

DOI: [10.7242/1999-6691/2020.13.1.6](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2020.13.1.6)

УДК 532.135

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ПРИ ИХ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

М.А. Макарова<sup>1</sup>, А.С. Малыгина<sup>1</sup>, Г.В. Пышнограй<sup>1</sup>, Г.О. Рудаков<sup>2</sup><sup>1</sup>Алтайский государственный технический университет, Барнаул, Российская Федерация<sup>2</sup>Алтайский государственный университет, Барнаул, Российская Федерация

Рассмотрено применение модифицированной реологической модели Виноградова–Покровского в задаче установления напряжений при одноосном растяжении полимерного расплава. В эту модель были внесены изменения. Первое коснулось анизотропного закона внутреннего трения и позволило принять во внимание немонотонную зависимость стационарной вязкости при растяжении от скорости растяжения, наблюдаемую в экспериментах. Другое изменение связано с учетом множественного характера релаксационных процессов, сопутствующих деформации полимерного расплава. Модификация модели дала возможность найти величину вязкости при растяжении, которая, как оказалось, втрое выше наблюдаемой у расплава сдвиговой вязкости в линейном режиме деформирования. Для пяти промышленных образцов полиэтиленов с разветвленной структурой макромолекул выполнено сопоставление результатов вычислений с экспериментальными данными, взятыми из литературы. Расчеты по математической модели проводились методом Рунге–Кутты, при этом компоненты релаксационного спектра были теми же, что и в экспериментах. Другие параметры модели подбирались из условия наилучшего совпадения теоретических и экспериментальных временных зависимостей вязкости при растяжении. Несмотря на то, что предложенная многомодовая модель несет в себе развитие теоретических представлений о динамике линейных полимерных цепей, она дает достаточно точное описание нестационарных зависимостей вязкости расплавов разветвленных полимеров от времени при одноосном растяжении. Сравнение с результатами расчетов по другим моделям показывает, что предложенная модель обеспечивает точность предсказаний не хуже, чем большинство современных моделей (например, таких как модель Леонова–Прокунина, многомодовая модель Гизекуса, «pom-pom» модель, расширенная «pom-pom» модель, модель молекулярной функции напряжения) и существенно лучшие результаты по отношению к своему одномодовому приближению.

*Ключевые слова:* реология, одноосное растяжение, расплавы полиэтилена, многомодовая реологическая модель, вязкость при растяжении, метод Рунге–Кутты

## MODELING OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE MELTS DURING UNIAXIAL STRETCHING

M.A. Makarova<sup>1</sup>, A.S. Malygina<sup>1</sup>, G.V. Pyshnograi<sup>1</sup> and G.O. Rudakov<sup>2</sup><sup>1</sup>Altai State Technical University, Barnaul, Russian Federation<sup>2</sup>Altai State University, Barnaul, Russian Federation

The paper considers the use of the modified Vinogradov and Pokrovskii rheological model to describe the occurrence of stresses in a polymer melt during uniaxial stretching. One of the changes introduced in the model concerns the anisotropic law of internal friction, which makes it possible to take into account the nonmonotonic dependence of the stationary elongational viscosity on the extension rate. Another change is associated with the multimode nature of the relaxation processes accompanied the deformation of the polymer melt. The above changes made it possible to evaluate an increase in the longitudinal viscosity of the melt, which was found to be three times higher than its shear viscosity in the linear deformation mode. A comparison between the results of calculation and the experimental data available in the literature was performed for five industrial samples of polyethylene with a branched structure of macromolecules. The calculations according to the mathematical model were carried out by the Runge–Kutta method. The components of the relaxation spectrum were similar to those used in the experiment. Other parameters of the model were selected on the premise that there is the best possible fit of the theoretical and experimental time dependences of the elongational viscosity of the melt during stretching. Despite the fact that the proposed multimode model was a development of theoretical concepts of the dynamics of linear polymer chains, it allows us to accurately describe the nonstationary time dependences of the viscosity of branched polymer melts under uniaxial tension. A comparison between the results of calculations made in the framework of the above model and the models described in the literature shows that the predictions of the former are comparable with the predictions of such advanced models as the Leonov and Prokunin model, the multimode Giesekus model, the “pom-pom” model, and the extended “pom-pom” model, MSF model, and significantly better than the results of its single-mode approximation.

*Key words:* rheology, uniaxial elongation, polyethylene melts, multimode rheological model, elongation viscosity, the Runge–Kutta method

### 1. Введение

Известно, что полимеры не только заменяют дорогостоящие и дефицитные материалы, но и используются в качестве основы для инновационных изделий. Это служит причиной высоких темпов их производства и увеличения потока научных исследований реологических свойств. Наиболее часто применяемыми полимерами являются полиэтилены различного строения. Технологические свойства этих материалов, особенно связанные с растяжением, достаточно хорошо изучены, и установлено, что в процессе обработки для них характерно повышение вязкости при растяжении, которая может в три раза превышать сдвиговую вязкость, наблюдаемую в линейном режиме деформирования. Этот эффект

необходимо учитывать при моделировании различных процессов переработки полимерных расплавов, таких как выдувное формование, выдувание пленки, вспенивание и прядение волокон.

Итак, если расплав полимера подвергается воздействию деформации, то его молекулы могут не только приобретать ориентацию, но и растягиваться. Степень растяжения обуславливается молекулярной структурой и возникающими напряжениями. Это растяжение может приводить к росту вязкости при растяжении по сравнению со сдвиговой вязкостью, которая при деформировании уменьшается. Следовательно, разветвленная молекулярная структура полиэтиленов определяет их реологические свойства. Сама разветвленность структуры полиэтилена варьируется в зависимости от способа его получения. Как правило, в трубчатых реакторах в основном производятся полиэтилены с гребенчатыми молекулами, тогда как автоклавные реакторы выдают полиэтилен с древовидной структурой макромолекул. Таким образом, при моделировании технологических процессов большое значение имеет построение адекватной реологической модели, учитывающей в полиэтилене связь между его молекулярной структурой и реологическими свойствами.

В настоящее время предложено большое число реологических моделей, которые в той или иной мере учитывают сложное строение полимерных молекул. Одной из первых была сформулирована модель Дои–Эдвардса [1], где введена гипотеза о непроницаемой трубке, окружающей макромолекулу, то есть макромолекула может совершать только продольные (репгационные) движения. В этой связи модель Дои–Эдвардса является базовой при моделировании деформационного поведения расплавов полимеров. Однако, независимо от того, насколько велика деформация, в теории Дои–Эдвардса также предполагается, что цепь внутри трубки, после снятия внешнего воздействия, немедленно возвращается к равновесной длине. Таким образом, с позиции этой теории не может быть объяснено явление возрастания вязкости при растяжении.

Позже, в [2, 3], модель Дои–Эдвардса была модифицирована с целью учета не только ориентации, но и удлинения каждого сегмента полимерной цепи. Авторы предположили, что линейная цепь растягивается при скоростях деформации, превышающих значение, обратное времени релаксации цепи, а время релаксации пропорционально молекулярной массе в квадрате.

Однако для длинноцепного разветвленного полимера, согласно Н-теории [2] и модели «rom-rom» [4], остов молекулы закреплен в двух точках — точках ветвления. При релаксации растяжения эти точки должны смещаться навстречу друг другу, что требует совместного движения боковых цепей и вызывает увеличение времени релаксации по сравнению со временем релаксации линейной цепи с той же молекулярной массой. Позже «rom-rom» модель была доработана до многомодового варианта, предназначенного для моделирования нелинейных вязкоупругих свойств полиэтилена низкой плотности [5–7]. В этих работах сложная структура полиэтилена низкой плотности аппроксимируется как смесь молекул с различным числом точек ветвления. Вышеупомянутые теории основаны на общих допущениях: в них, во-первых, диаметр трубки остается постоянным, во-вторых, степень растяжения цепи зависит от скорости деформации.

Путем введения функции молекулярного напряжения (Molecular Stress Function — MSF) и предположения о переменном диаметре трубки монодисперсная модель Дои–Эдвардса была распространена на случай учета полидисперсности, а также на описание динамики длинноцепных разветвленных полимеров, смесей полимеров и даже полимерных сетей [8, 9]. Теория MSF предполагает, что растяжение трубки является скорее функцией истории деформации, чем скорости деформации, и на начальном этапе течения в случае одноосного растяжения диаметр трубки уменьшается по мере увеличения деформации. Последняя версия теории MSF, которая предназначена для учета свойств длинноцепных разветвленных полимеров, основана на функции энергии деформации. В этом случае времена релаксации связаны с растяжением основной цепи и сжатием ответвлений, либо с их ориентацией. В этом варианте модели MSF функция молекулярного напряжения определяется из эволюционного уравнения, в которое входят два нелинейных параметра. Один из них представляет собой отношение молярной массы разветвленного полимера к молярной массе основной цепи и задает наклон зависимости вязкости при растяжении в переходном течении растяжения. Второй параметр связан с максимальным растяжением цепи, которое возможно у макромолекулы полимера в потоке до начала проскальзывания цепей вдоль друг друга без дальнейшего натяжения. Этот параметр отвечает установившейся вязкости при одноосном растяжении [10, 11].

В работах [12–14] представлены реологические свойства различных расплавов полиэтиленов при простом сдвиге и одноосном растяжении и проведено сравнение с моделью «rom-rom», расширенной моделью Дои–Эдвардса, MSF моделью [4, 8, 9].

Альтернативой этим теориям является мезоскопический подход, изложенный в работах [15–24]. В его основу положена модель Каргина–Слонимского–Рауза с дополнительным предположением об анизотропном характере взаимодействия макромолекулы со своим окружением [16, 17]. Эта модель называется модифицированной моделью Виноградова–Покровского или mVP моделью. В этом случае анизотропия релаксационного взаимодействия определяется размерами и ориентацией макромолекулярного клубка. Дальнейшая модификация этого подхода связана с обобщением

на многомодовый случай, что позволило с приемлемой для практики точностью описать стационарные и нестационарные вискозиметрические функции при простом сдвиге и одноосном растяжении [21–23]. При этом оказалось, что при больших скоростях растяжения подходы в [4], [9] и [16, 17] демонстрируют различное поведение. Так, для моделей «rom-rom» [4] и MSF [9] стационарная вязкость при растяжении есть убывающая функция скорости растяжения, а в случае модели mVP [16, 17] она выходит на стационарное значение.

Таким образом, целью настоящей работы является дальнейшее совершенствование записи в модели закона внутреннего трения макромолекулы, которое позволит:

- устранить несоответствие в характере поведения функция скорости растяжения;
- рассчитать вязкость при одноосном растяжении;
- провести сравнение результатов вычислений с известными из литературных источников экспериментальными данными для расплавов полиэтилена различного строения.

## 2. Модифицированная математическая модель

В основе обобщенной реологической модели Виноградова–Покровского [17, 18] лежат уравнения движения полимерной молекулы, которые отождествляются с динамикой нелинейной анизотропной «гантели» [17]:

$$\begin{aligned} \sigma'_{ik} &= 3 \frac{\eta_0}{\tau_0} a_{ik}, \\ \frac{d}{dt} a_{ik} - v_{ij} a_{jk} - v_{kj} a_{ji} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0} a_{ik} &= \frac{2}{3} \gamma_{ik} - 3 \frac{\beta}{\tau_0} a_{ij} a_{jk}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь:  $\sigma'_{ik}$  — тензор дополнительных напряжений;  $\eta_0$  и  $\tau_0$  — начальные значения сдвиговой вязкости и времени релаксации (сдвиговая вязкость и время релаксации связаны с концентрацией полимера в системе, а значит, при испарении растворителя меняются, и необходимо знать их как функции концентрации; эти зависимости устанавливаются экспериментально);  $v_{ik}$  — тензор градиентов скорости;  $a_{ik}$  — симметричный тензор анизотропии второго ранга;  $I = a_{ii}$  — первый инвариант тензора анизотропии;

$\gamma_{ik} = \frac{1}{2}(v_{ik} + v_{ki})$  — симметризованный тензор градиентов скорости;  $\beta$  и  $\kappa$  — феноменологические параметры модели, учитывающие изменение размеров и формы макромолекулярного клубка.

В первых вариантах модели [17–20] параметры  $\beta$  и  $\kappa$  считались постоянными. Построенные с учетом этого различные теоретические зависимости проверялись на соответствие вискозиметрическим течениям конкретных полимерных жидкостей при простом сдвиге и одноосном растяжении. В частности показано, что реологическое уравнение состояния (1) описывает такие наблюдаемые на практике эффекты, как названная выше аномалия вязкости, первая и вторая разности нормальных напряжений, рост вязкости при растяжении и выход ее на стационарное значение. При этом наблюдалось хорошее согласование теоретических и экспериментальных зависимостей в широкой области скоростей деформации.

При расчете наложения малых осциллирующих колебаний на простое сдвиговое течение в параллельном и ортогональном сдвигу направлениях также использовалась реологическая модель (1). По результатам вычислений строились зависимости тензора напряжений от градиентов скорости и от времени [17–19]. Это позволило найти составляющие комплексного модуля сдвига, динамической вязкости и угла динамических потерь в зависимости от частоты вынуждающих колебаний, скорости сдвига и числа Деборы  $De$ . Далее, посредством сравнения полученных теоретических кривых и кривых, соответствующих опытным данным, взятым из литературы, проверялось их качественное соответствие. Сопоставление подтвердило адекватность реологической модели (1), что позволяет использовать ее при расчете более сложных течений, чем реализуемые в вискозиметрах [19–20].

Исследования показывают [21–23], что более реальной является ситуация, когда параметры  $\beta$  и  $\kappa$  зависят от тензора анизотропии или его инвариантов. Например,  $\beta$  и  $\kappa$  могут быть медленно возрастающими функциями первого инварианта тензора анизотропии  $I$ . В работах [21–23] в качестве параметров для анизотропного закона трения используются выражения вида:

$$\beta(I) = \frac{\beta_0 + pI}{1 + pI}, \quad \kappa(I) = \frac{\kappa_0 + pI}{1 + pI}. \quad (2)$$

Здесь  $\beta_0$  и  $\kappa_0$  — начальные значения параметров анизотропии,  $p$  — числовой параметр, учитывающий влияние первого инварианта  $I$  на значения  $\beta_0$  и  $\kappa_0$ .

Рассмотрим на основе модели (1), (2), как ведет себя вязкость при одноосном растяжении в зависимости от скорости растяжения. Для проведения расчетов по установлению напряжений при одноосном растяжении учтем, что в этом случае только диагональные элементы тензора градиентов скорости отличны от нуля:  $v_{11} = \dot{\epsilon}$ ,  $v_{33} = v_{22} = -\dot{\epsilon}/2$ , где  $\dot{\epsilon}$  — относительная скорость растяжения, а система уравнений (1) и (2) представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений третьего порядка, которую можно решать численно. В качестве начальных условий возьмем  $a_{ij}(0) = 0$ , что соответствует деформированию из состояния покоя, а вязкость при растяжении определим как  $\lambda(\epsilon, t) = \frac{\sigma'_{11} - \sigma'_{22}}{\dot{\epsilon}}$ , а ее стационарное значение  $\lambda(\epsilon)$  найдем методом установления.

Как видно из рисунка 1, при больших скоростях растяжения  $\dot{\epsilon}$  вязкость  $\lambda(\epsilon)$  выходит на стационарное значение. Это не согласуется с экспериментальными данными из [12–14], поэтому вместо выражений (2) предлагаем ввести новые зависимости для параметров  $\beta$  и  $\kappa$ :

$$\beta(I) = \frac{\beta_0 + pI}{1 + \sqrt{pI}}, \quad \kappa(I) = \frac{\kappa_0 + pI}{1 + \sqrt{pI}}. \quad (3)$$

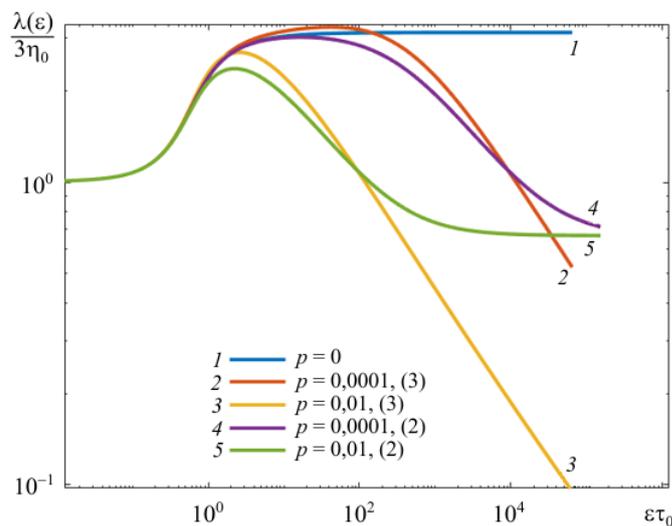


Рис. 1. Зависимость нормализованной стационарной вязкости при растяжении от безразмерной скорости растяжения  $\epsilon\tau_0$

На рисунке 1 приведены кривые, изображающие характеры законов (2) и (3). При  $p = 0$  вязкость при растяжении — это возрастающая функция скорости растяжения. При значениях  $p$ , отличных от нуля, зависимость вязкости при растяжении проходит через максимум. В случае применения соотношений (3) при больших  $\epsilon$  функция  $\lambda(\epsilon)$  является монотонно убывающей, что согласуется и с экспериментальными данными, и с предсказаниями других моделей [10–14]. При этом видно, что влияние параметра  $p$  в предлагаемой в данной работе модели аналогично влиянию параметра  $q$  в «rot-rot» модели [2–4], который равен числу ветвлений на концах модели и поэтому учитывает степень разветвленности макромолекулы полимера. Опираясь на эту аналогию, рассмотрим, можно ли аппроксимацию (3) использовать для описания динамики как линейных, так и разветвленных полимеров.

Как уже было отмечено выше, для повышения прогностической способности реологической модели требуется ее обобщение на многомодовый случай. Так, с этой целью в модель [22, 23] вводятся новые переменные:  $n$  — количество мод,  $\alpha$  — номер моды, а также вместо (1) следует записать:

$$\sigma'_{ik} = 3 \sum_{\alpha=1}^n \frac{\eta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ik}^{\alpha}, \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} a_{ik}^{\alpha} - v_{ij} a_{jk}^{\alpha} - v_{kj} a_{ji}^{\alpha} + \frac{1 + (\kappa_{\alpha} - \beta_{\alpha}) a_{jj}^{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ik}^{\alpha} = \frac{2}{3} \gamma_{ik} - 3 \frac{\beta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ij}^{\alpha} a_{jk}^{\alpha},$$

где  $\eta_{\alpha}$  — набор вязкостей,  $\tau_{\alpha}$  — времена релаксации,

$$\beta_{\alpha} = \frac{\beta_0^{\alpha} + P_0^{\alpha} I_{\alpha}}{1 + \sqrt{P_0^{\alpha} I_{\alpha}}}, \quad \kappa_{\alpha} = 1, 2\beta_{\alpha}, \quad I_{\alpha} = a_{11}^{\alpha} + a_{22}^{\alpha} + a_{33}^{\alpha}. \quad (5)$$

Таким образом, параметрами модели (4), (5) являются наборы  $\eta_{\alpha}$ ,  $\tau_{\alpha}$ ,  $\beta_0^{\alpha}$  и  $P_0^{\alpha}$ . При этом  $\eta_{\alpha}$ ,  $\tau_{\alpha}$  называются максвелловскими, они задают границы области линейной вязкоупругости, а  $\beta_0^{\alpha}$  и  $P_0^{\alpha}$  отвечают за нелинейные эффекты. И если максвелловские параметры определяются по результатам осцилляционных измерений компонент динамического модуля сдвига и их нахождение не вызывает затруднений, то в нелинейной области все сложнее. При большом количестве релаксационных процессов число параметров  $\beta_0^{\alpha}$  и  $P_0^{\alpha}$  тоже велико, а их нахождение становится нетривиальной задачей.

Число определяемых параметров можно уменьшить, если использовать для их записи простые зависимости от номера моды  $\alpha$ . Как показали предварительные расчеты,  $\beta_0^{\alpha}$  и  $P_0^{\alpha}$  должны быть монотонно убывающими функциями  $\alpha$ :

$$\beta_0^{\alpha} = \frac{B}{1 + (\alpha - l)^2}, \quad P_0^{\alpha} = \frac{P}{1 + (\alpha - l)^2}. \quad (6)$$

Видно, что в набор параметров зависимостей (6), кроме  $\eta_{\alpha}$ ,  $\tau_{\alpha}$ , входят число  $l$  и два параметра:  $B$  и  $P$ . Выберем  $l$ , равное 1,5. Тогда для первой и второй мод будут справедливы равенства:  $\beta_0^1 = \beta_0^2$  и  $P_0^1 = P_0^2$ , и тем самым обеспечивается монотонность зависимости от номера моды.

Использование представления (6) позволило уменьшить число определяемых параметров реологической модели, по отношению к (4), (5), до двух, но сами выражения (6) нуждаются в дополнительном обосновании. При этом номер моды  $\alpha$ , как и в большинстве многомодовых модификаций реологических моделей [10–14], нельзя напрямую связать с молекулярной массой полимера. Поэтому любые предложенные зависимости будут носить феноменологический характер, а их приемлемость будет оцениваться по результатам сопоставления вискозиметрических функций с экспериментальными данными.

### 3. Сравнение с экспериментами

Для сравнения расчетов на основе предложенных в предыдущем разделе модельных представлений и экспериментами были взяты данные испытаний из [10–14], полученные для пяти образцов из промышленного полиэтилена низкой плотности. Материалы всех образцов имеют сильно разветвленную структуру; их реологические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Реологические свойства материалов образцов

Характеристика	Обозначение	Марка полимера				
		LDPE Escorene	LDPE Bralen	LDPE-D	LDPE 1	LDPE 2
Среднемассовая масса, кг/моль	$M_w$	366,3	262	160	345	258
Среднечисловая молекулярная масса	$M_w/M_n$	12,1	8,19	8,9	11	7,5
Начальная сдвиговая вязкость, Па·с	$\eta_0$	77103	62319	27700	870000	54500

На практике измерения проводились:

- для образцов из LDPE Bralen и LDPE Escorene — на реометре ARES 2000, оснащённом универсальной тестирующей платформой SER-HV-A01, при температуре 200°C [12];
- для образцов из LDPE-D — на реометре типа Meissner, при температуре 125°C;
- для образцов из LDPE 1 и LDPE 2 — на реометре ARES-EVF при 150°C.

Для полиэтиленов марок LDPE Bralen и LDPE Escorene экспериментальные данные ранее использовались в модели MSF (см. [14]).

Следует отметить, что изучаемые образцы представляют собой промышленные полиэтилены, которые были произведены:

- LDPE Bralen и LDPE-D — в автоклавном реакторе;
- LDPE Escorene, LDPE 1 и LDPE 2 — в промышленном трубчатом реакторе.

Дискретные спектры релаксации экспериментальных образцов (значения модулей упругости  $g_\alpha$  и времен релаксации  $\tau_\alpha$ , а также число релаксационных мод) были взяты из работ [10–14] и представлены в таблице 2. Величины вязкостей находились по формуле:  $\eta_\alpha = g_\alpha \tau_\alpha$ .

Таблица 2. Значения максвелловских реологических параметров

$\alpha$	LDPE Escorene		LDPE Bralen		LDPE D		LDPE 1		LDPE 2	
	$g_\alpha$ , Па	$\tau_\alpha$ , с								
1	109430	0,00154	121440	0,00134	80000	0,007	1650000	0,00001212	1340000	0,000003419
2	37353	0,00633	35292,2	0,0052	15000	0,05	826000	0,0000768	340000	0,00001022
3	32409	0,02602	33442,9	0,02015	12000	0,3	165000	0,0003911	134000	0,001235
4	15251	0,10686	19480,3	0,07804	2500	1,5	72900	0,06116	28500	0,11476
5	11081	0,43891	11923,4	30,23	1000	10	21500	0,9988	12900	0,61152
6	4835,1	1,8028	5763,63	1,17104	100	90	6150	8,488	3210	4,5997
7	1986,7	7,4049	2574,63	4,53626			3160	31,73	1580	23,222
8	494,69	30,415	800,865	17,5722			1040	492,7	139	75,61
9	110,16	124,93	213,412	68,0695						
10	33,377	513,13	34,6864	263,681						

Далее на рисунке 2 приводятся кривые вязкости при одноосном растяжении, полученные с помощью модели (4), а также построенные на основе экспериментальных данных для каждого полимерного образца при различных скоростях растяжения.

Параметры модели были следующими:

- для образцов из LDPE Escorene и LDPE 2  $B = 2,5$ ,  $P = 0,2$ ;
- для образцов из LDPE Bralen и LDPE 1  $B = 0,25$ ,  $P = 0,2$ ;
- для образцов из LDPE-D  $B = 0,6$ ,  $P = 0,01$ .

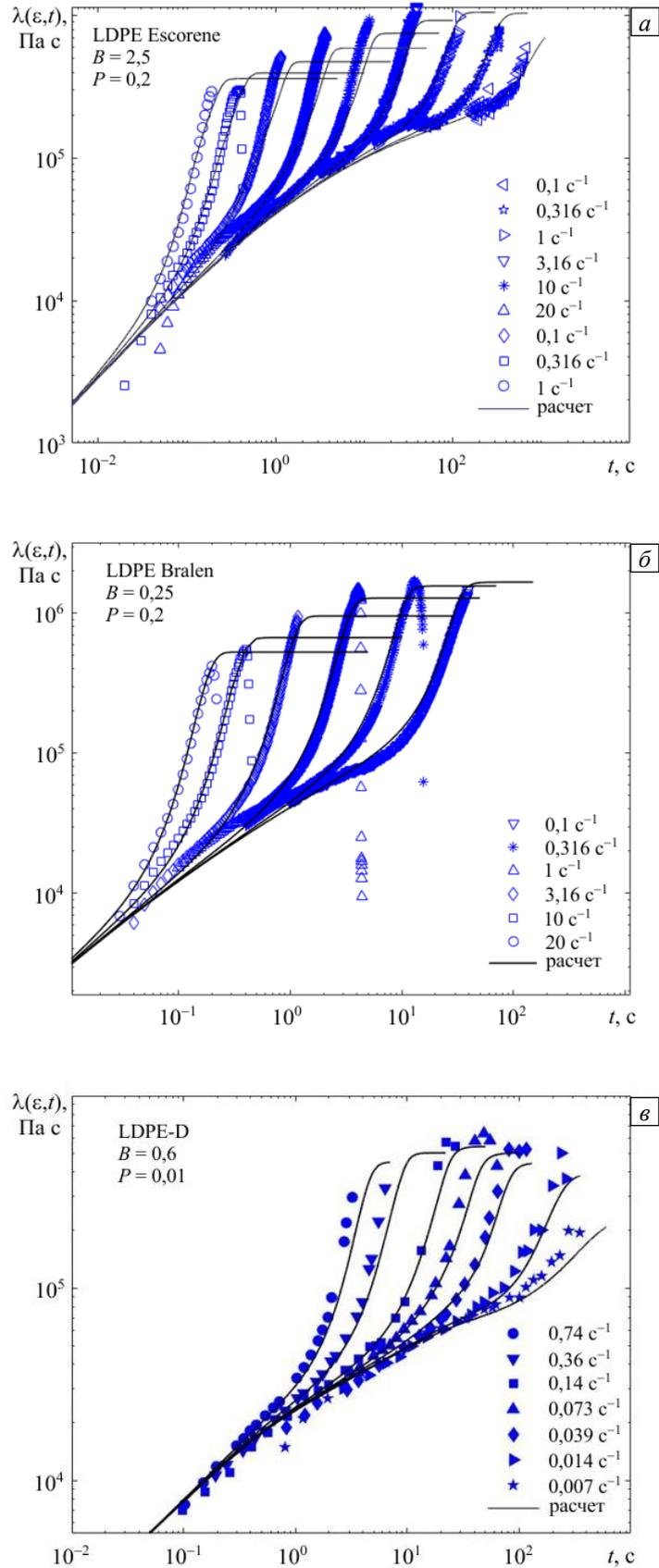
Такие значения выбирались из условия наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных зависимостей. Сама процедура выбора значений  $B$  и  $P$  состояла из двух этапов. На первом этапе для различных значений  $B$  и  $P$  рассчитывались стационарные значения вязкости при одноосном растяжении —  $\lambda(\varepsilon)$ , и определялось соответствующее среднеквадратическое отклонение. Затем с найденными значениями  $B$  и  $P$  устанавливались зависимости нестационарной вязкости —  $\lambda(\varepsilon, t)$ . Детали этой процедуры можно найти в работе [23], где она была использована для модели с представлениями параметров вида (2).

Из рисунков видно, что модель mVP [17, 18] с параметрами (4)–(6) достаточно хорошо описывает наклон временной зависимости вязкости для обсуждаемых образцов.

Численные расчеты нестационарных вискозиметрических функций при одноосном растяжении по модели (4)–(6) выполнялись методом Рунге–Кутты, а их стационарные значения получались методом установления. При этом приходилось учитывать тот факт, что времена релаксации для различных мод могут отличаться в десятки тысяч раз. То есть временные зависимости для каждой моды были рассчитаны с различной величиной временного шага. В дальнейшем при нахождении напряжений требовалась интерполяция. Однако не всегда удавалось добиться нужной точности вычислений, что видно, например, на рисунке 2г при малых временах наблюдения. Детали выполненных расчетов изложены в [18, 19] для одномодовой модели. Из предыдущих расчетов [22, 23], основанных на законе (2), видно, что предложенная авторами данной работы модель довольно хорошо качественно описывает немонотонную зависимость вязкости при одноосном растяжении и что для этой модели выполняется правило Кокса–Мерца [24].

Из рисунков видно, что модель с модификациями вида (4)–(6) достаточно хорошо воспроизводит начальный участок нестационарной зависимости вязкости при растяжении. Но при больших скоростях растяжения и больших временах поведение модели и экспериментального образца существенно различаются. Однако этот недостаток присущ и другим реологическим моделям (см. публикации [1–18]).

Следует отметить, что в работах [12, 13] производится сопоставление полученных экспериментальных данных с расчетами по другим реологическим моделям: модифицированной модели Прокунина–Леорова [12], «rot-rot» модели [2] и расширенной «rot-rot» модели [4]. Результаты сравнения экспериментальных данных с расчетами по другим моделям показывают, что модель с учетом (4)–(6) обеспечивает точность предсказаний не меньшую, чем расширенная «rot-rot» модель [10] и модель MSF [14] и дает лучшие результаты, чем модель Прокунина–Леорова, многомодовая модель Гизекуса [12] и, тем более, одномодовое приближение, используемое в [18, 19].



**Рис. 2.** Экспериментальные (символьные обозначения) и расчетные (сплошная линия) временные зависимости вязкости в процессе одноосного растяжения образцов при различных скоростях деформации: LDPE Escorene (а); LDPE Bralen (б); LDPE-D (в); LDPE 1 (г); LDPE 2 (д)

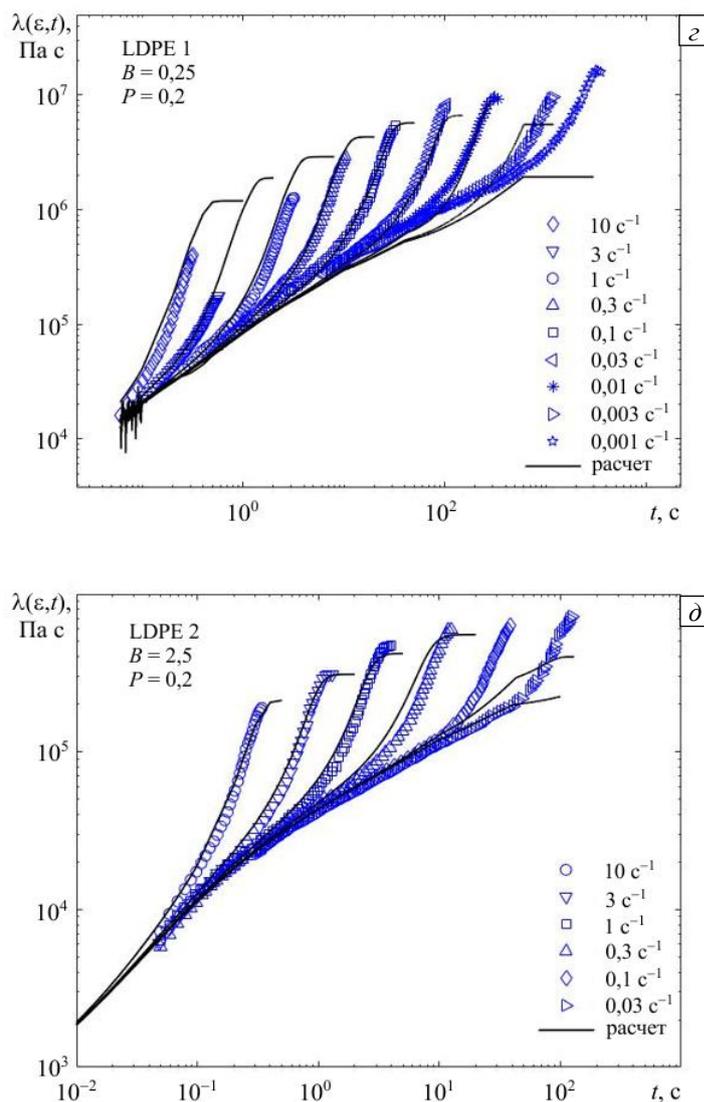


Рис. 2. Продолжение

#### 4. Заключение

На основании проделанных исследований можно сделать выводы:

- хотя предложенная многомодовая модель и получена как развитие теоретических представлений о динамике линейных полимерных цепей, она позволяет достаточно точно описать нестационарные зависимости вязкости расплавов разветвленных полимеров от времени при одноосном растяжении;
- модель, как ожидают авторы, окажется пригодной и для концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров;
- модель может стать основой для изучения более сложных течений растворов и расплавов полимеров с различной структурой макромолекул.

#### Литература

1. Doi M., Edwards S.F. The theory of polymer dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1988. 391 p.
2. McLeish T.C.B. Molecular rheology of H-polymers // *Macromolecules*. 1988. Vol. 21. P. 1062-1070. <https://doi.org/10.1021/ma00182a037>
3. McLeish T.C.B., Larson R.G. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer // *J. Rheol.* 1998. Vol. 42. P. 81-110. <https://doi.org/10.1122/1.550933>
4. Inkson N.J., McLeish T.C.B., Harlen O.G., Groves D.J. Predicting low density polyethylene melt rheology in elongational and shear flows with “pom-pom” constitutive equations // *J. Rheol.* 1999. Vol. 43. P. 873-896. <https://doi.org/10.1122/1.551036>

5. Marrucci G., Ianniruberto G. Interchain pressure effect in extensional flows of entangled polymer melts // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37. P. 3934-3942. <https://doi.org/10.1021/ma035501u>
6. Majesté J.C., Carrot C., Stanescu P. From linear viscoelasticity to the architecture of highly branched polyethylene // *Rheol. Acta*. 2003. Vol. 42. P. 432-442. <https://doi.org/10.1007/s00397-003-0297-8>
7. Mead D.W., Larson R.G., Doi M. A molecular theory for fast flows of entangled polymers // *Macromolecules*. 1998. Vol. 31. P. 7895-7914. <https://doi.org/10.1021/ma980127x>
8. Rolón-Garrido V.H., Wagner M.H. The MSF model: relation of nonlinear parameters to molecular structure of long chain branched polymer melts // *Rheol. Acta*. 2007. Vol. 46. P. 583-593. <https://doi.org/10.1007/s00397-006-0136-9>
9. Rolón-Garrido V.H., Wagner M.H., Luap C., Schweizer T. Modeling non-Gaussian extensibility effects in elongation of nearly monodisperse polystyrene melts // *J. Rheol.* 2006. Vol. 50. P. 327-340. <https://doi.org/10.1122/1.2184127>
10. Rolón-Garrido V.H., Pivokonsky R., Filip P., Zatloukal M., Wagner M.H. Modelling elongational and shear rheology of two LDPE melts // *Rheol. Acta*. 2009. Vol. 48. P. 691-697. <https://doi.org/10.1007/s00397-009-0366-8>
11. Aho J., Rolón-Garrido V.H., Syrjälä S., Wagner M.H. Extensional viscosity in uniaxial extension and contraction flow – Comparison of experimental methods and application of the molecular stress function model // *J. Non-Newton Fluid Mech.* 2010. Vol. 165. P. 212-218. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2009.12.003>
12. Pivokonsky R., Zatloukal M., Filip P. On the predictive/fitting capabilities of the advanced differential constitutive equations for branched LDPE melts // *J. Non-Newton Fluid Mech.* 2006. Vol. 135. P. 58-67. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2006.01.001>
13. Pivokonsky R., Filip P. Predictive/fitting capabilities of differential constitutive models for polymer melts – reduction of nonlinear parameters in the eXtended Pom-Pom model // *Colloid Polym. Sci.* 2014. Vol. 292. P. 2753-2763. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3308-7>
14. Abbasi M., Ebrahimi N.G., Nadali M., Esfahani M.K. Elongational viscosity of LDPE with various structures: employing a new evolution equation in MSF theory // *Rheol. Acta*. 2012. Vol. 51. P. 163-177. <https://doi.org/10.1007/s00397-011-0572-z>
15. Покровский В.Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978. 136 с.
16. Покровский В.Н., Пышнограй Г.В. Простые формы определяющего уравнения концентрированных растворов и расплавов полимеров как следствие молекулярной теории вязкоупругости // *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1991. № 1. С. 71-77. (English version <https://doi.org/10.1007/BF01050113>)
17. Пышнограй Г.В., Покровский В.Н., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н., Образцов И.Ф. Определяющее уравнение нелинейных вязкоупругих (полимерных) сред в нулевом приближении по параметрам молекулярной теории и следствия для сдвига и растяжения // *ДАН*. 1994. Т. 339, № 5. С. 612-615.
18. Пышнограй Г.В., Алтухов Ю.А. Микроструктурный подход в теории течения линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе // *Высокомолекулярные соединения, серия А*. 1996. Т. 38, № 7. С. 1185-1193.
19. Pyshnograi G.V., Gusev A.S., Pokrovskii V.N. Constitutive equations for weakly entangled linear polymers // *J. Non-Newton Fluid Mech.* 2009. Vol. 164. P. 17-28. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2009.07.003>
20. Кошелев К.Б., Пышнограй Г.В., Толстых М.Ю. Моделирование трехмерного течения полимерного расплава в сходящемся канале с прямоугольным сечением // *Изв. РАН. МЖГ*. 2015. № 3. С. 3-11. (English version <https://doi.org/10.1134/S0015462815030011>)
21. Аль Джода Х.Н.А., Афонин Г.Л., Мерзликina Д.А., Филип П., Пивоконский Р., Пышнограй Г.В. Модификация закона внутреннего трения в мезоскопической теории текучих полимерных сред // *МКМК*. 2013. Т. 19, № 1. С. 128-140.
22. Мерзликina Д.А., Филип П., Пивоконский Р., Пышнограй Г.В. Многомодовая реологическая модель и следствия для простого сдвига и растяжения // *МКМК*. 2013. Т. 19, № 2. С. 254-261.
23. Мерзликina Д.А., Пышнограй Г.В., Пивоконский Р., Филип П. Реологическая модель для описания вискозиметрических течений расплавов разветвленных полимеров // *ИФЖ*. 2016. Т. 89, № 3. С. 643-651. (English version <https://doi.org/10.1007/s10891-016-1423-7>)
24. Pokrovskii V.N. The mesoscopic theory of polymer dynamics. Springer, 2010. 256 p. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-2231-8>

## References

1. Doi M., Edwards S.F. *The theory of polymer dynamics*. Oxford: Clarendon Press, 1988. 391 p..
2. McLeish T.C.B. Molecular rheology of H-polymers. *Macromolecules*, 1988, vol. 21, pp. 1062-1070. <https://doi.org/10.1021/ma00182a037>
3. McLeish T.C.B., Larson R.G. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer. *J. Rheol.*, 1998, vol. 42, pp. 81-110. <https://doi.org/10.1122/1.550933>
4. Inkson N.J., McLeish T.C.B., Harlen O.G., Groves D.J. Predicting low density polyethylene melt rheology in elongational and shear flows with “pom-pom” constitutive equations. *J. Rheol.*, 1999, vol. 43, pp. 873-896. <https://doi.org/10.1122/1.551036>
5. Marrucci G., Ianniruberto G. Interchain pressure effect in extensional flows of entangled polymer melts. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, pp. 3934-3942. <https://doi.org/10.1021/ma035501u>
6. Majesté J.C., Carrot C., Stanescu P. From linear viscoelasticity to the architecture of highly branched polyethylene. *Rheol. Acta*, 2003, vol. 42, pp. 432-442. <https://doi.org/10.1007/s00397-003-0297-8>
7. Mead D.W., Larson R.G., Doi M. A molecular theory for fast flows of entangled polymers. *Macromolecules*, 1998, vol. 31, pp. 7895-7914. <https://doi.org/10.1021/ma980127x>
8. Rolón-Garrido V.H., Wagner M.H. The MSF model: relation of nonlinear parameters to molecular structure of long chain branched polymer melts. *Rheol. Acta*, 2007, vol. 46, pp. 583-593. <https://doi.org/10.1007/s00397-006-0136-9>
9. Rolón-Garrido V.H., Wagner M.H., Luap C., Schweizer T. Modeling non-Gaussian extensibility effects in elongation of nearly monodisperse polystyrene melts. *J. Rheol.*, 2006, vol. 50, pp. 327-340. <https://doi.org/10.1122/1.2184127>

10. Rolón-Garrido V.H., Pivokonsky R., Filip P., Zatloukal M., Wagner M.H. Modelling elongational and shear rheology of two LDPE melts. *Rheol. Acta*, 2009, vol. 48, pp. 691-697. <https://doi.org/10.1007/s00397-009-0366-8>
11. Aho J., Rolón-Garrido V.H., Syrjäälä S., Wagner M.H. Extensional viscosity in uniaxial extension and contraction flow – Comparison of experimental methods and application of the molecular stress function model. *J. Non-Newton Fluid Mech.*, 2010, vol. 165, pp. 212-218. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2009.12.003>
12. Pivokonsky R., Zatloukal M., Filip P. On the predictive/fitting capabilities of the advanced differential constitutive equations for branched LDPE melts. *J. Non-Newton Fluid Mech.*, 2006, vol. 135, pp. 58-67. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2006.01.001>
13. Pivokonsky R., Filip P. Predictive/fitting capabilities of differential constitutive models for polymer melts – reduction of nonlinear parameters in the eXtended Pom-Pom model. *Colloid Polym. Sci.*, 2014, vol. 292, pp. 2753-2763. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3308-7>
14. Abbasi M., Ebrahimi N.G., Nadali M., Esfahani M.K. Elongational viscosity of LDPE with various structures: employing a new evolution equation in MSF theory. *Rheol. Acta*, 2012, vol. 51, pp. 163-177. <https://doi.org/10.1007/s00397-011-0572-z>
15. Pokrovskiy V.N. *Statisticheskaya mekhanika razbavlennykh suspenziy* [Statistical mechanics of diluted suspensions]. Moscow, Nauka, 1978. 136 p.
16. Pokrovskii V.N., Pyshnograï G.V. Simple forms of determining equation of concentrated polymer solutions and melts as a consequence of molecular viscoelasticity theory. *Fluid Dyn.*, 1991, vol. 26, pp. 58-64. <https://doi.org/10.1007/BF01050113>
17. Pyshnograï G.V., Pokrovskii V.N., Yanovskii Yu.G., Karnet Yu.N., Obraztsov I.F. Constitutive equation of nonlinear viscoelastic (polymeric) media in zero approximation with respect to molecular-theory parameters and the consequences of shear and tension. *Physics – Doklady*, 1994, vol. 39, pp. 889-892.
18. Pyshnograï G.V., Altukhov Yu.A. Microstructural approach in the theory of flow of linear polymers and related effects. *Polym. Sci. A*, 1996, vol. 38, pp. 766-774.
19. Pyshnograï G.V., Gusev A.S., Pokrovskii V.N. Constitutive equations for weakly entangled linear polymers. *J. Non-Newton Fluid Mech.*, 2009, vol. 164, pp. 17-28. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2009.07.003>
20. Koshelev K.B., Pyshnograï G.V., Tolstykh M.Yu. Modeling of the three-dimensional flow of polymer melt in a convergent channel of rectangular cross-section. *Fluid Dyn.*, 2015, vol. 50, p. 315-321. <https://doi.org/10.1134/S0015462815030011>
21. Al Joda H.N.A., Afonin G.L., Merzlikina D.A., Philip P., Pivokonsky R., Pyshnograï G.V. Modification of the internal friction law in mesoscopic theory flowable polymer media. *MKMK – Mechanics of composite materials and design*, 2013, vol. 19, no. 1, pp. 128-140.
22. Merzlikina D.A., Philip P., Pivokonsky R., Pyshnograï G.V. Multimode rheological model and findings for simple shear and elongation. *MKMK – Mechanics of composite materials and design*, 2013, vol. 19, no. 2, pp. 254-261.
23. Merzlikina D.A., Pyshnograï G.V., Pivokonskii R., Filip P. Rheological model for describing viscometric flows of melts of branched polymers. *J. Eng. Phys. Thermophy.*, 2016, vol. 89, pp. 652-659. <https://doi.org/10.1007/s10891-016-1423-7>
24. Pokrovskii V.N. *The mesoscopic theory of polymer dynamics*. Springer, 2010. 256 p. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-2231-8>

Поступила в редакцию 07.04.2020; после доработки 14.04.2020; принята к опубликованию 15.04.2020

---

Сведения об авторах

Макарова Мария Александровна, кфмн, доц., Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (АлтГТУ), 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46; e-mail: maria\_makarova\_ka@mail.ru

Малыгина Анжела Сергеевна, б/с, студ., АлтГТУ; e-mail: ma.malygina.98@mail.ru

Пышнограï Григорий Владимирович, дфмн, проф., АлтГТУ; e-mail: pyshnograï@mail.ru

Рудаков Глеб Олегович, б/с, студ., Алтайский государственный университет (АлтГУ), 656049, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 61; e-mail: raga\_96@mail.ru