_1/k'_0)\omega^{1/2} + 1}, \quad (15, a)$$

$$\eta'^{1/2} = \frac{B'Nk'_2/k'_1}{\omega^{1/2} + k'_0/k'_1} + \eta_\infty'^{1/2}. \quad (15, б)$$

Вводя $\chi' = k'_0/k'_1$ и $g' = B'Nk'_2/k'_1$, получим уравнения для динамической вязкости и модуля потерь в виде:

$$\eta'^{1/2} = \frac{g'}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_\infty'^{1/2}, \quad (16, a)$$

$$G''^{1/2} = \frac{g'\omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_\infty'^{1/2}\omega^{1/2}. \quad (16, б)$$

Здесь коэффициент агрегации g' показывает степень прочности контактов между частицами или зацеплений между макромолекулами для всех агрегатов (ассоциатов макромолекул). Коэффициент компактности χ' пропорционален

вероятности спонтанного разрыва контакта или зацепления и указывает на тенденцию образования рыхлых агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул. Коэффициент предельной вязкости $\eta_{\infty}'^{1/2}$ описывает вязкость, возникающую за счет обтекания отдельных (индивидуальных) частиц или макромолекул при движении единиц течения в окружающей среде.

Если при столкновениях частиц (макромолекул) под действием сжимающих гидродинамических сил могут возникать новые контакты (зацепления), формирующие агрегаты (ассоциаты), то следует ввести константу скорости k'_3 . Скорость формирования таких агрегатов из отдельных частиц равна $k'_3 \omega^{1/2} N_1$.

Кинетическое уравнение запишем в новом виде

$$\frac{dN_2}{dt} = k'_2 N - k'_0 N_2 - k'_1 \omega^{1/2} N_2 + k'_3 \omega^{1/2} N_1. \quad (17)$$

В условиях равновесия скорость агрегирования частиц (формирования ассоциатов макромолекул) равна $dN_2/dt = 0$, откуда получим уравнение равновесного состояния

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

Используем уравнение для динамической вязкости в виде

$$\eta'^{1/2} = \eta_{\infty}'^{1/2} + B'N_2 = \eta_{\infty}'^{1/2} + B'N - B'N_1. \quad (19)$$

После подстановки N_1 из (18) получим

$$\eta'^{1/2} = \eta_{\infty}'^{1/2} + B'N - B'N \frac{k'_0 - k'_2 + k'_1 \omega^{1/2}}{k'_0 + k'_3 \omega^{1/2} + k'_1 \omega^{1/2}}. \quad (20)$$

При условии $\omega^{1/2}(k'_3 + k'_1)/k'_0 \gg 1$ получим уравнение вида

$$\eta'^{1/2} \approx (\eta_{\infty}'^{1/2} + B'N \frac{k'_3}{k'_3 + k'_1}) - B'N \frac{(k'_0 - k'_2)}{(k'_3 + k'_1) \omega^{1/2}}. \quad (21)$$

Это уравнение справедливо при частотах

$$\omega \gg (\frac{k'_0}{k'_3 + k'_1})^2.$$

Уравнение (21) можно представить в виде

$$\eta'^{1/2} \approx g'_0 - \Delta G''^{1/2} / \omega^{1/2}, \quad (22, a)$$

$$G'^{1/2} \approx g'_0 \omega^{1/2} - \Delta G''^{1/2}, \quad \text{где} \quad (22, б)$$

$$g'_0 = \eta_{\infty}'^{1/2} + B'Nk'_3 / (k'_3 + k'_1),$$

$$\Delta G''^{1/2} = B'N(k'_0 - k'_2) / (k'_3 + k'_1).$$

Коэффициент $\Delta G''^{1/2}$ является положительным, если $k'_0 > k'_2$, и отрицательным, если $k'_0 < k'_2$. Если $k'_0 \approx k'_2$, то поведение вещества можно отнести к ньютоновскому. Кроме того, величина $\Delta G''^{1/2}$ может быть равна величине g'_0 или быть меньше ее.

Аналогичным образом можно получить выражения для динамической упругости η'' и для модуля накопления $G'(\omega)$ в виде:

$$\eta''^{1/2} = \frac{g''}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}''^{1/2}, \quad (23, a)$$

$$G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}''^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (23, б)$$

Первое слагаемое представляет собой структурную часть модуля накопления (или динамической упругости), обусловленную упругостью ассоциатов макромолекул; второе слагаемое описывает часть модуля накопления (или динамической упругости), связанную с упругостью отдельных макромолекул. Значения коэффициентов равны $\chi'' = k''_0/k'_1$, $g'' = B''Nk''_2/k'_1$.

Если при столкновениях частиц (макромолекул) могут возникать новые упругие контакты (зацепления), формирующие упругие агрегаты (ассоциаты), то можно получить уравнения

$$\eta''^{1/2} = g''_0 - \Delta G'^{1/2} / \omega^{1/2}, \quad (24, a)$$

$$G'^{1/2} = g''_0 \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}, \quad (24, б)$$

с коэффициентами

$$g''_0 = \eta_{\infty}''^{1/2} + B''Nk''_3 / (k''_3 + k'_1),$$

$$\Delta G'^{1/2} = B''N(k''_0 - k''_2) / (k''_3 + k'_1).$$

Коэффициент $\Delta G'^{1/2}$ является положительным, если $k''_0 > k''_2$, и отрицательным, если $k''_0 < k''_2$. Кроме того, величина $\Delta G'^{1/2}$ может быть равна величине g''_0 или быть меньше ее.

В общем случае в структурированных жидкостях наблюдается сложное реологическое поведение, где можно выделить отдельные интервалы частот с различным состоянием течения: районы низких, средних и высоких частот. Кроме того, возможно аномальное поведение при очень низкой частоте, которое не объясняется в рамках структурной модели. Таким образом, для описания реологических кривых необходимо разделить весь диапазон частот сдвиговых колебаний на отдельные участки с последующей аппроксимацией реологическими уравнениями.

Аппроксимация реологических кривых полимерных систем

В качестве примера рассмотрим реологическое поведение расплава металлоценового полиэтилена HDB5 с длинной разветвленной цепью ($M_w = 79\,000$ г/моль; $M_w / M_n = 2,42$). Экспериментальные результаты работы [11] представлены на рис. 1 в традиционных двойных логарифмических координатах. Коэффициенты (или параметры) реологических уравнений рассчитываются методом нелинейной регрессии в пакете Excel при аппроксимации экспериментальных данных на выбранных интервалах измерений.

На рис. 1 показаны три интервала на оси циклической частоты. Аппроксимация с помощью уравнений (16) и (23) проводилась на интервале средних частот (сплошные линии). Аппроксимация экспериментальных данных осуществляется с помощью процессора Excel,

сумма квадратов разностей СКР определяется выражением

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

Для первоначальной оценки характера кривых на графике пунктирными прямыми представлены линейная и квадратичная зависимости динамических модулей от частоты. При изучении графика создается впечатление, что при дальнейшем уменьшении частоты могут появиться степенные зависимости $G'' = g_1 \omega$ и $G' = g_2 \omega^2$, которые присутствуют в теориях линейной вязкоупругости [1–3].

На рис. 2 показаны результаты аппроксимации в корневых координатах на полном интервале измерений и начало «срыва» на участке высоких частот. Явление «срыва» значений $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ сходно со срывом напряжения сдвига при стационарном течении. Масштаб графика на рис. 2 не позволяет увидеть характер возможной аппроксимации экспериментальных данных на участке низкой частоты. Поэтому кривые при низких частотах показаны отдельно на рис. 3 в корневых координатах.

На графике (рис. 3) пунктирными линиями показаны кривые $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$, рассчитанные по данным из интервала средних частот. Модуль потерь $G''(\omega)$ при низких частотах хорошо описывается тем же уравнением (16), но с другими значениями коэффициентов. Модуль накопления $G'(\omega)$ на достаточно большом участке хорошо описывается уравнением (24).

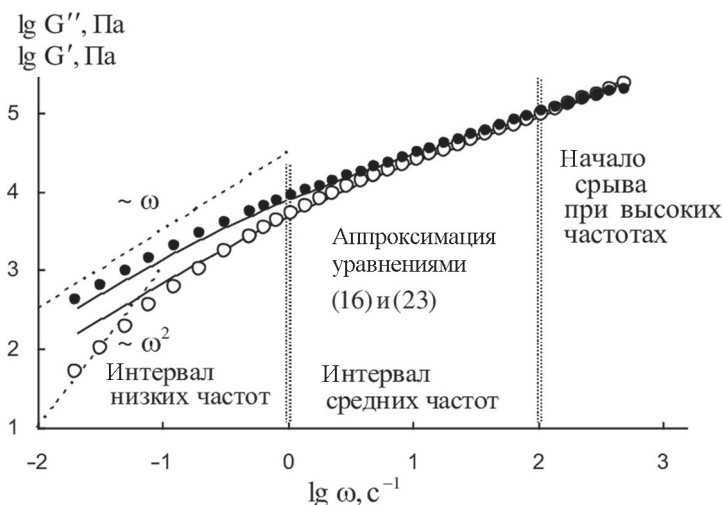


Рис. 1. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты в логарифмических координатах для расплава полиэтилена HDB5 при 190 °С (экспериментальные данные из работы [11])

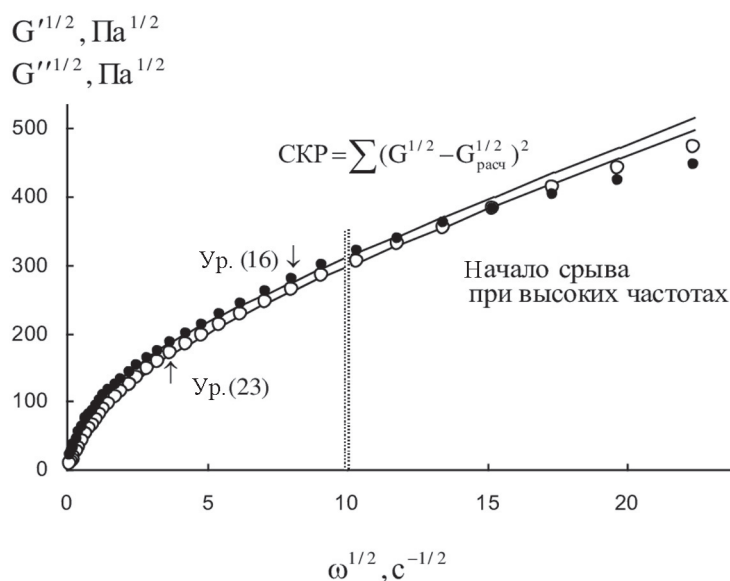


Рис. 2. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты в корневых координатах для расплава полиэтилена HDB5 при 190 °С

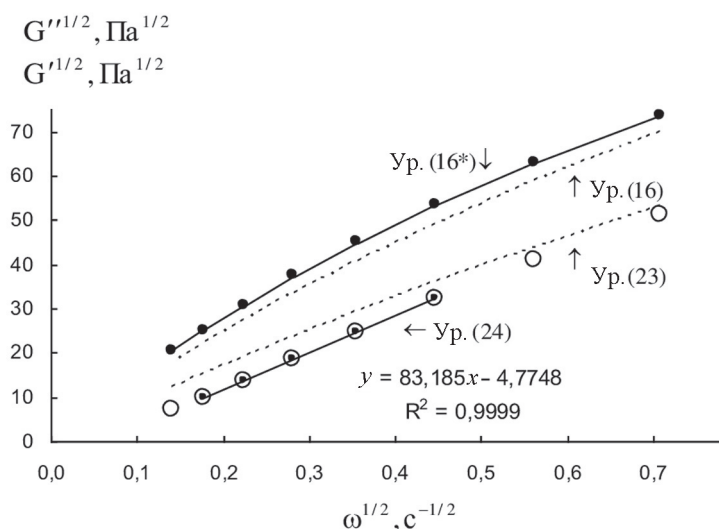


Рис. 3. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) для расплава полиэтилена HDB5 при 190 °С в корневых координатах на интервале низких частот

Для интервала средних частот получены следующие коэффициенты (система СИ):

$$g' = 180; \eta_{\infty}'^{1/2} = 15,5; \chi' = 1,44;$$

$$g'' = 188; \eta_{\infty}''^{1/2} = 14,7; \chi'' = 2,37.$$

Для интервала низких частот получены следующие коэффициенты (система СИ):

$$g' = 157,3; \eta_{\infty}'^{1/2} = 15; \chi' = 1,05;$$

$$g''_0 = 83,19; \Delta G''^{1/2} = 4,775.$$

На рис. 4 показаны реологические кривые для динамической вязкости η' и динамической

упругости η'' . Кривая динамической вязкости $\eta'(\omega)$ имеет вид, сходный с типичной кривой сдвиговой вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ расплава полимера. Кривая динамической упругости $\eta''(\omega)$ разделяется на две части, которые описываются различными реологическими уравнениями. Пунктирной линией показана экстраполяция по уравнению (24) из левой части графика в правую часть. В районе максимума эту линию пересекает сплошная линия, полученная экстраполяцией по уравнению (23) из правой части графика

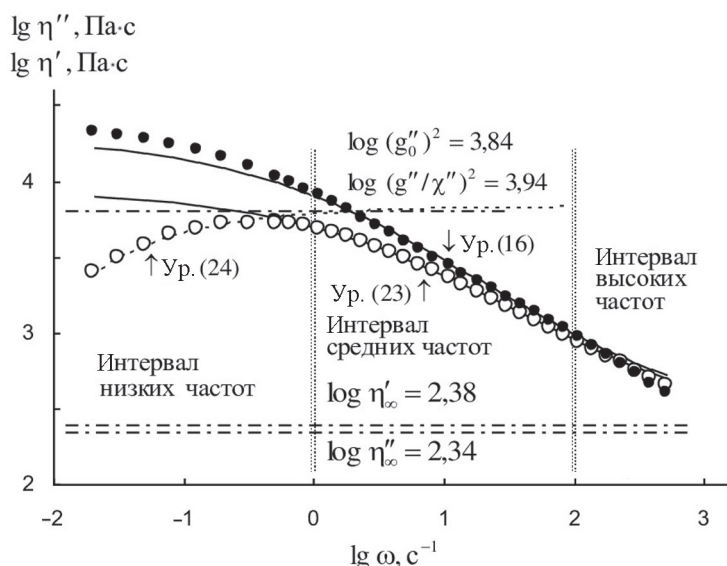


Рис. 4. Зависимость динамической упругости (кружки) и динамической вязкости (точки) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах для расплава полиэтилена HDB5 при 190 °С

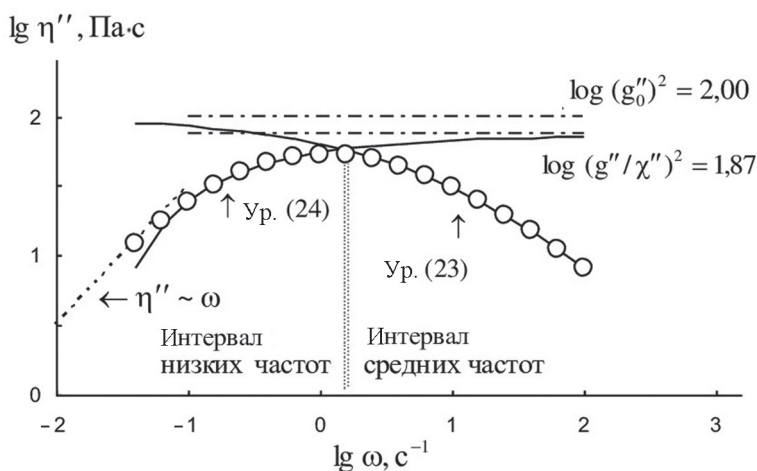


Рис. 5. Зависимость динамической упругости (кружки) от циклической частоты в логарифмических координатах для полимерного раствора SRM 2490 при 10 °С (экспериментальные данные из работы [12])

в левую часть. Верхняя штрихпунктирная линия показывает значение предельной структурной упругости g'' / χ'' , представленной в уравнении (23). Две нижние штрихпунктирные линии показывают предельные значения динамической вязкости и динамической упругости в пределе бесконечной частоты.

Предложенные реологические уравнения и соответствующие варианты структурной модели справедливы также для растворов полимеров. В качестве примера приведем реологические данные для полимерного раствора

с массовой долей 0,114 полиизобутилена в органическом растворителе 2,6,10,14-тетраметилпентадекан. Стандартный полимерный раствор маркируется как SRM 2490. Полиизобутилен имеет значения молекулярной массы $M_w = 1\,000\,000$ и $M_n = 600\,000$. Таблицы экспериментальных данных, приведенные в [12], были использованы нами для проверки выводов структурной реологической модели в работе [13]. На рис. 5 приведены экспериментальные данные, полученные с помощью таблицы из работы [12].

Зависимость значений модуля накопления от циклической частоты для полимерного раствора SRM 2490 при 10 °C

$\omega, \text{с}^{-1}$	$G', \text{Па}$	$\omega, \text{с}^{-1}$	$G', \text{Па}$	$\omega, \text{с}^{-1}$	$G', \text{Па}$
0,03981	0,486	0,631	32,329	10	313,204
0,0631	1,099	1	53,217	15,85	398,816
0,1	2,438	1,585	83,154	25,12	493,868
0,1585	5,076	2,512	123,313	39,81	596,352
0,2512	10,023	3,981	174,767	63,1	704,45
0,3981	18,531	6,31	238,2	100	816,167

Упругие свойства раствора полимера (рис. 5) сходны с упругими свойствами расплава, изображенного на рис. 4. Кривая динамической упругости разделяется на две части, которые описываются различными реологическими уравнениями. Пунктирной линией показана возможная степенная зависимость при очень низких частотах. В районе максимума экспериментальной зависимости $\eta''(\omega)$ на этом графике пересекаются две кривые, рассчитанные по уравнениям двух вариантов структурной модели. Возникновение максимума можно интерпретировать как результат перехода от ситуации, когда число агрегатов (или зацеплений) увеличивается с увеличением частоты сдвиговых колебаний, к ситуации, когда число агрегатов (или зацеплений) быстро уменьшается с ростом частоты. Разумеется, речь идет о зацеплениях макромолекул или ассоциатах макромолекул, которые обеспечивают имен-

но упругую деформацию, выраженную через модуль накопления G' . Вязкая составляющая $\eta'(\omega)$ описывается для данного раствора [13] с помощью модели, где увеличение частоты приводит только к разрыву зацеплений и уменьшению количества агрегированных частиц (согласно уравнению 16).

Упругие характеристики, полученные из варианта модели для низких частот и из варианта модели для средних частот

Справедливость реологической модели не может определяться только точностью аппроксимации данных или величиной интервала аппроксимации. Реологические уравнения должны быть получены из некоторой микрореологической модели, а их коэффициенты должны иметь ясный физический смысл. Коэффициенты, относящиеся к вязким свойствам и к упругим свойствам, должны быть связаны между собой и закономерно

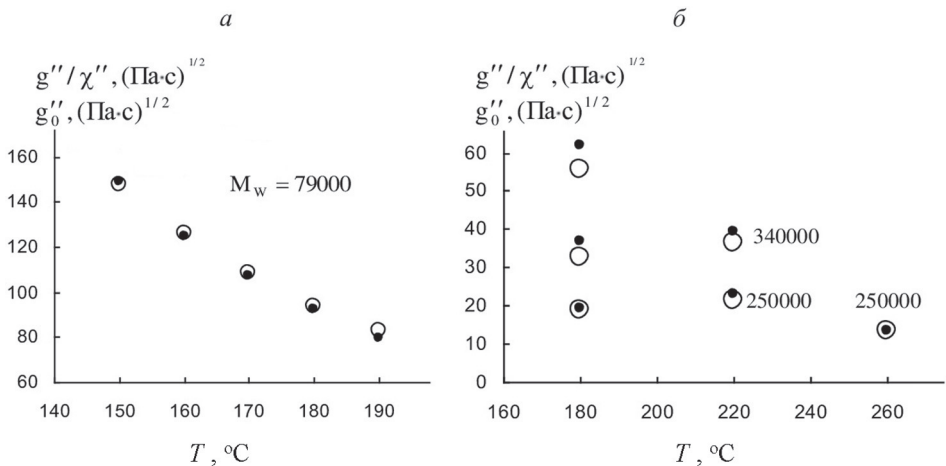


Рис. 6. Зависимость коэффициента максимальной упругости g''_0 (кружки) и предельной структурной упругости g''/χ'' (точки) от температуры $T, ^\circ\text{C}$: а – для расплава полиэтилена HDB5 [14]; б – для расплава полипропилена [15]

изменяться при изменении состояния расплава или раствора полимера. Значения рассчитанных коэффициентов для различных расплавов и растворов полимеров приведены нами ранее в работах [13–18].

Рассмотрим изменения «упругих» коэффициентов при изменении температуры, молекулярной массы полимера и концентрации полимера в растворе. Сравним изменение коэффициента максимальной упругости g''_0 (из уравнения 24) и предельной структурной упругости g''/χ'' (из уравнения 23) с изменением температуры для двух полимерных расплавов (рис. 6). Коэффициент g''_0 уменьшается с ростом температуры, величина коэффициента $\Delta G^{1/2}$ при этом в большинстве случаев увеличивается. Коэффициент g''_0 показывает максимальное значение динамической упругости при предельно высоких частотах колебаний, которое возможно в результате увеличения числа упругих зацеплений (уравнение 24). В то же время коэффициент g''/χ'' , полученный из уравнения (23), соответствует максимальной величине структурной динамической упругости при предельно низких частотах колебаний. В целом максимальные значения динамической упругости η'' соответствуют структурам с максимально возможным

количеством упругих зацеплений. Поэтому коэффициенты g''_0 и g''/χ'' должны быть сравнимы по величине, хотя они получены из разных вариантов структурной модели. Действительно, на рис. 4–6 видно, что эти величины практически совпадают.

При построении графиков (рис. 6, 7) использованы табличные данные из работ [14–16]. На рис. 6, б показано изменение «упругих» коэффициентов с температурой и молекулярной массой M_w различных расплавов полипропилена, исследованных при разных температурах. Уменьшение коэффициентов g''_0 и g''/χ'' с уменьшением молекулярной массы и увеличением температуры можно объяснить, предполагая, что упругость полимерного расплава падает с уменьшением числа зацеплений, а число зацеплений между макромолекулами уменьшается с ростом температуры и уменьшением длины макромолекулы.

На рис. 7 представлены значения рассчитанных коэффициентов g''/χ'' и g''_0 на отдельных координатных осях с диагональной пунктирной линией. Близость точек к диагонали показывает близость значений коэффициентов для различных типов полимеров и при разных значениях температуры измерения.

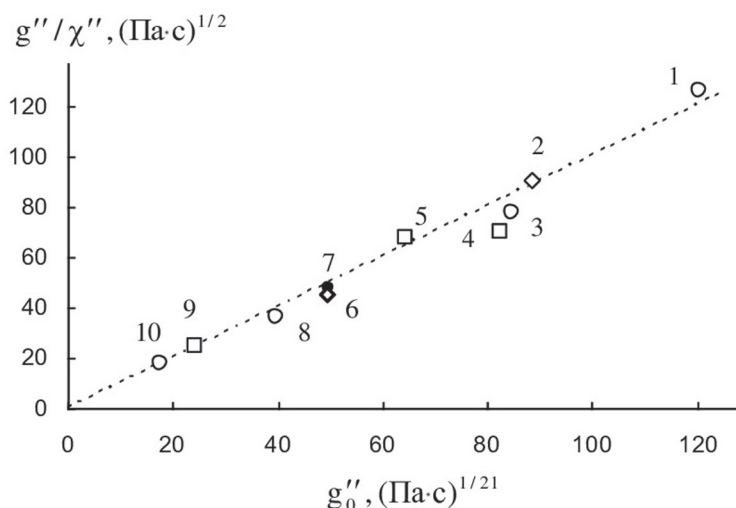


Рис. 7. Зависимость предельной структурной упругости g''/χ'' от коэффициента максимальной упругости g''_0 для отдельных образцов расплава полимера с указанием температуры ($^{\circ}\text{C}$) и источника информации: 1 – полиэтилен низкой плотности Lupoten 1840H, 150°C [15]; 2 – полидиметилсилоксан S-PDMS [14]; 3 – полиэтилен, 140°C [15]; 4 – поливинилиденфлуорид PVDF1010, 210°C [16]; 5 – полистирол ST685D, 210°C [16]; 6 – полиэтилен низкой плотности EF606, 210°C [16]; 7 – линейный полиэтилен низкой плотности Exact3128, 210°C [15]; 8 – полиэтилен, 190°C [15]; 9 – сополимер пропилен-этилен m-P/E-7/7, 160°C [15]; 10 – полиэтилен, 240°C [15]

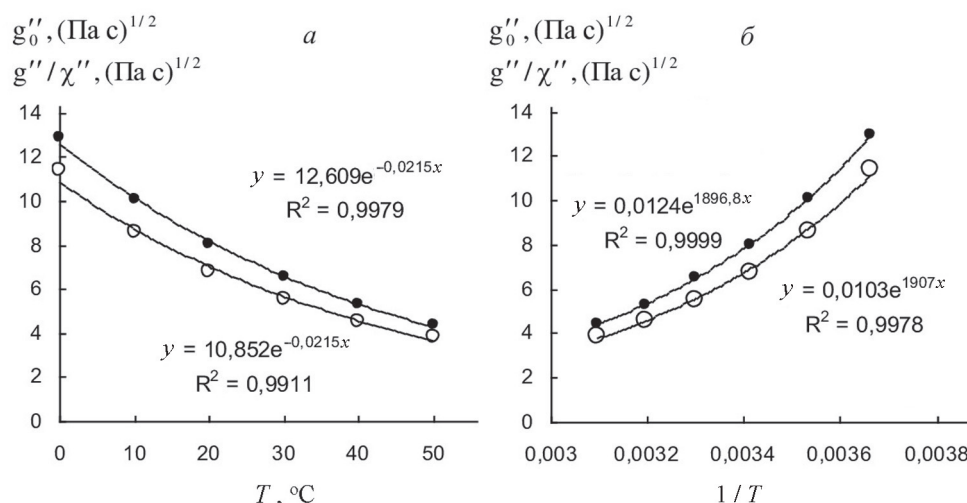


Рис. 8. Зависимость коэффициента максимальной упругости g''_0 (кружки) и предельной структурной упругости g''/χ'' (точки) для полимерного раствора SRM 2490: а – от температуры ($^\circ\text{C}$); б – от обратной абсолютной температуры ($1/T$) (табличные данные из работы [13])

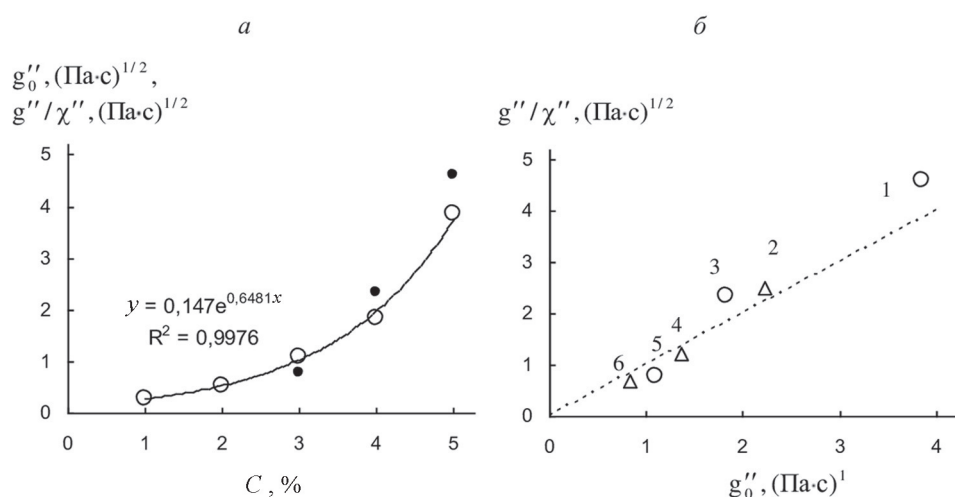


Рис. 9. Характеристики упругих свойств полимерных растворов: а – зависимость коэффициента максимальной упругости g''_0 (кружки) и предельной структурной упругости g''/χ'' (точки) от концентрации для раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине [17]; б – связь между структурной упругостью g''/χ'' и коэффициентом максимальной упругости g''_0 для различных образцов раствора полимера с указанием концентрации и источника информации: 1 – раствор PIB, 5% [17]; 2 – раствор полиизобутилена S1, 2,5% [17]; 3 – раствор PIB, 4% [17]; 4 – водный раствор полиакриламида, 0,1% [18]; 5 – раствор PIB, 3% [17]; 6 – водный раствор натрия карбоксиметилцеллюлозы, 1%

Ниже приведены графики (рис. 8, 9), основанные на таблицах из работ авторов [13, 17, 18]. Уменьшение упругости при увеличении температуры можно объяснить уменьшением числа «упругих» зацеплений при увеличении теплового движения макромолекул и их сегментов (рис. 8, а). Интересно, что температурная зависимость предельных упругих величин g''_0 и g''/χ'' подчиняется экспоненциальному уравнению

типа Аррениуса (рис. 8, б). Увеличение коэффициентов, связанных с упругими свойствами, при увеличении концентрации полимера в растворе (количества макромолекул N в единице объема) можно объяснить увеличением числа «упругих» контактов в единице объема образца (рис. 9, а). Близость величин предельных упругих коэффициентов показана на графике, с помощью прямой-диагонали (рис. 9, б).

Заключение

Частотные зависимости модулей накопления и модулей потерь для расплавов и растворов полимеров (и соответствующие зависимости динамической вязкости и динамической упругости) рассматриваются нами в рамках структурной реологической модели.

Структурная модель представляет собой альтернативу реологическим моделям, основанным на известных моделях Максвелла, Кельвина–Фойхта, Бюргера и их расширенных вариантах.

Общей характеристикой структуры является число зацеплений или контактирующих частиц-макромолекул в единице объема. Преимуществом структурной модели является минимальное число коэффициентов (параметров) в реологических уравнениях (три или два), которые требуют подгонки в условиях решения обратной задачи. Эти коэффициенты (параметры) имеют ясный физический смысл, связаны с физико-химическим и структурным состоянием системы.

Таким образом, отсутствует необходимость использовать большое число подгоночных коэффициентов (параметров), содержащихся в ре-

лаксационном спектре, который применяется в известных моделях. Аппроксимация реологических кривых производится в стандартном пакете Excel и не требует специальных расчетных программ.

По форме реологических кривых на определенных интервалах частот можно сделать выводы о состоянии структуры полимерной системы: структура не изменяется при увеличении частоты; структура только разрушается; структура одновременно разрушается и формируется, но эти процессы происходят с разной скоростью.

Зависимости коэффициентов реологических уравнений от температуры, молекулярной массы, концентрации полимера в растворе объясняются с помощью соотношений, полученных для этих коэффициентов в рамках структурной модели.

Аппроксимация уравнениями структурной реологической модели хорошо выполняется на интервалах низких и средних частот. Отклонения от модели появляются при достаточно высоких частотах, указывая на возможный режим «срыва осциллирующего течения».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barnes H.A. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth. 2000, 201 p.
2. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. под ред. В.Г. Куличихина. М., 2003. 312 с.
3. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб., 2007. 560 с.
4. Рейнер М. Десять лекций по теоретической реологии. / под. ред. М.П. Воларовича. М.; Л., 1947. 134 с.
5. Mewis J., Wagner N. Colloidal suspension rheology / Jan Mewis, Norman J. Wagner. p. cm. – (Cambridge series in chemical engineering). 2012. Cambridge University Press The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK, 393 p.
6. Кирсанов Е.А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново, 2006. 232 с.
7. Casson N. Rheology of disperse systems / ed. Mill C.C. L., 1959. P. 84.
8. Cross M. // J. Colloid Sci. 1965. Vol. 20. P. 417.
9. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход: монография М., 2016. 384 с.
10. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Вязкость и упругость структурированных жидкостей: монография М., 2022. 284 с.
11. Kang Zhu. Thermorheology of Long Chain Branched Metallocene Polyethylene. A Thesis Degree of Master of Applied Science (Mechanical Engineering). Department of Mechanical and Industrial Engineering. Concordia University. Montreal, Quebec, Canada, 2003, 100 p.
12. Schultheisz C.R., Leigh S.D. Certification of the Rheological Behavior of SRM 2490, Polyisobutylene Dissolved in 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane, NIST Special Publication 260-143. Standard Reference Materials, U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Issued February 2002, 93 p.
13. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2018. Т. 18. № 4. С. 66.
14. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. № 4. С. 207.
15. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 5. С. 720.
16. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2017. Т. 17. № 2. С. 67.
17. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2016. Т. 16, № 4. С. 80.
18. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2017. Т. 17. № 3. С. 70.

Информация об авторах

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

Евгений Александрович Кирсанов – доцент Государственного социально-гуманитарного университета, 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.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 11.02.2024;
одобрена после рецензирования 20.03.2024;
принята к публикации 06.06.2024.