

Нахождение линейного спектра (λ_i, η_{Vi}) и η_N :

$$\sum_{j=1}^n \left[\left[\left(G'(\omega_j) - \sum_{i=1}^m \frac{\eta_{Vi} \lambda_i (\omega_j)^2}{1 + (\lambda_i)^2 (\omega_j)^2} \right) / G'(\omega_j) \right]^2 + \left[\left(G''(\omega_j) - \eta_N \omega_j - \sum_{i=1}^m \frac{\eta_{Vi} \omega_j}{1 + (\lambda_i)^2 (\omega_j)^2} \right) / G''(\omega_j) \right]^2 \right] \Rightarrow \min$$

$$G'(\omega_j) \approx \sum_{i=1}^m \frac{\eta_{Vi} \lambda_i (\omega_j)^2}{1 + (\lambda_i)^2 (\omega_j)^2}, \quad G''(\omega_j) \approx \eta_N \omega_j + \sum_{i=1}^m \frac{\eta_{Vi} \omega_j}{1 + (\lambda_i)^2 (\omega_j)^2}. \text{ где } j=1 \dots n - \text{ порядковый номер экспериментальных точек,}$$

m – количество мод. В отличие от работы авторов Calina A. et al. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2010. doi: 10.1016/j.jnnfm.2010.08.008) мы использовали относительные отклонения экспериментальных и расчетных значений динамических модулей, что позволило улучшить точность аппроксимации.

Модель Гиезекуса, набор α_i рассчитывается из условия минимизации:

$$F(\alpha_1, \dots, \alpha_m) = \sum_{k=1}^n \left[\left(\tau_{k(\text{experiment})} - \tau_{k(\text{calc})} \right) / \tau_{k(\text{experiment})} \right]^2 \rightarrow \min,$$

$$2b_i^2 \lambda_i \dot{\gamma} - 2b_i \lambda_i \dot{\gamma} \sqrt{b_i^2 - 4\alpha_i^2 \tau_i^2} + \left(\alpha_i \sqrt{b_i^2 - 4\alpha_i^2 \tau_i^2} + 8\alpha_i b_i \lambda_i \dot{\gamma} \tau_i + \alpha_i \sqrt{b_i^2 - 4\alpha_i^2 \tau_i^2} \right) \tau_i - 2\alpha_i \lambda_i \dot{\gamma} b_i^2 = 0.$$

Модель Фан-Тьен-Таннера (экспоненциальная форма) набор (ξ_i, ε_i) рассчитывается из условия минимизации:

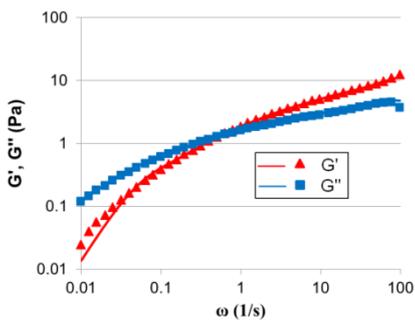
$$F((\xi_i, \dots, \varepsilon_i, \dots)) = \sum_{k=1}^n \left[\left(\tau_{k(\text{experiment})} - \tau_{k(\text{calc})} \right) / \tau_{k(\text{experiment})} \right]^2 \rightarrow \min,$$

$$\tau_k = \frac{\eta_k}{4\lambda_k(1-\xi_k)} \sqrt{(4(1-\xi_k) - \xi_k(3-\xi_k)x_k)x_k}.$$

Модель Ром-Ром (extended form) набор $(q_i, \lambda_{k,i}, \lambda_{s,i}, \alpha_i)$ рассчитывается из условия минимизации:

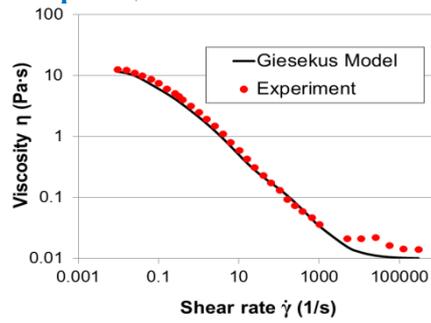
$$F(q_i, \dots, \lambda_{k,i}, \dots, \lambda_{s,i}, \dots, \alpha_i, \dots) = \sum_{k=1}^n \left[\left(\tau_{k(\text{experiment})} - \tau_{k(\text{calc})} \right) / \tau_{k(\text{experiment})} \right]^2 \rightarrow \min$$

$$\tau_k = \frac{3\mu_k}{\lambda_k \lambda_{s0k} \gamma} e^{\frac{2(\Lambda_k - 1)}{q}} \Lambda_k (\Lambda_k - 1), \text{ где } \Lambda_k = \sqrt{1 + \frac{\lambda_k I_1}{3\mu_k}}, \text{ } I_1 - \text{ первый инвариант.}$$



(a)

Аппробация



(b)

Рис. 1. Аппроксимация динамических модулей и кривой эффективной вязкости: точки – эксперимент [Calin A et al. 2010], сплошная – 4 mode Giesekus (наши результаты) (Polyacrylamide 10.000 ppm).

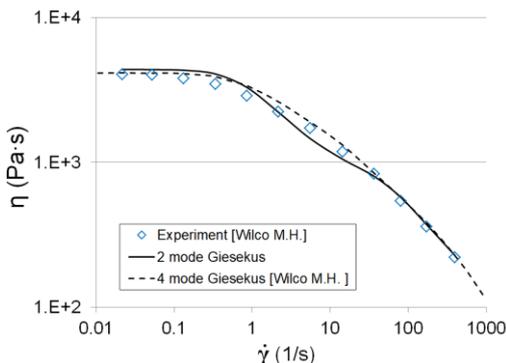


Рис.2. Аппроксимация эффективной вязкости (DSM Stamylan LD 2008 XC43 LDPE melt)

точки – эксперимент [Wilco M.H. et al. J. Non-Newton. Fluid Mech. 2002],
пунктирная кривая – 4 mode Giesekus [Wilco M.H. et al. J. Non-Newton. Fluid Mech. 2002],
сплошная – 2 mode Giesekus (наши результаты).

Метод 1 (подготовка образца) Плоские листы изготавливали с помощью экструзионной приставки смесителя «Brabender PL 2000» (Рис. 3). В качестве исходных материалов были использованы полиэтилен низкой плотности (**LDPE**) марки 15813-020 и полиэтилен высокой плотности (**HDPE**) марки 276-73 (пр-во ПАО «Оргсинтез»). На первом этапе получали листы первично переработанных полимеров (1 цикл). Одну часть листов оставили для испытаний, другую – измельчали и повторно перерабатывали (2 цикл). Из вторично переработанных листов часть оставили для испытаний, оставшийся материал измельчили и повторно переработали (3 цикл). Технологические параметры процесса производства листов представлены в таблице 1.



Таблица 1 – Параметры производства

Полимер	Температура нагрева расплава по зонам экструдера, °С				Скорость вращения шнека, об/мин
	Зона 1	Зона 2	Зона 3	Зона 4	
ПЭНП марки 15813-020	140	180	180	180	51
ПЭВП марки 276-73	140	180	180	180	56

Рис. 3. Общий вид Brabender PL 2000

Метод 2 (подготовка образца)

Произведенную из полиэтилена низкого давления толщиной 1,1 мм (**ПНД**, пр-во ПАО «Оргсинтез») помещали в раствор Br₂ и FeBr₃ выдерживали в течение года.



Исходный образец

После обработки раствором

Рис. 4. Общий вид образцов до и после выдержки в растворе из Br₂ и FeBr₃.

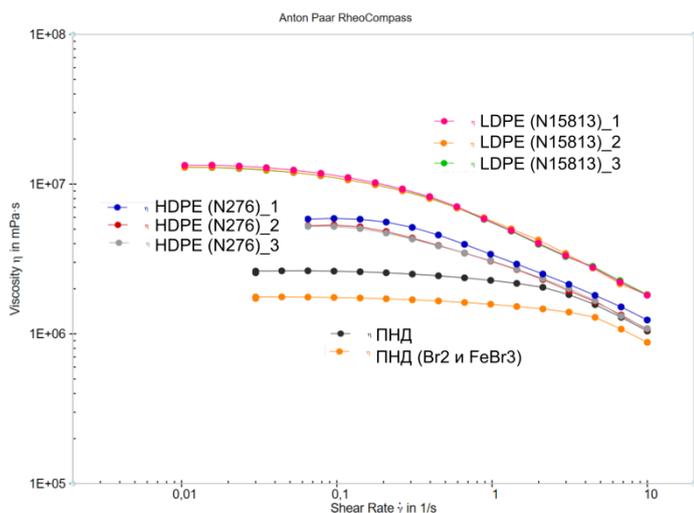


Рис. 5. Кривые вязкости исследуемых образцов.

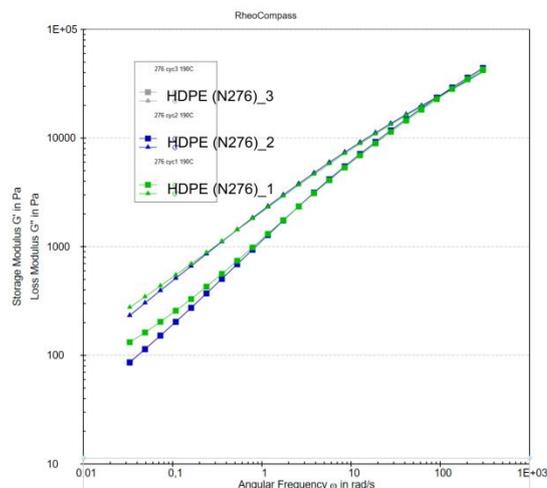


Рис.6. Зависимость динамических модулей от угловой частоты для **HDPE** (здесь и далее **треугольник** – модуль потерь **G''**, **квадрат** – модуль упругости **G'**)

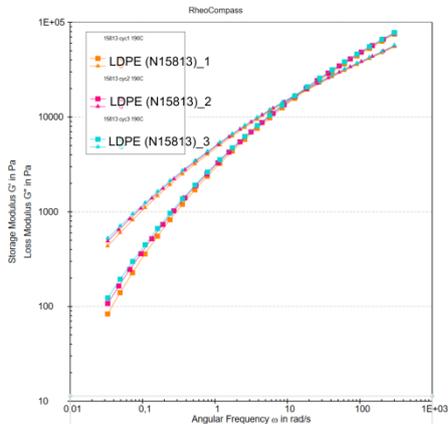


Рис.7. Зависимость динамических модулей от угловой частоты для LDPE

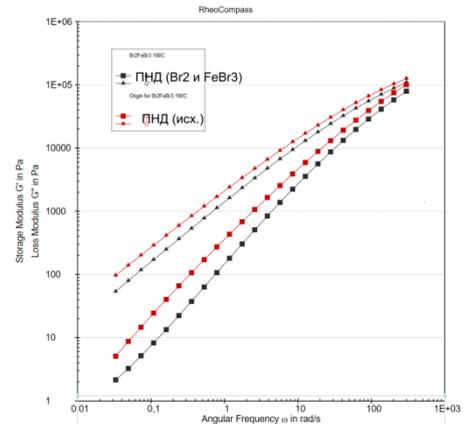


Рис.8. Зависимость динамических модулей от угловой частоты для ПНД

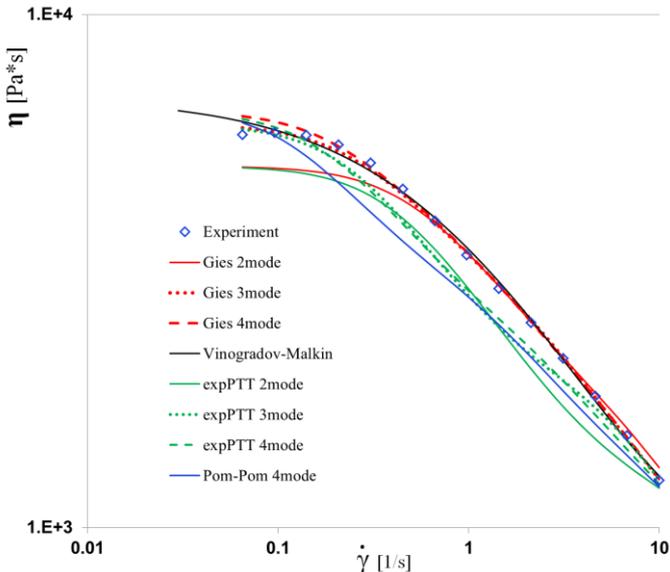


Рис. 9. Аппроксимация кривой вязкости для HDPE

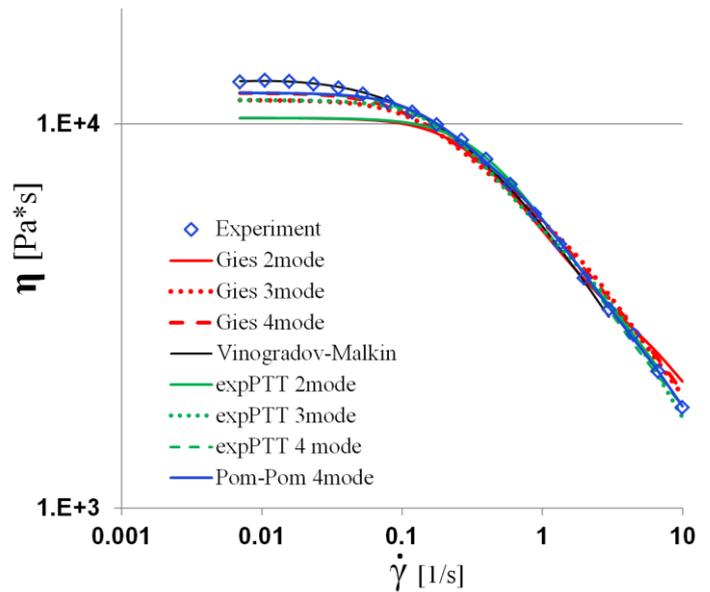


Рис. 10. Аппроксимация кривой вязкости для LDPE

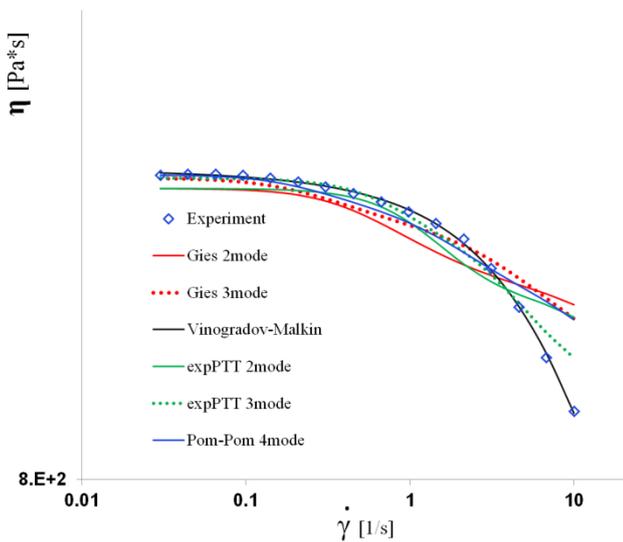


Рис. 11. Аппроксимация кривой вязкости для ПНД

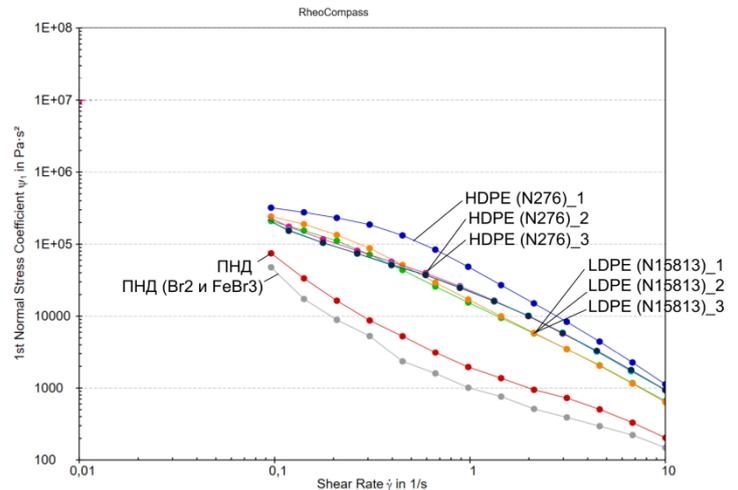


Рис. 12. Коэффициент первой разности нормальных напряжений

Таблица 1. Спектр времени релаксации

HDPE (T=190°C)			LDPE (T=190°C)			ПНД (T=190°C)			
i	λ_i (с)	η_{V_i} (Па·с)	η_N (Па·с)	λ_i (с)	η_{V_i} (Па·с)	η_N (Па·с)	λ_i (с)	η_{V_i} (Па·с)	η_N (Па·с)
2 mode									
1	0.0498373	999.588	159.249	0.051376	1974.61	216.655	0.023	1166.18	435.24
2	2.69537	3909.05		1.9689	8163.25		1.1196	891.5	
3 mode									
1	0.0158502	447.273	115.752	0.2732	3294.65	156.88	2.9104	583.67	318.35
2	0.2718	1422.08		3.9767	7265.7		0.0099	830.21	
3	5.7805	4128.34		0.0172	813.013		0.1567	863.94	