= ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ —

УДК 541. 182. 022: 532. 135

СТРУКТУРНАЯ ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРНАЯ УПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ

© В. Н. Матвеенко, Е. А. Кирсанов

Московский государственный университет E-mail: 13121946VNM@gmail.com

Поступило в Редакцию 13 апреля 2018 г.

Предлагается новый структурный подход к описанию неньютоновского течения расплавов полимеров. Структурная реологическая модель является обобщением известных реологических моделей Кэссона и Кросса. Использование уравнений структурной реологической модели позволяет описать реологические кривые стационарного сдвигового течения и кривые динамических модулей без использования степенного закона и механических моделей демпфера и пружины. Показана возможность применения модели к расплавам полимеров различного строения, наличие различных режимов течения, предложены способы построения обобщенной кривой течения в приведенных координатах и получения температурно-временной суперпозиции. Показана зависимость коэффициентов реологических уравнений от температуры и молекулярной массы полимера.

Неньютоновское поведение растворов и расплавов полимеров описано в огромном числе статей и ряде монографий [1–4]. Может возникнуть впечатление, что основные закономерности неньютоновского течения полимерных систем получили однозначное объяснение. Однако этому противоречит существование множества реологических моделей для одного и того же явления, а именно уменьшения вязкости полимерной системы при увеличении скорости сдвига и напряжения сдвига.

Адекватная модель течения расплавов полимеров должна включать в себя реологическое уравнение для псевдопластичного течения, пригодное для описания любых полимерных систем. Необходимо объяснить существование ньютоновского участка течения на интервале низких скоростей сдвига и возникновение срыва потока (или срыва течения) на участке высоких скоростей сдвига. В рамках реологической модели должен быть показан способ построения обобщенной кривой течения (или кривой вязкости) в приведенных координатах, а также возможность температурно-временной суперпозиции реологических данных. Коэффициенты реологического уравнения должны иметь ясный физический смысл, и их поведение при изменении температуры или молекулярной массы полимера должно согласовываться с положениями реологической модели.

Принято считать, что приемлемое реологическое уравнение должно иметь минимальное число подгоночных коэффициентов в соответствии с критериями Кросса–Ченга [5]. Точность аппроксимации экспериментальных данных на участке «сдвигового разжижения» должна быть достаточно высока. Однако она не может быть решающим фактором при выборе реологического уравнения, поскольку увеличение числа эмпирических коэффициентов позволяет «подогнать» расчетную кривую к любым экспериментальным точкам. Стационарное течение расплавов полимеров описывается кривыми течения (зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига) или кривыми вязкости (зависимость вязкости от скорости сдвига), полученными при различных температурах. Обычно используют степенные законы, представленные прямыми в двойных логарифмических координатах. Поскольку такая прямолинейная зависимость не распространяется на всю область измерений, то предложено [1] множество эмпирических и полуэмпирических уравнений с большим числом подгоночных коэффициентов, описывающих кривые течения с достаточно хорошей точностью на всем изученном интервале скоростей сдвига. Основным недостатком таких реологических уравнений является то, что не определен физический смысл коэффициентов уравнения, в особенности показателя степени.

Для описания стационарного течения, а также сдвиговых осцилляций применяют различные теории [2, 3], основанные на механике сплошных сред и использующие механические модели пружины и демпфера. Реологические уравнения, полученные с помощью этих моделей, включают в себя времена релаксации (запаздывания) λ, представленные как отношение вязких и упругих констант. Преимуществом этих моделей является то, что они в принципе единообразно описывают весь интервал скоростей сдвига или циклических частот сдвиговых колебаний. Недостатком этих моделей является большое число коэффициентов (релаксационный спектр), которые в сущности являются подгоночными коэффициентами. Кроме того, эти модели пригодны только для систем, обладающих как вязкими, так и упругими свойствами.

В коллоидной химии часто используют структурный подход, где уменьшение вязкости связывают с разрушением структуры системы, обычно с разрушением имеющихся агрегатов частиц под действием сдвигового течения. Взаимосвязь между вязкостью и структурой текучей системы предполагали В. Ф. Шведов и Бингам. Еще В. Оствальд называл нелинейную часть кривой течения «структурной ветвью», а эффективную вязкость, зависящую от скорости сдвига, — «структурной вязкостью». В растворах и расплавах полимеров также существует пространственная структура, которая обусловлена зацеплениями макромолекул и их различной взаимной ориентацией.

В книге Барнеса [4] растворы и расплавы полимеров описываются как структурированные системы, вязкость которых уменьшается при разрыве зацеплений между макромолекулами и их ориентацией в потоке. В книге Виноградова и Малкина [1] рассмотрены структурные теории вязкости, пригодные для полимерных систем. При этом элементами структуры являются зацепления, узлы, обусловленные межмолекулярным взаимодействием, образования типа зародышей кристаллической фазы. Некоторые модели рассматривают макромолекулярную цепь как статистическую совокупность сегментов, погруженных в ньютоновскую жидкость, или как суспензию макромолекулярных клубков, вращающихся в потоке вязкой жидкости.

Рассмотрим применение структурной реологической модели [6, 7] для описания реологического поведения расплавов различных полимеров.

Структурная реологическая модель для расплавов полимеров

Суть структурного подхода состоит в том, что изменения в характере явления объясняются изменением структуры системы. Под структурой понимается определенное расположение в пространстве отдельных или связанных между собой частиц (твердых частиц, капель, мицелл или макромолекул). Структура характеризуется распределением по размерам агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул), формой частиц или агрегатов, внутренним строением агрегатов и ориентацией в пространстве. Интегральной характеристикой структурированных дисперсных и полимерных систем являются количество агрегированных частиц (или количество зацеплений между макромолекулами), средний размер агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул), степень рыхлости или компактности агрегатов (или ассоциатов макромолекул). Также интегральной характеристикой такой системы является суммарная вязкость системы при полном разрушении агрегатов (разрыве всех зацеплений). Принципиальной особенностью структурной реологической модели является наличие разных режимов течения на большом диапазоне скоростей сдвига. Ньютоновский режим течения соответствует постоянной структуре, где процессы разрушения и восстановления агрегатов не приводят к уменьшению среднего размера агрегатов и среднего количества агрегированных частиц.

Под структурированной системой понимается система, состоящая из частиц (твердых частиц, капель, мицелл или макромолекул), которые способны объединяться в агрегаты, причем агрегаты двигаются как единое целое в течение определенного времени в процессе сдвигового течения. Структура системы включает в себя совокупность агрегатов частиц разного размера и отдельных частиц. Равновесное состояние течения достигается, если измеряемая экспериментально величина не изменяется с течением времени (стационарное течение), а процессы разрушения и восстановления структуры при этом находятся в динамическом равновесии (равновесное течение).

Обобщенная модель течения [6, 7] представляет собой обобщение микрореологической модели Кэссона [8], распространение ее на реальные агрегаты частиц и дополнительное объяснение коэффициентов реологической модели на основе кинетических уравнений разрушения–восстановления агрегатов (на базе модели Кросса [5]). Предлагаемый механизм течения состоит в диссипации энергии вязкого течения при обтекании совокупности агрегатов и отдельных частиц при условии их гидродинамического взаимодействия, возможного разрушения агрегатов за счет разрывающих гидродинамических сил и объединения при столкновениях частиц и агрегатов.

Вязкие силы Стокса способны ориентировать макромолекулы или их группировки и в определенных условиях приводить к разрыву зацеплений и разрушению больших ассоциатов макромолекул.

В рамках гидродинамического подхода [6] аналогом реальной дисперсной системы является система идеальных модельных цилиндров, которые способны разрываться под действием растягивающих гидродинамических сил и объединяться при столкновениях. В результате обобщения реологической модели Кэссона получено [6] обобщенное уравнение течения

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

Слагаемое $\eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$ соответствует потерям энергии при движении отдельных макромолекул; слагаемое $\tau_c^{1/2} / (1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2})$ соответствует диссипации энергии при обтекании агрегатов макромолекул, связанных зацеплениями. Если коэффициент χ равен нулю, то размеры агрегата (или осевое отношение модельного цилиндра) неограниченно возрастают при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. В этом случае наблюдается нелинейное пластичное течение, коэффициент τ_c приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига и имеется тенденция к образованию сплошной сетки частиц (или сетки макромолекул) при нулевой скорости сдвига. Если χ больше нуля, то размеры агрегата (или осевое отношение модельного цилиндра) остаются конечными при бесконечно малой скорости сдвига, при этом наблюдается псевдопластичное течение.

Коэффициент τ_c характеризует степень агрегации системы, он уменьшается при уменьшении объемной концентрации Ф дисперсной системы и равен нулю, если агрегаты отсутствуют (или отсутствуют зацепления). В суспензии коэффициент τ_c пропорционален силе сцепления между частицами. Можно предположить, что в растворах и расплавах полимера коэффициент τ_c пропорционален силе, необходимой для разрыва зацеплений.

Таким образом, обобщенное уравнение течения сводится к уравнению Ньютона или к уравнению Кэссона при нулевом значении одного из трех реологических коэффициентов. Оно описывает ньютоновское течение, нелинейное пластичное течение и псевдопластичное течение структурированных систем.

Обобщенное уравнение течения можно также представить как зависимость вязкости от скорости сдвига:

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

или

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + \frac{\eta_{(0)}^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2}}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}},$$
(3)

где предельное значение вязкости при нулевой скорости сдвига описывается выражением $\eta^{1/2}(0) = \eta_c^{1/2} + \tau_c^{1/2} / \chi.$

В рамках кинетического подхода [6] аналогом реальной дисперсной системы являются некие частицы, которые движутся в вязкой жидкости, образуя агрегаты при взаимных столкновениях и разделяясь на отдельные частицы за счет теплового движения и при воздействии растягивающих гидродинамических сил. Кинетические уравнения процессов разрушения и восстановления агрегатов получены методом, сходным с выводом уравнения Кросса [5], но с учетом ранее описанного гидродинамического подхода.

Кинетическое уравнение для состояния системы задано следующим образом:

$$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = N\tilde{k}_2 - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2})N_2, \qquad (4)$$

где N_2 — число частиц, объединенных в агрегаты, N — полное число частиц в единице объема, \tilde{k}_2 —

константа скорости формирования агрегатов, \tilde{k}_0 — константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, \tilde{k}_1 — константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил.

В результате можно определить значения коэффициентов обобщенного уравнения течения через константы скоростей в кинетическом уравнении состояния:

$$\eta_{\infty}^{1/2} = \eta_{c}^{1/2}, \tag{5}$$

$$\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1, \tag{6}$$

$$\tau_{\rm c}^{1/2} = BN(\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1),$$
 (7)

где *В* — некая постоянная, не зависящая от скорости сдвига.

В рамках структурной модели расплав полимера необходимо рассматривать в определенном смысле как дисперсную систему. Выделим группу макромолекул, связанных зацеплениями, которые некоторое малое время двигаются как единое целое. Будем рассматривать такую группу как ассоциат — единицу течения.

Окружающие макромолекулы играют роль сплошной внешней среды, суммарное сопротивление которой описывается ньютоновской вязкостью. С увеличением скорости сдвига среднее число зацеплений уменьшается, что соответствует уменьшению числа и размеров ассоциатов.

При этих допущениях становится возможным описывать участок снижения вязкости с помощью обобщенной модели течения. Для расчета используем обобщенное уравнение течения в виде

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \gamma^{1/2} / (\chi + \gamma^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \gamma^{1/2}.$$
 (8)

Это уравнение справедливо только для участка спада вязкости с ростом скорости сдвига, где одновременно возрастает напряжения сдвига (т. е. для случая пластичного или псевдопластичного поведения системы).

Поэтому в интервал аппроксимации нельзя включать участки ньютоновского течения (с постоянным значением вязкости) как при низкой, так и при высокой скорости сдвига. Кроме того, не следует включать участок срыва потока (срыва течения) при высокой скорости сдвига, где напряжение сдвига т перестает увеличиваться с ростом скорости сдвига, приобретает постоянное значение или даже снижается. Анализ кривых течения проводится методом нелинейной регрессии в пакете Excel.

Осциллирующее сдвиговое течение рассматривается как аналог стационарного сдвигового течения при условии, что воздействие на структуру системы скорости сдвига является сходным для этих видов течения: $\omega \gamma_0 \sim \dot{\gamma}$.

Стационарное сдвиговое течение. Вязкость

Реологическое поведение расплава полистирола [9] при 180°С с широким молекулярно-массовым распределением ($M_w = 2.61 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 2.5$) показано на рис. 1, *a*, *б*. Расплав полистирола с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w = 1.60 \cdot 10^5$, $M_w/M_n \le 1.10$) представлен на рис. 1, *b*, *c*. Очевидно, что участок ньютоновского течения и соседние с ним экспериментальные точки следует исключать из аппроксимации обобщенным уравнением течения.

В книге [3] приведены типичные примеры сдвигового течения полимерных расплавов в большом диапазоне скоростей сдвига. На рис. 2 показана зависимость вязкости от скорости сдвига для расплава полиэтилена низкой плотности фирмы ICI (индекс расплава 2) при 150°С, полученная с помощью различных реологических приборов. Нами выбраны экспериментальные данные вискозиметра типа конус–плоскость и капиллярного вискозиметра переменных давлений, что позволяет перекрыть интервал скорости сдвига от 10^{-2} до 10^4 с⁻¹. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением Кэссона представлены в корневых координатах на рис. 2, *б*.

Аппроксимация возможна только при исключении четырех точек в области высоких скоростей сдвига, для которых характерно резкое уменьшение вязкости, крайне слабое увеличение напряжения сдвига при существенном увеличении скорости сдвига и переход к состоянию течения с постоянной величиной напряжения сдвига т_{SP}, что было названо «срывом течения».

Уменьшение вязкости при срыве течения, возможно, связано с разрушением структуры в отдельных слоях сдвигового течения. Важно отметить, что значение вязкости при высоких скоростях сдвига приближается к значению предельной вязкости η_c , соответствующей предполагаемой вязкости системы с полностью разрушенной структурой, в нашем случае с полным отсутствием зацеплений.



Рис. 1. Течение расплава полистирола с широким MMP (*a*, *б*) и с узким MMP (*b*, *г*), представленное в двойных логарифмических координатах lgη (Πa·c)–lg γ (c⁻¹) (*a*, *b*) и в корневых координатах τ^{1/2} (Πa^{1/2})–γ^{1/2} (c^{-1/2}) (*б*, *г*). Указаны коэффициенты обобщенного уравнения течения; экспериментальные данные из работы [9].



Рис. 2. Течение расплава полидисперсного полиэтилена низкой плотности, представленное в двойных логарифмических координатах lgη (Πa·c)–lgγ (c⁻¹) (a) и в корневых координатах τ^{1/2} (Πa^{1/2})–γ^{1/2} (c^{-1/2}) (б).

Стрелкой отмечено начало «срыва», пунктирной линией — значение логарифма коэффициента вязкости Кэссона lgη_c. Указаны коэффициенты обобщенного уравнения течения; экспериментальные данные взяты из работы [3].



Рис. 3. Кривая вязкости в двойных логарифмических координатах lgη (Πa·c)–lgγ (c⁻¹) (*a*) и кривая течения в корневых координатах τ^{1/2} (Πa^{1/2})–γ^{1/2} (c^{-1/2}) (*b*), полученная для расплава полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с помощью трех видов вискозиметров на диапазоне скоростей сдвига около семи порядков величины (данные работы [2]).

Широкий диапазон скоростей сдвига обычно достигается с помощью набора различных вискозиметрических приборов. В книге Шрамма [2] отмечено, что «ротационные и капиллярные вискозиметры сконструированы таким образом, чтобы охватить разные области полного диапазона скоростей сдвига, поэтому при совместном использовании они могут перекрыть требуемый диапазон скоростей сдвига».

На рис. 3 показаны экспериментальные данные [2] на широком диапазоне скоростей сдвига, которые аппроксимированы обобщенным уравнением течения, где наблюдаются участок псевдопластичного течения и участок срыва течения.

Реологическое уравнение выражает реальный механизм течения, если уравнение вытекает из микрореологической модели; при этом поведение его коэффициентов закономерно связано с изменениями физико-химических и структурных характеристик вещества и описывается независимыми уравнениями. Для расплавов полимеров важнейшей характеристикой является температурная зависимость реологических параметров.

Экспериментальные данные для течения расплава полимера низкой плотности взяты из работы [10] и представлены на рис. 4, *а*.

Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения представлены на рис. 4 и в табл. 1. Значение минимальной суммы квадратов разностей $\text{CKP} = \sum (\tau^{1/2} - \tau^{1/2}_{\text{pacy}})^2$ приведено в табл. 1.

Колебания величины коэффициента $\tau_c^{1/2}$ скорее всего связаны с особенностями численного расчета; их трудно представить как результат реальных изменений в расплаве полимера. Более того, как показано



Рис. 4. Кривые течения расплава полиэтилена низкой плотности, представленные в двойных логарифмических координатах lgη (Πa·c)–lgγ (c⁻¹) (a) и в корневых координатах τ^{1/2} (Πa^{1/2})–γ^{1/2} (c^{-1/2}) (b). Экспериментальные данные взяты из работы [10].

Таблица 1

| Показатель | | Температура, °С | | | | | | | | |
|--|-------|-----------------|-------|-------|-------|--|--|--|--|--|
| | 135 | 150 | 180 | 200 | 220 | | | | | |
| $\tau_{c}^{1/2}, _{\Pi a^{1/2}}$ | 118.7 | 121.9 | 114.0 | 117.2 | 104.3 | | | | | |
| $\eta_c^{1/2}$, $(\Pi a \cdot c)^{1/2}$ | 30.7 | 22.0 | 14.3 | 9.76 | 8.91 | | | | | |
| χ, c ^{-1/2} | 0.380 | 0.529 | 0.834 | 1.19 | 1.40 | | | | | |
| $\eta^{1/2}(0), (\Pi a \cdot c)^{1/2}$ | 343.1 | 252.4 | 151.0 | 108.7 | 83.3 | | | | | |
| СКР | 13.5 | 17.8 | 6.64 | 6.35 | 0.462 | | | | | |

Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [10] для расплава полиэтилена низкой плотности

Таблица 2

Уточнение результатов аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [10] для расплава полиэтилена низкой плотности

| Показатель | Температура, °С | | | | | | | |
|--|-----------------|-------|-------|-------|------|--|--|--|
| | 135 | 150 | 180 | 200 | 220 | | | |
| $\tau_{c}^{1/2}, \Pi a^{1/2}$ | 116 | 116 | 116 | 116 | 116 | | | |
| $\eta_c^{1/2}$, $(\Pi a \cdot c)^{1/2}$ | 31.6 | 23.3 | 13.9 | 9.92 | 7.55 | | | |
| χ, c ^{-1/2} | 0.367 | 0.490 | 0.855 | 1.17 | 1.59 | | | |
| $\eta^{1/2}(0), (\Pi a \cdot c)^{1/2}$ | 348.0 | 260.1 | 149.7 | 109.1 | 80.4 | | | |
| СКР | 14.6 | 22.7 | 6.97 | 6.42 | 3.11 | | | |



Рис. 5. Зависимость коэффициентов реологического уравнения от обратной абсолютной температуры 1/*T* (K⁻¹): коэффициента компактности χ (c^{-1/2}) (*a*), коэффициента вязкости Кэссона η_c^{1/2} [(Πa·c)^{1/2}] (*b*). Уравнения трендов приведены на графиках, *x* = 1/*T*.

в структурной модели, коэффициент агрегации τ_c пропорционален силе сцепления между контактирующими частицами или макромолекулами в участках зацепления. Сила сцепления вряд ли будет периодически изменяться при увеличении температуры. Поэтому, выбирая среднее постоянное значение коэффи

циента $\tau_c^{1/2}$, рассчитаем скорректированные значения других коэффициентов реологического уравнения. Естественно, что величина СКР во втором случае немного увеличивается.

Линии на рис. 4 соответствуют результатам аппроксимации с помощью обобщенного уравнения течения с коэффициентами из табл. 1, на тех же графиках показана аппроксимация тем же реологическим уравнением с коэффициентами из табл. 2. Две реологические кривые, построенные с использованием коэффициентов из этих таблиц, на графике полностью совпадают. Поэтому будем в дальнейшем использовать данные табл. 2.

Коэффициент компактности χ в структурной реологической модели определяется уравнением $\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1$, где \tilde{k}_0 — константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, \tilde{k}_1 — константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил. При увеличении температуры величина \tilde{k}_0 должна увеличиваться, поскольку вероятность спонтанного разрыва зацеплений между макромолекулами должна возрастать при увеличении температуры. Поэтому становится понятным увеличение коэффициента χ с ростом температуры (рис. 5, *a*), которое происходит по закону экспоненты.

Рассмотрим температурную зависимость вязкости расплава полимера. Коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ описывает течение системы с полностью разру-



Рис. 6. Температурная зависимость вязкости $\eta^{1/2} [(\Pi a \cdot c)^{1/2}](a)$ и кривая температурно-временной суперпозиции lg η ($\Pi a \cdot c$)–lg $\dot{\gamma}$ (c^{-1}) при температуре приведения 180°С (δ).

шенными агрегатами частиц или системы, где отсутствуют ассоциаты макромолекул. Его зависимость от температуры показана на рис. 5, δ . Вязкость системы «без зацеплений» мала и сопоставима с вязкостью обычных низкомолекулярных жидкостей. Она с достаточной точностью описывается экспоненциальной зависимостью вида $\eta^{1/2} \approx A \exp(B/RT)$ в соответствии с известным законом Аррениуса.

Структурная часть вязкости при нулевой скорости сдвига соответствует величине $\tau_c^{1/2} / \chi$. Ее температурная зависимость при условии ($\tau_c = \text{const}$) определяется экспоненциальной зависимостью χ от температуры. Суммарная вязкость системы при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ представлена коэффициентом $\eta^{1/2}$ (0), который описывается уравнением

$$\eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}.$$
(9)

Температурные зависимости указанных значений вязкости приведены на рис. 6, *а*.

В рамках обобщенной модели течения был предложен [6] способ построения обобщенной кривой течения (master curve) в приведенных координатах.

Если допустить, что $\eta_{\infty}^{1/2}\,/\,\eta^{1/2}(0)\,{\ll}\,1,$ то обобщенное уравнение течения принимает вид

$$\left[\frac{\eta}{\eta(0)}\right]^{1/2} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}.$$
 (10)

Это приближенное уравнение (3) можно считать справедливым в области низких скоростей сдвига при достаточно малом соотношении $\eta_{\infty}/\eta(0)$. Учиты-

вая, что
$$\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi}$$
, можно также получить
 $\chi = \frac{\tau_c^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2}} \approx \frac{\tau_c^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)}.$

Отсюда

$$\left[\frac{\eta}{\eta(0)}\right]^{1/2} \approx \frac{1}{1 + \frac{\eta^{1/2}(0)}{\tau_c^{1/2}}}.$$
 (11)

Таким образом, величины $\eta/\eta(0)$ и $\eta(0)\dot{\gamma}$ также являются приведенными координатами, при использовании которых на одной обобщенной кривой совмещаются разные экспериментальные результаты, но при условии, что величина $\tau_c^{1/2}$ одинакова для различных образцов неньютоновской системы. Температурно-временная суперпозиция к определенной температуре приведения $T_{\rm np}$ проводится с помощью факторов сдвига по температуре: $b_{\rm T} = \eta_{\rm T}^{1/2}(0)/\eta^{1/2}(0)$, $a_{\rm T} = \chi_{\rm T}/\chi$. Тогда

$$\frac{\eta^{1/2} b_{\rm T}}{\eta_{\rm T}^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + a_{\rm T} \dot{\gamma}^{1/2} / \chi_{\rm T}}.$$
 (12)

Значения «вязкости» $\eta' = \eta b_T^2$ и «скорости сдвига» $\dot{\gamma}' = \dot{\gamma} a_T^2$, полученные для любой температуры образца, будут находиться на теоретической кривой вязкости, которая получена для температуры приведения $T_{\rm np}$ (рис. 6, δ). Геометрически эта операция сводится к смещению кривых вязкости на величину $\lg a_T^2$ и $\lg b_T^2$ на графике $\lg \dot{\gamma}$ -lgη.



Рис. 7. Обобщенная кривая течения в приведенных координатах $\eta/\eta(0) - \dot{\gamma}/\chi^2(a)$ и $\eta/\eta(0) - \eta(0)\dot{\gamma}(b)$.



Рис. 8. Реологические характеристики расплава полимера поли-1-олефина при температуре 150 (1), 190 (2), 230°С (3): a — кривые вязкости в двойных логарифмических координатах lgn (Па·с)–lg $\dot{\gamma}$ (c⁻¹); δ — зависимость $\chi(1/T)$; e — кривые течения в корневых координатах $\tau^{1/2}$ [(Па·с)^{1/2}]– $\dot{\gamma}^{1/2}$ (c^{-1/2}); e — зависимость $\eta_c^{1/2}(1/T)$.

Значения температуры и коэффициенты ОУТ приведены в табл. 3; экспериментальные данные из работы [11].

Температурно-временная суперпозиция для полиэтилена низкой плотности получена с помощью коэффициентов, представленных в табл. 2. Две обобщенные кривые вязкости, построенные для разных приведенных координат, показаны на рис. 7. Аналогичное реологическое поведение наблюдается у расплавов полимеров с различным химическим строением. Рассмотрим реологическое поведение полимера из ряда поли-1-олефинов (рис. 8). При аппроксимации отброшены данные, соответствующие

| <i>Т</i> , К | $\tau_c^{1/2}$ | $\eta_c^{1/2}$ | χ | $\tau_c^{1/2}/\chi$ | $CKP = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{pacy}^{1/2})^2$ | | | | | |
|--------------|----------------|----------------|------|---------------------|---|--|--|--|--|--|
| 423 | 205 | 10.53 | 0.61 | 336.1 | 186.9 | | | | | |
| 463 | 205 | 4.83 | 1.21 | 169.7 | 26.7 | | | | | |
| 503 | 205 | 2.03 | 2.78 | 90.0 | 59.6 | | | | | |

Таблица 3

Реологические характеристики расплава полимера поли-1-олефина при различных температурах



Рис. 9. Реологическое поведение расплава полидисперсного полистирола: зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (*a*), кривая течения в корневых координатах (*б*).

Коэффициенты обобщенного уравнения течения представлены в табл. 4; указан интервал скоростей сдвига, где проводилась аппроксимация; экспериментальные данные из работы [12].

явному ньютоновскому поведению на участке низких скоростей и явлению срыва течения при высоких скоростях.

Предварительный расчет показал регулярное изме-

нение коэффициентов $\eta_c^{1/2}$ и χ , а также нерегулярное

изменение величины $\tau_c^{1/2}$, которая связана с силой сцепления между макромолекулами. Поэтому для дальнейшего расчета было выбрано среднее постоянное значение $\tau_c^{1/2}\approx 205~(\Pi a)^{1/2}.$

Величина коэффициента компактности χ повышается с ростом температуры, поскольку увеличивается вероятность спонтанного разрыва зацеплений, т. е. отрыва одной макромолекулы от другой. Экспоненциальные зависимости χ и предельной вязкости η_c соответствуют закону Аррениуса (рис. 8, *б*, *г*).

На рис. 9, а показаны кривые вязкости двух образцов расплава полидисперсного полистирола [12]. Поли-

мер характеризуется средневесовой молекулярной массой $M_{\rm w}$ и степенью полидисперсности $I = M_{\rm w}/M_{\rm n}$, приведенными в табл. 4.

Аппроксимация проводилась по обобщенному уравнению течения только в области высоких скоростей сдвига. Расчетная кривая, продолженная на область низких скоростей сдвига, также хорошо описывает экспериментальные значения. Небольшие отклонения наблюдаются при переходе к району ньютоновского течения в образце PS 4 (нижняя кривая на рис. 9).

В оригинальной статье [12] экспериментальные кривые аппроксимируются реологическим уравнением с пятью модельными параметрами.

В той же работе [12] рассмотрено реологическое поведение расплава линейного полиэтилена с широким молекулярно-массовым распределением.

Кривые течения двух близких по характеристикам образцов полиэтилена высокой плотности представлены

| Образец | $M_{ m w}$ | Полидисперсность | $\tau_c^{1/2}$ | $\eta_c^{1/2}$ | χ | $\eta^{1/2}(0)$ | Кривая |
|---------|------------|------------------|----------------|----------------|------|-----------------|-------------|
| PS 2 | 274636 | 2.43 | 341.4 | 2.56 | 2.19 | 158.3 | Ромбическая |
| PS 4 | 242741 | 2.81 | 315.1 | 2.48 | 3.15 | 102.4 | Треугольная |

Таблица 4

Реологические характеристики расплавов полидисперсного полистирола



Рис. 10. Реологические характеристики расплавов двух образцов полидисперсного полиэтилена высокой плотности HDPE1 (*точки*) и HDPE2 (*кружки*) при 190°С: *а* — кривые вязкости в двойных логарифмических координатах lgn (Па·с)–lg $\dot{\gamma}$ (c⁻¹); δ — кривые течения в корневых координатах $\tau^{1/2}$ [(Па·с)^{1/2}]– $\dot{\gamma}^{1/2}$ (c^{-1/2}).

Характеристики полимеров и коэффициенты ОУТ приведены в табл. 5; данные из работы [12].

Таблица 5

Реологические характеристики расплава полидисперсного полиэтилена высокой плотности HDPE1 и HDPE2 при 190°С

| Образец | $\tau_c^{1/2}$ | $\eta_c^{1/2}$ | χ | $\tau_c^{1/2}/\chi$ | СКР | M _w | Ι |
|---------|----------------|----------------|------|---------------------|------|----------------|-------|
| HDPE1 | 349.7 | 7.55 | 2.01 | 174.4 | 4.37 | 233 200 | 12.47 |
| HDPE2 | 388.2 | 7.75 | 2.32 | 167.2 | 6.02 | 277 000 | 16.39 |

на рис. 10, *а*. Из аппроксимации исключена экспериментальная точка, относящаяся предположительно к началу режима «срыва течения» (рис. 10, *б*).

В книге [13] приведены кривые вязкости полимерного расплава на большом интервале скоростей сдвига при различных температурах. Экспериментальные результаты показаны на рис. 11, аппроксимация проведена с помощью обобщенного уравнения течения (табл. 6), причем из аппроксимации исключены несколько экспериментальных точек, предположительно относящихся к области срыва течения (значения скоростей выше $\dot{\gamma}_{SP}$).

| | Температура, °С | | | | | | | |
|--|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| Показатель | 115 | 130 | 150 | 170 | 190 | 210 | 240 | |
| $\tau_{c}^{1/2}, \pi^{1/2}$ | 182.6 | 179.8 | 186.6 | 161.4 | 173.9 | 184.4 | 172.3 | |
| $\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2} | 24.6 | 16.9 | 13.5 | 14.5 | 8.96 | 7.01 | 5.52 | |
| χ, c ^{-1/2} | 0.42 | 0.55 | 0.93 | 1.12 | 1.75 | 2.62 | 3.35 | |
| $\tau_{c}^{1/2}/\chi$ | 436.3 | 328.2 | 201.3 | 144.5 | 99.2 | 70.5 | 51.4 | |
| $\eta^{1/2}$ (0), ($\Pi a \cdot c$) ^{1/2} | 460.8 | 345.1 | 214.8 | 158.9 | 108.2 | 77.5 | 56.9 | |
| $lg\gamma_{SP}$ | 1.4 | 1.8 | 2.0 | 1.7 | 2.4 | 2.5 | 2.6 | |

Таблица 6

Реологические характеристики типичного расплава полимера



Рис. 11. Реологические характеристики типичного расплава полимера в широком диапазоне скоростей сдвига при температурах 115, 130, 150, 170, 190, 210, 240°С: a — кривые вязкости в двойных логарифмических координатах lgn (Па·с)– lg $\dot{\gamma}$ (c⁻¹); δ — зависимость коэффициента агрегации $\tau_c^{1/2}$ от обратной температуры 1/*T*; s — зависимость коэффициента вязкости Кэссона lgn_c от обратной температуры 1/*T*; z — зависимость коэффициента компактности lg χ от обратной температуры 1/*T*.

Коэффициенты ОУТ приведены в табл. 6; данные из работы [13].

Таблица 7

Реологические характеристики типичного расплава полимера

| Вторая аппроксимация при $\tau_{-}^{1/2}$ = | = 177 | $(\Pi a)^{1/2}$ |
|---|-------|-----------------|
|---|-------|-----------------|

| Показатель | Температура, °С | | | | | | | | |
|--|-----------------|-------|-------|-------|-------|------|------|--|--|
| | 115 | 130 | 150 | 170 | 190 | 210 | 240 | | |
| $\tau_{c}^{1/2}, \pi^{1/2}$ | 177 | 177 | 177 | 177 | 177 | 177 | 177 | | |
| $\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2} | 25.6 | 17.3 | 12.5 | 12.8 | 8.79 | 7.34 | 5.34 | | |
| χ, c ^{-1/2} | 0.40 | 0.53 | 0.78 | 1.27 | 1.80 | 2.46 | 3.48 | | |
| $\tau_{c}^{1/2}/\chi$ | 445.8 | 332.4 | 227.7 | 139.1 | 98.1 | 72.1 | 50.8 | | |
| $\eta^{1/2}$ (0), ($\Pi a \cdot c$) ^{1/2} | 471.4 | 349.7 | 240.3 | 151.9 | 106.9 | 79.4 | 56.1 | | |
| $lg\gamma_{SP}$ | 1.4 | 1.8 | 2.0 | 1.7 | 2.4 | 2.5 | 2.6 | | |



Рис. 12. Реологические характеристики типичного расплава полимера в широком диапазоне скоростей сдвига при температурах 115, 130, 150, 170, 190, 210, 240°С при постоянном значении τ^{1/2}_c: *a* — кривые вязкости в двойных логарифмических координатах lgη (Πа·c)–lgγ (c⁻¹); *б* — зависимость коэффициента вязкости Кэссона lgη_c от обратной температуры 1/*T*; *в* – зависимость коэффициента компактности lgχ от обратной температуры 1/*T*.

Коэффициенты ОУТ приведены в табл. 7; данные из работы [13].



Рис. 13. Обобщенная кривая вязкости расплава полимера, построенная для температур 115, 130, 150, 170, 190, 210, 240° С при постоянном значении $\tau_c^{1/2}$.

Коэффициенты уравнения взяты из табл. 7.

Колебания коэффициента компактности $\tau_c^{1/2}$ с температурой не имеют физического смысла и, по-видимому, обусловлены погрешностью при решении обратной задачи. Поэтому расчет был сделан вторично при постоянной средней величине $\tau_c^{1/2} = 177 \ (\Pi a)^{1/2}$. Новый график кривых вязкости показан на рис. 12, рассчитанные значения коэффициентов и значения скорости, выше которой предполагается начало срыва течения, — в табл. 7.

Обобщенная кривая вязкости при постоянном значе-

нии $\tau_c^{1/2}$ построена с помощью уравнения (10).

Трудности в интерпретации реологических кривых возникают, если между режимами течения существуют большие переходные участки. Рассмотрим случай, когда между режимом ньютоновского течения и режимом псевдопластичного течения имеется большой участок постепенного перехода (рис. 14).



Рис. 14. Кривые течения расплава поликарбоната (LEXANSP1010), представленные в двойных логарифмических координатах 1gn (Па·с)–lg $\dot{\gamma}$ (с⁻¹) (*a*) и в корневых координатах $\tau^{1/2}$ (Па^{1/2})– $\dot{\gamma}^{1/2}$ (с^{-1/2}) (б).

Коэффициенты обобщенного уравнения течения представлены в табл. 8; экспериментальные данные из работы [14].



Рис. 15. Кривые течения расплава полипропилена (REXFLEX), представленные в двойных логарифмических координатах lg η (Па·с)–lg $\dot{\gamma}$ (с⁻¹) (*a*) и в корневых координатах $\tau^{1/2}$ (Па^{1/2})– $\dot{\gamma}^{1/2}$ (с^{-1/2}) (δ).

Коэффициенты обобщенного уравнения течения представлены в табл. 8; экспериментальные данные из работы [14].

Таблица 8

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для расплавов поликарбоната и полипропилена

| Показатель | Полика | рбонат | Полипропилен | | |
|---|--------|--------|--------------|-------|--|
| | 275°C | 305°C | 227°C | 253°C | |
| $\tau_{c}^{1/2}, \pi^{1/2}$ | 1017.2 | 1152.9 | 263.1 | 263.9 | |
| $\eta_{c}^{1/2}$, (IIa·c) ^{1/2} | 0.378 | 0.047 | 1.18 | 0.921 | |
| χ, c ^{-1/2} | 36.5 | 80.2 | 5.60 | 7.82 | |
| $\eta^{1/2}$ (0), (Па·с) ^{1/2} | 28.3 | 14.4 | 48.2 | 34.7 | |
| СКР | 138.5 | 504.4 | 842.6 | 285.6 | |

В другом случае псевдопластичное течение начинается с низкой скорости сдвига 1 с⁻¹ и занимает интервал скоростей сдвига более четырех порядков величины (рис. 15, *a*). При скоростях более 22 000 с⁻¹ начинается переход к явлению срыва течения (рис. 15, *б*). Он практически незаметен на графике в двойных логарифмических координатах, где довольно большой участок высоких скоростей можно приближенно описать степенным законом.

Поэтому для более точного описания характера течения необходимо рассматривать реологические кривые в трех различных координатных осях: двойные логарифмические $\lg\eta - \lg \dot{\gamma}$, $\lg\tau - \lg \dot{\gamma}$ и корневые координаты $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$.

Легко видеть, что с ростом температуры коэффициент агрегации τ_c практически не изменяется, коэффициент вязкости η_c уменьшается, а коэффициент компактности χ увеличивается в соответствии с выводами структурной реологической модели.

Сдвиговые осцилляции. Модуль накопления и модуль потерь

Структурная реологическая модель недавно была распространена на упругие свойства структурированных систем, возникающие при стационарном сдвиговом течении [15] и при сдвиговых колебаниях [16]. Осциллирующее течение рассматривается как разновидность сдвигового течения с периодически изменяющейся скоростью. Чтобы сопоставить сдвиговые колебания со случаями простого сдвигового течения и простого упругого сдвига, представим напряжение т в виде

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

$$\tau = \tau'' + \tau' = G' \gamma + \eta' \dot{\gamma}.$$
(13)

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.

Структурную реологическую модель, предложенную для описания стационарного сдвигового течения, можно использовать для интерпретации сдвиговых колебаний. Для этого сделано допущение, что действие сдвиговых колебаний на структуру системы подобно действию непрерывного сдвигового течения, причем скорости сдвига связаны пропорциональной зависимостью $\dot{\gamma} = k' \ \dot{\overline{\gamma}} = k' \ \gamma_0 \omega / \sqrt{2}, k'$ — фактор смещения.

Вязкость и упругость при стационарном течении на участке сдвигового разжижения при высоких скоростях сдвига описываются следующими уравнениями:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_{\rm c}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_{\rm c}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \qquad (14)$$

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{\rm ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{\rm ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_{\omega} \dot{\gamma}^{1/2}.$$
 (15)

Сдвиговые колебания на участках высоких циклических частот описываются сходными уравнениями:

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

$$G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}''^{1/2} \omega^{1/2}.$$
 (17)

На участке низких скоростей сдвига упругие свойства описываются эмпирическими линейными зависимостями вида

$$N_1^{1/2} = n_0 \dot{\gamma}^{1/2} - \Delta N_1^{1/2}, \qquad (18)$$

$$G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2} = g_0'' (\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}).$$
(19)

Все буквенные обозначения в формулах, кроме τ , N_1 , $\dot{\gamma}$, G и ω , являются постоянными коэффициентами.

Рассмотрим результаты динамических измерений расплава полипропилена, используя табличные данные из диссертационной работы [17]. Образцы изотактического полипропилена (Sigma-Aldrich [CAS 9003-07-0]) имеют различную молекулярную массу и близкие индексы полидисперсности: 190 000 (3.80), 250 000 (3.73), 340 000 (3.50).

Результаты аппроксимации экспериментальных данных приведены на рис. 16–23 при последовательном уменьшении молекулярной массы полимера M и увеличении температуры образца. Рассчитанные значения коэффициентов реологических уравнений представлены в табл. 9. На этих и последующих графиках сплошные линии построены с помощью уравнений вязкости (16) и упругости (17) с коэффициентами, приведенными в табл. 9. Аппроксимация выполнена по всем точкам или указана на графиках. Пунктирная линия показывает возможный характер функцио-

Таблица 9

Коэффициенты уравнений модуля вязкости (16) и модуля упругости (17) для расплавов полимеров разной молекулярной массы при различной температуре (система СИ)

| Полипропилен | | Динамическая вязкость G", η' | | | Упругость G", η' | | | |
|--------------------|---------------|------------------------------|----------------|-------|------------------|---------------------------|------|--|
| молекулярная масса | <i>T</i> , °C | g' | $\eta'_^{1/2}$ | χ' | g'' | $\eta''_{\infty}{}^{1/2}$ | χ" | |
| 580000 | 180 | 226.8 | 0.218 | 0.754 | 349.2 | 4.43 | 1.99 | |
| 580000 | 220 | 257.6 | 1.11 | 1.13 | 423.6 | 2.47 | 3.33 | |
| 340000 | 180 | 221.2 | 2.29 | 2.0 | 356.3 | 2.45 | 5.76 | |
| 340000 | 220 | 201.8 | 2.91 | 2.85 | 342.8 | 2.0 | 8.73 | |
| 250000 | 180 | 200.4 | 2.26 | 3.11 | 391.8 | 0.042 | 10.7 | |
| 250000 | 220 | 195.9 | 1.84 | 4.68 | 329.4 | 1.34 | 14.3 | |
| 250000 | 260 | 228.1 | 0.417 | 8.46 | 567.4 | 0.415 | 42.3 | |
| 190000 | 180 | 303.1 | 0 | 8.25 | 671.9 | 0 | 34.7 | |



Рис. 16. Зависимость модуля упругости (*кружки*) и модуля вязкости (*квадраты*) расплава полипропилена (580 000, 180°С) от циклической частоты сдвиговых колебаний: *а* — в корневых координатах *G*^{1/2} (Па^{1/2})–ω^{1/2} (с^{-1/2}); *б* — в двойных логарифмических координатах lg*G* (Па)–lgω (с⁻¹).

нальной зависимости (линейная или квадратичная) в логарифмических координатах.

На этих графиках также показан прямолинейный тренд $G'^{1/2} = g''_0 \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}$ при низких циклических частотах с указанием коэффициента детерминации R^2 .

Необходимо отметить, что при постоянном значении γ_0 значения G' и G'' прямо пропорциональны упругой

и рассеянной за четверть периода энергии соответственно:

$$G' = 2W_{\rm e}(T/4)/\gamma_0^2, G'' = \pi/4W_{\rm d}(T/4)/\gamma_0^2.$$
 (20)

Поэтому приведенные графики отображают также зависимость упругой энергии и рассеянной за счет вязкости энергии от циклической частоты.

В общем при уменьшении молекулярной массы и увеличении температуры ярче проявляется участок



Рис. 17. Зависимость модуля упругости (*кружки*) и модуля вязкости (*квадраты*) расплава полипропилена (580 000, 220°С) от циклической частоты сдвиговых колебаний: *а* — в корневых координатах *G*^{1/2} (Па^{1/2})–ω^{1/2} (с^{-1/2}); *б* — в двойных логарифмических координатах lg*G* (Па)–lgω (с⁻¹).

линейной зависимости при низких циклических частотах. Зависимость вида $G' \sim \omega^n$, где *n* приближается к 2, проявляется только при очень низких частотах в расплаве с низкой молекулярной массой.

Представляет интерес поведение коэффициентов уравнений модуля вязкости (16) и модуля упругости (17) при предельно низких частотах колебаний (при $\omega \rightarrow 0$):

$$G''^{1/2} / \omega^{1/2} = \eta'^{1/2}(0) = \frac{g'}{\chi'} + \eta_{\infty}'^{1/2}, \qquad (21)$$

$$G'^{1/2} / \omega^{1/2} = \eta''^{1/2}(0) = \frac{g''}{\chi''} + \eta_{\infty}''^{1/2}.$$
 (22)

Первое слагаемое в этих уравнениях определяет структурную часть вязкости и упругости, второе слагаемое соответствует вязкости или упругости отдельных независимых макромолекул (и много меньше первого).

Используя уравнение, подобное уравнению Аррениуса, для структурных частей вязкости и упругости



Рис. 18. Зависимость модуля упругости (*кружки*) и модуля вязкости (*квадраты*) расплава полипропилена (340 000, 180°С) от циклической частоты сдвиговых колебаний: *а* — в корневых координатах $G^{1/2}$ ($\Pi a^{1/2}$)- $\omega^{1/2}$ ($c^{-1/2}$); *б* — в двойных логарифмических координатах $\lg G$ (Πa)- $\lg \omega$ (c^{-1}).



Рис. 19. Зависимость модуля упругости (*кружки*) и модуля вязкости (*квадраты*) расплава полипропилена (250 000, 180°С) от циклической частоты сдвиговых колебаний: *а* — в корневых координатах *G*^{1/2} (Па^{1/2})–ω^{1/2} (с^{-1/2}); *б* — в двойных логарифмических координатах lg*G* (Па)–lgω (с⁻¹).



Рис. 20. Динамические характеристики расплава полипропилена (250 000, 220°С): *а* — зависимость модуля упругости (*кружки*) и модуля вязкости (*квадраты*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах *G*^{1/2} (Па^{1/2})- $\omega^{1/2}$ (с^{-1/2}); *б* — зависимость модуля упругости (*кружки*) в двойных логарифмических координатах lgG' (Па)–lg ω (с⁻¹).



Рис. 21. Зависимость модуля упругости (*кружки*) и модуля вязкости (*квадраты*) расплава полипропилена (250 000, 260°С) от циклической частоты сдвиговых колебаний: *a* — в корневых координатах *G*^{1/2} (Па^{1/2})–ω^{1/2} (с^{-1/2}); *б* — в корневых координатах на интервале низких частот.



Рис. 22. Зависимость модуля упругости (*кружки*) и модуля вязкости (*квадраты*) расплава полипропилена (190 000, 180°С) от циклической частоты сдвиговых колебаний: *a* — в корневых координатах *G*^{1/2} (Па^{1/2})– ω ^{1/2} (с^{-1/2}); *б* — в корневых координатах на интервале низких частот.



Рис. 23. Зависимость структурной вязкости (*квадраты*) и структурной упругости (*кружки*) расплава полипропилена при ω → 0 (табл. 10): *a* — от молекулярной массы *M* при температуре 453 K; *б* — от обратной абсолютной температуры *T* для полимера с молекулярной массой 250 000.



Рис. 24. Обобщенные кривые в приведенных координатах образцов расплава полипропилена различной молекулярной массы при разных температурах с использованием данных табл. 9: *a* — для модуля упругости lg(G'/g''²)–lg(ω/χ''²) (c⁻¹); *б* — для модуля вязкости lg(G''/g'²)–lg(ω/χ'²) (c⁻¹).

| Расплав полипропилена | | Структурные части вязкости и упругости в пределе нулевой частоты колебаний | | | |
|---------------------------|------|---|------------|--|--|
| молекулярная масса, ×10-3 | Т, К | g'/χ' | g''/\chi'' | | |
| 580 | 453 | 300.8 | 175.5 | | |
| 580 | 493 | 228.0 | 127.2 | | |
| 340 | 453 | 110.6 | 61.9 | | |
| 340 | 493 | 69.3 | 39.3 | | |
| 250 | 453 | 64.4 | 36.6 | | |
| 250 | 493 | 41.9 | 23.0 | | |
| 250 | 533 | 27.0 | 13.4 | | |
| 190 | 453 | 36.7 | 19.4 | | |

Таблица 10

Величина корня предельной структурной вязкости g'/χ' и корня предельной структурной упругости g''/χ'' (при $\omega \to 0$) расплава полипропилена при различной молекулярной массе при различных абсолютных температурах

 $(g/\chi)^2 = Ae^{\frac{E_A}{RT}}$, легко оценить энергию активации E_A (Дж·моль⁻¹): 50 225 для структурной вязкости и 43 527 для структурной упругости.

При достаточно низких значениях циклической частоты ω вторым слагаемым в уравнениях (16) и (17) можно пренебречь. В таком случае получим приближенные уравнения (23) и (24) для динамических модулей осциллирующего течения упруговязких систем, которые позволяют построить обобщенные кривые вязкости и упругости в приведенных координатах (рис. 24):

$$(G''^{1/2} / g') \approx \frac{1}{1 + \chi' / \omega^{1/2}},$$
 (23)

$$(G'^{1/2} / g'') \approx \frac{1}{1 + \chi'' / \omega^{1/2}}.$$
 (24)

Приближенные уравнения имеют одинаковую математическую форму, что и позволяет совместить экспериментальные точки на одной кривой в приведенных координатах (lgx, lgy): $y^{1/2} = \frac{1}{1+1/x^{1/2}}$. Разброс точек на нижнем участке кривой (рис. 24) связан с изменением формы кривых модулей вязкости и упругости при низких частотах. Следует отметить, что значения коэффициента компактности χ' в уравнении модуля вязкости увеличиваются с ростом температуры и с уменьшением молекулярной массы. В рамках структурной реологической модели это объясняется увеличением вероятности спонтанного разрыва зацеплений между макромолекулами. Аналогичное поведение наблюдается для коэффициента χ'' в уравнении модуля упругости.

Для участков линейной зависимости при низких частотах можно установить зависимость коэффициентов g''_0 , $\Delta G'^{1/2}$ и $\omega_0^{1/2}$ от абсолютной температуры Tи от молекулярной массы M (табл. 11). Расчет производится по уравнениям вида

$$G'^{1/2} = g''_0 \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}, \qquad (25)$$

$$G'^{1/2} = g''_0(\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}).$$
 (26)

При постоянной молекулярной массе 250 000 с ростом температуры *T* величина g''_0 уменьшается, а величина $\Delta G'^{1/2}$ увеличивается. При постоянной температуре 453 К с уменьшением молекулярной массы *M* величина g''_0 уменьшается, а величина $\Delta G'^{1/2}$ увеличивается. Величина критической частоты $\omega_0^{1/2}$, при которой прямая пересекает ось $\omega^{1/2}$, увеличивается при увеличении температуры полимера *T* и при уменьшении его молекулярной массы *M*.

741

Таблица 11

| Коэффициенты эмпирической линейной зависимости в интервале низких циклических частот для расплав | за |
|--|----|
| полипропилена | |

| М | Т, К | g″ ₀ | $\Delta G'^{1/2}$ | $\omega_0^{1/2}$ |
|--------|------|-----------------|-------------------|------------------|
| 340000 | 453 | 55.55 | 1.8 | 0.0331 |
| 340000 | 493 | 36.4 | 3.0 | 0.0826 |
| 250000 | 453 | 32.7 | 2.7 | 0.0837 |
| 250000 | 493 | 21.5 | 3.1 | 0.1451 |
| 250000 | 533 | 13.5 | 4.1 | 0.3006 |
| 190000 | 453 | 19.0 | 8.5 | 0.4497 |
| | | | | |



Рис. 25. Реологическое поведение расплава полиэтилена: зависимость динамической вязкости от частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах lgη' (Πα·c)–lgω (c⁻¹) (*a*); кривые модуля потерь в корневых координатах G^{''1/2} (Πα^{1/2})–ω^{1/2} (c^{-1/2}) (*b*).

Пояснения в табл. 12; данные из работы [2].



Рис. 26. Зависимость модуля накопления (*кружки*) расплава полиэтилена от циклической частоты в корневых координатах $G'^{1/2}$ ($\Pi a^{1/2}$)- $\omega^{1/2}$ ($c^{-1/2}$) при 140 (*a*), 190 (δ), 240°С (*в*).

Выделенные линии тренда соответствуют зависимости $G'^{1/2} = g''_0(\omega^{1/2} - \omega_0^{-1/2});$ данные из работы [2].



Рис. 27. Реологическое поведение расплава полистирола: зависимости модуля вязкости (*квадраты*) и модуля упругости (*кружки*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах $\lg G$ (Па)– $\lg \omega$ (c⁻¹) (*a*); кривые динамических модулей в корневых координатах $G^{1/2}$ (Па^{1/2})– $\omega^{1/2}$ (c^{-1/2}) (б); зависимости динамической вязкости (*квадраты*) и динамической упругости (*кружки*) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах $\lg \eta$ (Па·с)– $\lg \omega$ (c⁻¹) (*в*).

Данные из работы [18].

Аналогичные закономерности наблюдаются при рассмотрении расплавов полимеров различного химического строения. В книге Шрамма [2] представлены результаты динамических измерений расплава полиэтилена.

Динамическая вязкость η' и модуль потерь G'' демонстрируют реологическое поведение, сходное с типичным поведением вязкости при стационарном течении (рис. 25). Участок высоких частот описывается уравнением вязкости (16), аналогичным обобщенному уравнению течения (14). При увеличении температуры при низкой частоте сдвиговых колебаний образца появляются участки «ньютоновского» течения с постоянной величиной η' . Реологическое поведение модуля накопления $G'(\omega)$ представлено на рис. 26 и аналогично описанному ранее для расплава полипропилена.

В книге Хантера [18] описаны реологические свойства образца полистирола (Styron 686, Dow Chemical со.) со следующими значениями молярной массы: $\overline{M}_{\rm w} = 2.89 \cdot 10^5$, $\overline{M}_{\rm n} = 1.02 \cdot 10^5$. Аппроксимация этих данных уравнениями структурной модели представлена на рис. 27, коэффициенты уравнений вязкости и упругости приведены в табл. 12.

Рассмотрим с точки зрения структурной реологической модели реологическое поведение полимеров различной природы.

Реологические характеристики полиэтилена низкой плотности (Lupoten 1840H) представлены в [19]. Молекулярный состав полимера: $M_n = 17000$, $M_w = 240000$. Экспериментальные данные и результаты аппроксимации уравнениями реологической модели приведены на рис. 28, а также в табл. 13. Аппроксимация с помощью реологических уравнений (16) и (17) для динамических модулей $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ проведена на всем интервале измерений. Поскольку наибольший вклад в сумму квадратов разностей (ВКР) вносят значения G'' и G' на высоких частотах,

| Реологические характеристики расплавов полимеров, кривые течения и кривые упругости (система СИ) | | | | | | | | |
|--|-----------------|------|----------------|------------------|------|---------------------------|--|--|
| | Вязкость G", η' | | | Упругость G', η" | | | | |
| Система | g' | χ' | $\eta'_^{1/2}$ | <i>g</i> ″ | χ″ | $\eta''_{\infty}{}^{1/2}$ | | |
| Полиэтилен 140°С [3] | 147 | 1.0 | 9.0 | 286.0 | 3.68 | 1.46 | | |
| Полиэтилен 190°С [3] | 120 | 1.8 | 7.6 | 202 | 5.6 | 3.6 | | |
| Полиэтилен 240°С [3] | 115 | 3.7 | 5.0 | 199.7 | 11.5 | 1.9 | | |
| Полистирол [18] | 318.8 | 1.59 | 7.23 | 244.6 | 1.79 | 4.63 | | |

Таблица 12



Рис. 28. Зависимость модуля накопления (*кружски*) и модуля потерь (*квадраты*) расплава полиэтилена низкой плотности (Lupoten 1840H, 150°C) от циклической частоты: a — в логарифмических координатах на полном интервале измерений $\lg G''$, $\lg G'$ (Πa)– $\lg \omega$ (c^{-1}); δ — модуль накопления в корневых координатах $G'^{1/2}$ ($\Pi a^{1/2}$)– $\omega^{1/2}$ ($c^{-1/2}$) на интервале низких частот.

Экспериментальные данные из работы [19].



Рис. 29. Зависимость модуля накопления (*кружки*) и модуля потерь (*точки*) расплава полиэтилена высокой плотности (210°С) от циклической частоты: *а* — в логарифмических координатах на полном интервале измерений lg*G*'', lg*G*' (Па)–lg ω (c⁻¹); *б* — модуль накопления в корневых координатах *G*'^{1/2} (Па^{1/2})– ω ^{1/2} (c^{-1/2}) на интервале низких частот. Экспериментальные данные из работы [20].

наибольшее сходство экспериментальных данных

с рассчитанной кривой имеется на частотах выше 1 c^{-1} .

В работе [20] представлены экспериментальные данные (измерительная система — параллельные пластины) для некоторых типов полимеров, в частности, полиэтилена высокой плотности (рис. 29). Аппроксимация по уравнениям (16) и (17) проведена на полном интервале измерений, однако на интервале ниже 1 с⁻¹ экспериментальные точки отклоняются от расчетной кривой и ложатся на прямолинейные зависимости. Экспериментальные данные [20] для расплава линейного полиэтилена низкой плотности показаны на рис. 30, 31. Аппроксимация по уравнениям (16) и (17) проводилась в районе высоких частот (рис. 30, *a*). Ниже частоты 10 с⁻¹ модуль потерь $G''(\omega)$ можно описать «ньютоновской» зависимостью (рис. 31, δ). Модуль накопления $G'(\omega)$ в интервале 1–40 с⁻¹ описывается прямолинейной зависимостью (рис. 30, δ). Пунктирными линиями показаны возможные зависимости модулей: ~ ω или ~ ω^2 .

В работе [21] рассмотрены вязкоупругие свойства сополимера пропилен–этилен (m-P/E-7.7) с узким мо-



Рис. 30. Зависимость модуля накопления (*кружки*) и модуля потерь (*точки*) расплава линейного полимера низкой плотности (Exact3128, 210°C) от циклической частоты: a — в логарифмических координатах на полном интервале измерений $\lg G''$, $\lg G'$ (Πa)– $\lg \omega$ (c^{-1}); δ — модуль накопления в корневых координатах $G'^{1/2}$ ($\Pi a^{1/2}$)– $\omega^{1/2}$ ($c^{-1/2}$) на интервале низких частот.

Экспериментальные данные из работы [20].



Рис. 31. Зависимость модуля накопления (*кружки*) и модуля потерь (*точки*) расплава линейного полимера низкой плотности (Exact3128, 210° C) от циклической частоты: a — в корневых координатах на полном интервале измерений $G''^{1/2}$, $G'^{1/2}$ ($\Pi a^{1/2}$)— $\omega^{1/2}$ ($c^{-1/2}$); δ — модуль потерь в корневых координатах $G''^{1/2}$ ($\Pi a^{1/2}$)— $\omega^{1/2}$ ($c^{-1/2}$) на интервале низких частот. Экспериментальные данные из работы [20].



Рис. 32. Зависимость модуля накопления (*кружски*) и модуля потерь (*точки*) расплава сополимера пропилен–этилен (m-P/E-7.7, 160°C) от циклической частоты: *a* — в логарифмических координатах на полном интервале измерений lg*G*", lg*G*' (Πa)–lgω (c⁻¹); *б* — модуль накопления в корневых координатах *G*'^{1/2} (Πa^{1/2})–ω^{1/2} (c^{-1/2}) на интервале низких частот. Экспериментальные данные из работы [21].



Рис. 33. Зависимость модуля накопления (*кружки*) и модуля потерь (*точки*) расплава сополимера пропилен–этилен (m-P/E-7.7, 160°C) от циклической частоты: *а* — в корневых координатах на полном интервале измерений *G*^{'1/2}, *G*^{''1/2} (Па^{1/2})– $\omega^{1/2}$ (c^{-1/2}); *б* — модуль потерь в корневых координатах *G*^{''1/2} (Па^{1/2})– $\omega^{1/2}$ (c^{-1/2}) на интервале низких частот. Экспериментальные данные из работы [21].

лекулярно-массовым распределением: $M_{\rm w} = 157\ 800$; $M_{\rm w}/M_{\rm n} = 2.1$. Данные получены с помощью измерительной системы конус–плоскость в реометре с контролируемым напряжением. Экспериментальные данные [21] и результаты их аппроксимации приведены на рис. 32, 33. Аппроксимация уравнениями (16) и (17) приближенно выполняется только на малом интервале частот выше 10 с⁻¹. На участке низких частот можно говорить о «ньютоновском» поведении модуля потерь $G''(\omega)$, которое описывается уравнением Ньютона и представлено на рис. 33, б. Упругие свойства на частотах ниже 25 с⁻¹ хорошо описываются прямолинейной зависимостью, т. е. уравнением (26).

На участке частот ниже 1 с⁻¹ выполняется зависимость, близкая к квадратичной, а именно $G'(\omega) = 126.6\omega^{1.94}$ (рис. 32, б). Можно видеть, что для представленных в статье полимерных расплавов всегда в области высоких частот справедливы уравнения (16) и (17) структурной реологической модели. В районе низких частот (обычно ниже 1 с⁻¹) ситуация более сложная. Во-первых, часто наблюдается большой разброс экспериментальных точек, особенно для зависимости $G'(\omega)$. Во-вторых, упругие свойства представлены линейной зависимостью (26) для всех полимеров, но при очень низких частотах иногда появляется зависимость, близкая к квадратичной.

Зависимость от частоты модуля потерь $G''(\omega)$ на участке низких частот представлена либо «ньютоновской» прямой, либо уравнением (16), где коэффициент χ' близок или равен нулю. Таким образом, непосредственное рассмотрение графиков зависимости

| Полимон | <i>T</i> , °C | Динамическая вязкость G", η' | | | Упругость G', η" | | |
|--|---------------|------------------------------|--------------------------|------|------------------|---------------------------|-------|
| полимер | | g' | $\eta'_{\infty}{}^{1/2}$ | χ' | <i>g</i> ″ | $\eta''_{\infty}{}^{1/2}$ | χ" |
| Полиэтилен низкой плотности Lupoten [19] | 150 | 153.0 | 8.15 | 0.74 | 198.0 | 10.3 | 1.57 |
| Полиэтилен высокой плотности [20] | 210 | 424.6 | 7.08 | 4.90 | 567.2 | 7.75 | 12.6 |
| Сополимер пропилен-этилен т-Р/Е-7.7 [21] | 160 | 279.6 | 3.25 | 5.82 | 443.8 | 3.18 | 17.98 |
| Линейный полиэтилен низкой плотности Exact3128 [20] | 210 | 900.9 | 0.455 | 8.89 | 666.9 | 15.36 | 13.94 |

Таблица 13 Коэффициенты уравнений модуля потерь и модуля накопления для расплавов различных полимеров

(система СИ)

745

модулей $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ позволяет выделить участок высоких частот, где структурная модель предсказывает разрушение структуры, т. е. постепенный разрыв зацеплений с увеличением частоты колебаний.

На участке низких частот структура разрушается в меньшей степени или находится в динамическом равновесии, в этом случае наблюдается «ньютоновская» зависимость $G''^{1/2} = g'_0 \omega^{1/2}$, что вполне соответствует ньютоновскому поведению при стационарном сдвиговом течении.

Наиболее спорным моментом является реологическое поведение модуля накопления $G'(\omega)$ в области низких частот. Наличие прямолинейной зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ на большом интервале низких частот подтверждается экспериментом. На первый взгляд, это свидетельствует о том, что структура системы, которая обеспечивает упругие свойства полимера, остается постоянной при изменении частоты колебаний. Но аналогия между вязким и упругим поведением нарушается в результате появления дополнительного слагаемого $\Delta G'^{1/2}$ или критической частоты $\omega_0^{1/2}$ в уравнении (26).

Для объяснения аномального поведения модуля накопления (модуля упругости) G' сделаем следующие предположения. В интервале низких частот влияние скорости сдвига $\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos \omega t$ на структуру достаточно мало. Поэтому разорвавшиеся зацепления между макромолекулами быстро восстанавливаются, позволяя сохранить постоянную вязкость при динамически равновесной структуре. В процессе сдвиговой деформации $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ соответствующая часть напряжения сдвига τ_e уравновешивает упругие силы, вызванные деформацией связей между макромолекулами и внутри их. Система макромолекул запасает упругую энергию за первые четверть периода за счет внешних сил и постепенно возвращает упругую энергию во внешнюю систему за последующую четверть периода.

Допустим, что на величину упругой энергии «молекулярной пружины» влияет хаотическое тепловое движение макромолекул и их сегментов. Например, деформированный статистический клубок может возвращаться в исходное равновесное положение как за счет внутренних упругих сил, так и за счет хаотичного теплового движения сегментов. В последнем случае запасенная за четверть периода упругая энергия $W_e = G' \gamma_0^2/2$ уменьшается. Это явление можно сопоставить с растяжением реальной металлической пружины, при котором часть работы внешних сил тратится на нагревание витков пружины, что уменьшает конечную упругую энергию.

Предложенная гипотеза предполагает, что при частотах ниже ω_0 тепловое движение полностью разрушает «молекулярную пружину», упругая энергия W_e и модуль накопления G' становятся равными нулю на интервале частот от нуля до ω_0 .



Рис. 34. Динамические характеристики расплава полипропилена (580 000, 220°С): a — зависимость модуля упругости (*кружки*) и модуля вязкости (*квадраты*) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах $G'^{1/2}$, $G'^{1/2}$ ($\Pi a^{1/2}$)- $\omega^{1/2}$ ($c^{-1/2}$); δ — схематическое изображение поведения модуля накопления в корневых координатах $G'^{1/2}$ ($\Pi a^{1/2}$)- $\omega^{1/2}$ ($c^{-1/2}$).

Независимо от характера теоретической модели можно утверждать, что величина ω_0 должна увеличиваться с возрастанием хаотического теплового движения, т. е. с ростом температуры вещества *T* и с уменьшением молекулярной массы *M*.

На рис. 34, *а* показан участок низкой частоты расплава полипропилена [17], где отчетливо видна «ньютоновская» линейная зависимость $G'(\omega)$ для образца с высокой молекулярной массой и достаточно низкой температурой ($\omega_0 = 0$). Уменьшение *M* и увеличение *T* существенно увеличивает значение ω_0 (табл. 11, рис. 26). Подобные простые рассуждения не могут отражать всей картины взаимодействия сдвигового течения, броуновского движения и упругой деформации полимерных систем. Поэтому простейшая схема, изображенная на рис. 34, *б*, может служить только исходным шагом для дальнейшего исследования.

Точки на рис. 34, δ отображают уравнение упругости (17). Ниже некоторой частоты влияние разрывающих гидродинамических сил становится пренебрежимо малым, и штриховая линия отображает «ньютоновское» реологическое поведение, когда «упругая» структура не изменяется с частотой. Воздействие хаотического броуновского движения снижает величину упругой энергии (и модуля накопления G'), что показано сплошной прямой до критической частоты ω_0 .

Однако трудно представить полное отсутствие упругой энергии образца на интервале частот от нуля до ω_0 . Более правдоподобно существование некоей зависимости $G'(\omega)$, которая приближается к квадратичной зависимости вблизи «нулевой» частоты колебаний (представлена кружками на графике 34, δ). Механизм «квадратичной» зависимости может быть связан с инерционными эффектами, в которых действующее напряжение сдвига пропорционально ускорению $\tau_e \sim \dot{\gamma} = \omega^2 \gamma_0 \sin \omega t$, т. е. пропорционально квадрату частоты колебаний.

Выводы

Структурная реологическая модель объясняет изменение вязких и упругих свойств вещества в процессе стационарного сдвигового течения и в процессе сдвиговых осцилляций как результат изменения структуры. Структурная реологическая модель описывает реологическое поведение полимерных расплавов и растворов, суспензий, эмульсий, мицеллярных растворов и жидких кристаллов. При этом из рассмотрения исключаются механические модели, составленные из пружин и демпферов, а аналогии с пружинами носят чисто иллюстративный характер.

Сдвиговое разжижение (псевдопластичное течение) описывается обобщенным уравнением течения, коэффициенты которого связаны с разрывом и восстановлением контактов между частицами (или зацеплений между макромолекулами). Коэффициенты обобщенного уравнения течения имеют ясный физический смысл в отличие от обычно применяемых уравнений (степенных законов), где показатели степени используются как подгоночные коэффициенты.

Реологические кривые $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ имеют сходный характер для полимеров различной природы, с разной молекулярной массой и плотностью. На участке высоких частот сдвиговых колебаний предлагаемые реологические уравнения описывают разрушение структуры полимера, т. е. уменьшение количества зацеплений макромолекул. На участке низких частот структура остается постоянной или мало изменяется. Модуль накопления (модуль упругости) при этом изменяется линейно, а в случаях предельно низких частот — пропорционально квадрату частоты. Аномальное снижение модуля накопления при низких частотах сдвиговых колебаний можно объяснить дополнительным воздействием хаотического теплового движения макромолекул и их сегментов, которое уменьшает упругость полимерных молекул и их ассоциатов.

Список литературы

- [1] Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
- [2] Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии: Пер. с англ. / Под ред. В. Г. Куличихина. М.: КолосС, 2003. 312 с. (Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry. Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1994).
- [3] Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения: Пер. с англ. СПб: Профессия, 2007. 560 с. (Malkin A. Ya., Isayev A. I. Rheology: conceptions, methods, applications. ChemTec Publishing, Toronto, Canada, 2005).
- [4] *Barnes H. A.* A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth, 2000. 201 p.
- [5] Cross M. // J. Colloid Sci. 1965. V. 20. P. 417-437.
- [6] *Матвеенко В. Н., Кирсанов Е. А.* // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243–276 (*Matveenko V. N., Kirsanov E. A.* // Moscow University Bull. Ser. 2. Chemistry. 2011. V. 66. N 4. P. 199–228).

- [7] Матвеенко В. Н., Кирсанов Е. А. // Вестн. Москов. унта. Сер. 2. Химия. 2017. Т. 58. № 2. С. 59–82 (Matveenko V. N., Kirsanov E.A. // Moscow University Bull. Ser. 2. Chemistry. 2017. V. 72. N 2. P. 69–91).
- [8] Casson N. // Rheology of disperse systems / Ed. C. C. Mill. London: Pergamon Press, 1959. P. 84–104.
- [9] Hieber C. A., Chiang H. H. // Rheol. Acta. 1989. V. 28.
 P. 451–457.
- [10] Hertel D. Flow of polyethylene melts within and into rectangular ducts investigated by laser-Doppler velocimetry. Thesis. Erlangen, 2008.
- [11] Kulicke W.-M., Porter R. S. // Rheol. Acta. 1980. V. 19.
 P. 601–605.
- [12] Nichetti D., Manas-Zloczower I. // J. Rheol. 1980. V. 42. N 4. P. 951–969.
- [13] Winter H. W. // Advances in heat transfer. V. 13. Acad. Press, INC. NY, San Francisco, London, 1977. P. 205– 237.
- [14] Panchal R. R., Kazmer D. // Proc. 2007 Int. Manufacturing Sci. & Engineering Conf. (MSEC), 2007. Atlanta, GA. P. 1–11.

- [15] *Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. //* Жидк. крист. и их практ. использ. 2016. Т. 16. № 3. С. 69–77.
- [16] *Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н.* // Жидк. крист. и их практ. использ. 2015. Т. 15. № 2. С. 63–72.
- [17] Scribben E. Selection of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers for Rotational Molding. A Dissertation the Degree of Doctor of Philosophy. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Va, 2004. 382 p.
- [18] Hunter R. J. Foundations of colloid science. V. 2. Ch. 18. Rheology of colloidal dispersions. Clarendon Press, Oxford, 1995. P. 922–1052.
- [19] Sentmanat M., Wang B. N., McKinley G. H. // J. Rheol. 2005. V. 49. N 3. P. 585–606.
- [20] Stamboulides Ch. Rheology and processing of molten poly(methylmethacrylate) resins. A Thesis of Master of Applied Science. Faculty of Graduate Studies Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia, 2005. 128 p.
- [21] Huang Cheng, Wood-Adams P. M., Karjala T. P. et al. // Rheol. Acta. 2008. V. 47. P. 33–48.