

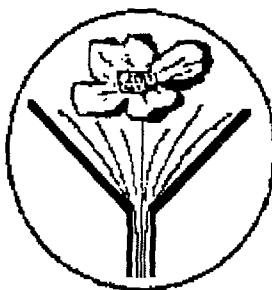
Реологическое общество им. Г.В.Виноградова

Министерство науки Российской Федерации

Российская Академия Наук  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В.Топчиева

## 18-й СИМПОЗИУМ ПО РЕОЛОГИИ

### ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



29 Сентября - 4 Октября  
1996  
Карачарово

УДК 532.135:541.186/6

В сборнике помещены тезисы докладов 18 Симпозиума по реологии. Тематика докладов охватывает широкий круг проблем реологии полимеров, дисперсных систем и биосистем.

Сборник представляет интерес как для научных работников, врачей-практиков так и специалистов, связанных с переработкой полимерных материалов, пищевых продуктов.

Ответственный редактор

профессор, доктор химических наук      В.Г. Куличихин

Редактор-составитель

кандидат технических наук      Л.И. Иванова

Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева РАН,      1996 г.

Дорогой Реолог!

Мы прожили еще два трудных года после Симпозиума в Саратове и в соответствии с Уставом проводим 18-й Симпозиум здесь, в Карабарово. Много изменений произошло за этот период и выживали мы по-разному. Кто-то получал Соросовские гранты, кто-то РФФИ или национальных Фондов поддержки фундаментальной науки, кто-то имел контракты с фирмами... но тем не менее мы выжили и снова встречаемся для обмена научной информацией, обсуждения интересующих всех реологических проблем и просто дружеских бесед за круглым столом на живописных берегах Волги. Вообще эта река очень радушна и гостеприимна к реологам, по крайней мере в последние годы. Мы проводили Симпозиумы и Школы в Казани, Нижнем Новгороде, Саратове... и всегда успешно. Надеюсь, что и эта встреча пройдет на хорошем уровне.

Трудно комментировать заранее Программу Симпозиума, ибо краткие тезисы не всегда соответствуют тому, что ученый в последний момент решает вынести на суд коллег. Но тем не менее, она представляется вполне приемлемой как с точки зрения научной глубины, так и широты охвата проблем, в которых реологические подходы могут сказать свое веское слово.

Отрадно также, что наша география, по крайней мере, не сужается, и участие в Симпозиуме граждан Украины, Белоруссии, Латвии, Таджикистана (!) свидетельствует о правильности принятого несколько лет назад решения об организации Реологического Общества им. Г.В.Виноградова как правопреемника бывшего Реологического Общества СССР. Меняются президенты и правительства, а реология русскоязычных ученых остается вне политики и продолжает волновать и привлекать внимание к своим тайнам молодых и не очень молодых людей.

Не могу не отметить важную роль в развитии Реологического Общества им. Г.В.Виноградова членов его семьи. Благодаря их стараниям, в январе 1996 г. был выполнен один из важнейших пунктов Устава о присуждении ежегодной премии им. Г.В.Виноградова. Первыми лауреатами стали профессора Юрий Федорович Дайнега и Александр Яковлевич Малкин, а также бессменные организаторы Симпозиумов и Школ Людмила Игнатьевна Иванова и Эрнст Исаакович Френкин. Теперь очередь за молодыми реологами.

Так что мы живем и работаем.

Добро пожаловать в Карабарово!

Председатель Реологического Общества  
им. Г.В.Виноградова, профессор

В.Г.Куличихин

## SQUEEZING FLOW RHEOMETRY TO DETERMINE VISCOSITY, WALL SLIP AND YIELD STRESSES OF POLYMER MELTS

H.M. Laun

BASF Aktiengesellschaft, Polymer Research Division

Squeezing a circular disk of polymer melt between parallel plates of the same diameter represents a most simple rheological test. Yet the usefulness of this type of experiment for rheometry has not adequately been taken into account. It will be shown that an approach in analogy to what is done in capillary rheometry yields a straightforward access to the analysis.

Squeezing creates both a radial and axial shear rate profile. The maximal shear rate is reached at the rim for the volume elements at the plate. For a Newtonian fluid the Newtonian rim shear rate follows from the squeezing speed, the Newtonian rim shear stress from the squeezing force. Material squeezed out of the gap is ignored and the rim pressure set to zero. Since a constant squeezing force yields a Newtonian rim shear stress that depends on the momentary sample height it is recommended to run experiments at a constant rim shear stress (creep tests). This kind of test also enables to separate the transient viscoelastic regime from the quasi steady-state regime governed by the viscous flow and partial wall slip. For a power law fluid the conversion to the true rim shear rate and shear stress is performed in analogy to the Rabinowitsch-Weissenberg correction.

For a Newtonian fluid with a slip velocity being proportional to the local shear stress the relation between the force and speed is given by the Hassager equation which contains the contributions due to shear, equibiaxial elongation, and wall slip. The generalisation to a power law fluids is given by the Rady equation.

A Mooney type plot of the Newtonian wall shear rate versus the reciprocal sample height enables to separate the viscoelastic from the viscous regime. A straight line is found in the viscous regime the intersection of which with the ordinate gives the effective bulk shear rate whereas the slope allows to determine the slip velocity. Note that for squeezing flow this plot can be obtained from one single run in contrast to the Mooney plot in capillary rheometry for which independent measurements using different die radii are needed.

When materials with a yield stress are squeezed at a given force the sample deformation comes to a stop at a finite sample thickness. A factor of 1.5 relates the Newtonian rim shear stress calculated for a final height to the true yield stress. The theoretical relation was confirmed by a simulation of the squeezing flow test for a Bingham fluid using the FAM programme POLYFLOW. Squeezing flow at constant force thus represents a simple method to determine the yield stress of the melt.

**Transient and Steady-State Normal Stresses in Concentrated Suspensions  
with viscoelastic matrix**

W. Gleißle, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe (TH), D-76128 Karlsruhe

Measurements on concentrated suspensions, formulated with viscoelastic matrix liquids, indicate lower normal stress differences in the suspensions as in the clear matrix liquid. The first normal stress difference in a suspension decreases with increasing solid fraction if compared at constant shear stress. Simultaneously the transient behaviour of the normal stresses changes dramatically, whilst the transient shear stresses of the matrix and the suspension behave similar, the normal stress growth at the begin of a shear experiment is accelerated in comparison to the normal stresses in the clear liquid. At high solid concentrations the growth of the normal stress is a rapid as the growth of the shear stress. Very high normal stress maxima and tremendous negative normal stresses can be observed after a sudden cessation of the shear flow.

It can be assumed that the steep and rapid increase of the axial force (generated in a torsional rheometer), the high value of the normal stress maximum after start-up, its relatively slow decrease after passing the maximum and the high negative axial force are caused by different internal processes. One process-generating the positiv axial force - likely has a short relaxation time  $\lambda^+$ , while another process-generating a negativ axial force - likely has a long "relaxation time  $\lambda^- > \lambda^+$ ". At steady state shear both processes are in equilibrium.

Measurements of the transient and steady-state pressure distribution in the shear gap of a plate and plate and a cone and plate rheometer were carried out. Significant rim pressures and a flat increase of the pressure with decreasing radius indicate relatively high second normal stress differences in suspensions. The second normal stress difference can be of the same magnitude as the first normal stress difference.

**A MODEL FOR PULTRUSION PROCESS.**

*A. Borzacchiello, M. Giordano, L. Nicolais*

Department of Materials and Production Engineering-Universita  
di Napoli

"Federico II"  
CNR-ITMC-Napoli

Pultrusion is a continuos molding process for producing long, straight structural members of constant cross-sectional area. This technology offers the advantages of continuos production and the integration of fiber impregnation and composite consolidation in the same process. During pultrusion, fibers in tape, woven and/or mat form are driven through a resin bath where a good impregnation can be achieved using a resin of the correct viscosity. After the resin excess is removed in performing guides, the fiber/resin system acquires the desired shape and passes through the cure process in a heated die, which acts as a continuous reactor.

The variables affecting the behavior of the material during processing can be identified as the temperature, the degree of polymerization, and, consequently, as the matrix viscosity, which is a function of the former two. In fact, the processing of thermosetting composites is accompanied by polymerization reactions (cure process) and rheological changes of the matrix that strongly influence the final properties and the quality of the composite part. The characteristics of the curing process and the final properties of thermosetting based polymeric composites are strongly depend upon the thermokinetics and chemorheological properties of the matrix. Generally the cure of a low molecular weight prepolymer involves the transformation of a fluid resin into a rubber and then into a solid glass as a result of the chemical reactions of the active group present in the system which develop a progressively denser polymeric network. The growth and branching of the polymeric chains are due to intramolecular reactions that initially occur in the liquid state until a critical degree of branching is reached and an infinite network and an insoluble material is formed. The initial stages of the cure process are not only associated with a significant increase of the material viscosity but are also coupled with a heat generation due to the exothermic thermosetting reactions. The relative rates of heat generation and heat transfer determine the local values of the temperature, and therefore the values of the advancement of the reaction, and of the viscosity, through the thickness of a composite part. In thick composites, different physical states (namely liquid, rubber, and gelled or ungelled glasses) can be reached at the same in different sections as a function of temperature and degree of cure.

A numerical code has been developed to model the pultrusion process accounting for the main phenomenological effects during the cure of the material in the die. The model is able to give powerful information in order to optimize the pultrusion processing variables. The pultrusion of a flat composite was analyzed. The coupling of kinetic model for the cure reaction of the material, of the chemorheological model and of the heat balance over the die gives the temperature profile, the degree of conversion and the viscosity profile along the die. The

parameters that can be optimized during the pultrusion process are the die temperature and the pulling speed.

#### REFERENCES

- A. Trivisano, A. Maffezzoli, J.M. Kenny, L. Nicolais, *Adv. in Pol. Tech.*, **10**, (1990), 1-14  
 M.E. Ryan, A. Dutta, *Polymer*, **20**, (1979), 203  
 J.M. Kenny, A. Apicella, L. Nicolais, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, (1989), 973  
 M. Bohdanecký, J. Kovar, *Viscosity of Polymer Solutions*, Elsevier sci. Publ., Amsterdam, 1982

## STRESS-STRAIN RELATIONS AND NONLINEAR VISCOELASTICITY OF POLYMER MELTS AND RUBBERS

M. H. Wagner

Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart,  
 Böblingerstr.70, D-70199 Stuttgart, Germany

This paper intends to summarize and extend some of our work on the nonlinear strain measure of polymer melts and (crosslinked) rubbers. While classical network theories for rubbers and rubberlike liquids (Lodge 1956) were based on the same physical model (the phantom chain network with excluded intramolecular interaction of network strands except at permanent or temporary crosslinks) leading to the same strain measure for elastomers and melts, later refinements of molecular theory have resulted in mutually exclusive models for rubber networks and polymer melts. However, experimental evidence suggests a great deal of similarity between material behaviour of rubbers and polymer melts. In this contribution, we will concentrate on the similarity of the strain measures for polymer melts and rubber networks. We restrict attention to increasing uniaxial elongation and compression (which is equivalent to equibiaxial extension) starting from the isotropic, stress-free state, and present a simple derivation of a unifying strain measure for both melts and rubbers. In the case of rubbers, we will discuss its dependence on crosslink density, its relation to the plateau modulus of the corresponding uncrosslinked polymer melt, and its comparison to small angle neutron scattering (SANS) data of uniaxially elongated poly(dimethylsiloxane) networks with labeled elementary chains.

## ОДНОМЕРНАЯ ДИНАМИКА СТРУЙНЫХ ТЕЧЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В.М. Ентов

Лаборатория прикладной механики сплошных сред  
Института проблем механики РАН, Москва

## ONE-DIMENSIONAL DYNAMICS OF JET FLOWS OF POLYMERIC LIQUIDS

V.M. Entov

Laboratory of Applied Continuum Mechanics  
of the Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow

Одномерное описание является естественным подходом к анализу динамики струйных течений, когда поперечные размеры потока значительно меньше продольных (свободные струи полимерных жидкостей, формование волокон и пленок и т. д.). Математическую модель таких течений образуют уравнения сохранения массы и импульса, записанные для элемента струи, дополненные соотношениями, связывающими напряжения в жидкости с кинематическими переменными.

Существенно, что в большинстве случаев в струйных течениях локальную деформацию можно считать преимущественно элонгационной. Это позволяет исследовать даже достаточно сложные течения неьютоновских жидкостей.

В случае упругих (полимерных) жидкостей существенное влияние на характер течения оказывает возможность распространения по струе упругих волн формоизменения. Формально это соответствует тому, что при преобладании упругих эффектов уравнения задачи оказываются гиперболическими с характеристическими скоростями  $v, v+c, v-c$ , где  $v$  - скорость жидкости,  $c$  - скорость упругих волн. Существенно различны "дозвуковые",  $v < c$ , и "сверхзвуковые",  $v > c$  режимы. В частности, формование волокон возможно только в дозвуковом режиме.

Проанализирована возможность существования ударных волн - зон резкого изменения площади сечения струи, - и их интерпретация. Подчеркнута необходимость сопряженного анализа течений в струе и в насадке в случае "быстрых" ( $v \sim c$ ) течений. Обсуждается обобщение одномерного подхода на течения с неоднородным по сечению струи напряженно-деформированным состоянием.

В докладе использован ряд результатов, полученных в ИПМ РАН совместно с Х.С. Кестенбойтом, С.В. Покровским, Л.Е. Шмарьяном и Г.А. Шугай,

## НЕЛИНЕЙНОСТЬ В РЕОЛОГИИ

А. Я. Малкин  
НИИ Пластмасс, г. Москва

Нелинейность связи между напряжениями и деформациями (или скоростью деформации) является фундаментальной отличительной особенностью сплошных сред, рассматриваемых как предмет изучения реологии. Поэтому вопрос о природе нелинейности и вытекающая отсюда проблема ее количественного описания являются центральными в реологии.

Предполагается, что в действительности существуют три различных уровня нелинейности, связанные с различными физическими причинами, и поэтому требующие принципиально различного подхода к их описанию.

Во-первых, это явления, вытекающие из того, что многие материалы и прежде всего полимеры (как твердые, так и жидкие) способны к большим обратимым деформациям. Это приводит к ряду специфических реологических эффектов (например эффекту Вайссенберга, неогуковской деформации резин и др.), которые трактуются как *слабая, геометрическая, или стационарная нелинейность*.

Во-вторых, при деформации различных материалов (например, высоконаполненных полимерных и неполимерных жидкостей, жидких кристаллов и др.) при их деформации возможны протекающие во времени структурные изменения, приводящие к нелинейным явлениям. Связанные с этой причиной эффекты трактуются как *сильная, физическая, или кинетическая нелинейность*.

В-третьих, при очень интенсивных воздействиях возможно достижение условий фазовых или релаксационных переходов, вызываемых механическими силами (к таким явлениям относится, например кристаллизация или разделение фаз в механических полях, срыв потока при течении вязкоупругих жидкостей по каналам и др.). При этом происходят скачкообразные изменения свойств сплошной среды, проявляющиеся в резко нелинейных эффектах. Такие явления трактуются как *разрывная, фазовая или термодинамическая нелинейность*.

Каждый из видов нелинейности, как обусловленный своими причинами, требует различного подхода к его описанию. Поэтому представляется, что поиски очень общих уравнений состояния сплошных сред, претендующих на формальное всеобъемлющее описание всего комплекса наблюдаемых нелинейных эффектов, является в принципе неподобнорным; в каждом случае требуется прежде всего выяснение причин наблюдаемой нелинейности и затем выбор адекватного способа ее описания. При этом вполне возможны ситуации, во-первых, когда одно и то же явление (например, неьютоновское течение), наблюдаемое для различных материалов, имеет различную природу и следовательно должно описываться разными способами, и во-вторых, суперпозиция нелинейности различного типа (например, больших деформаций и структурных превращений).

## NON-LINEARITY IN RHEOLOGY

Malkin A.Ya.  
Research Institute for Plastics, Moscow, Russia

The main ideas of this presentation are published in:  
*Rheol. Acta*, 1995, vol. 34, No 1, pp. 27-35

"Non-linearity in Rheology - an essay of classification"

## СТРУКТУРНАЯ РЕОЛОГИЯ В ТЕХНОЛОГИИ СВС.

А.М. СТОЛИН

Институт структурной макрокинетики РАН.

142432, черноголовка Московской обл.

Обнаружение и изучение в 80-х годах феномена твердофазного горения привело к возникновению технологии производства нового класса материалов, основанной на использовании процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В течении двух десятилетий внимание исследователей было сосредоточено на изучении весьма сложных кинетических и структурных механизмов - собственно процессов горения. Это привело к тому, что была создана новая область науки - структурная макрокинетика (СМК), основной задачей которой является изучение структуры вещества в ходе химического превращения с учетом процессов тепло- и массообмена. Цель исследований - установление реальных механизмов структуро- и фазо- образования различных соединений, определение параметров управления их механизмами.

До недавнего времени, пока продуктами СВС были различные порошкообразные материалы, предназначенные для дальнейшей обработки методами порошковой металлургии, достигнутый уровень физико-химического и кинетического понимания сущности СВС представлялся достаточным.

Однако при расширении технологических возможностей СВС, в частности, при освоении таких технологических операций, как прессование и экструзия продуктов СВС, обнаружилась острая необходимость в дополнении уже накопленных знаний специфическими представлениями из области механики вообще и реологии в частности. Оказалось также, что использование известных феноменологических представлений реологии не может удовлетворить в достаточной степени разработчиков СВС-технологий без достаточного углубления знаний о структурных механизмах, определяющих протекание процесса высокотемпературного деформирования в технологии обработки СВС-продуктов давлением. В связи с этим возникает настоятельная необходимость создания нового направления СМК - структурной реологии СВС-материалов. В настоящее время ясно, что только структурная реология может дать ключ к пониманию многих явлений, возникающих при переработке этих материалов.

Данный доклад представляет попытку рассмотреть в общих чертах комплекс проблем структурной реологии в технологии СВС-процессов и наметить, хотя бы приблизительно, первоочередные направления исследований в этой области.

Н.Б. Урьев, ИФХ РАН

"О механизме формирования негомогенности структуры в процессе сдвиговой деформации структурированных дисперсных систем"

Институт физической химии РАН

Рассмотрены механизмы возникновения неоднородностей (различных по масштабу) в процессе течения структурированных дисперсных систем. Показано, что их причина - неоднородность поверхности частиц дисперсных фаз - лиофобно - лиофильная мозаичность или энергетическая неоднородность поверхности.

Развита теория течения структурированных дисперсий, учитывающая возникновение такого рода неоднородностей потока (разрывы сплошности, слоистость, агрегатный механизм распада структуры). Определены условия и сформулированы критерии создания изотропного течения таких систем.

УДК 541.64 : 539.2

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ РАСПЛАВОВ СОПОЛИЭФИРОВ НА СТРУКТУРУ  
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ ЭКСТРУДАТОВ

Х.М.Абдуллаев, В.Г.Куличихин, Д.С.Шерматов

Таджикский государственный университет

Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева

Термотропные жидкокристаллические сополиэфиры на основе полиэтилентерефталата и ацетоксибензойной кислоты выше температуры плавления обнаруживают две фазовые области. Нижняя-гетерофазная область (I) соответствует присутствию в ЖК-расплаве сополиэфиров высокоплавких кристаллитов, а верхней-высокотемпературной области (2) соответствует гомогенный ЖК-расплав. Высокоплавкие кристаллиты могут быть рассмотрены как усиливающие наполнители, улучшающие свойства экструдатов и как дефекты, существенно ухудшающие механические характеристики изделий. Настоящая работа посвящена выяснению влияния фазового состояния расплава вышеназванного сополиэфира на структуру и механические свойства экструдатов.

Исследования показали, что сдвиговое течение в двухфазной области обусловлено одновременным течением процессов дезориентации и кристаллизации структурных элементов, что приводит к нестабильности режима течения расплава и обуславливает рост его вязкости со временем. Энергия активации вязкого течения  $U_1 = 124 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ , а средний угол разориентации кристаллитов  $\bar{\Delta}\Psi = 28$  угл.градуса. Для гомогенного ЖК-расплава  $U_2 = 68 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ , а  $\bar{\Delta}\Psi_2 = 4$  угл.град. Соответственно прочность экструдатов  $\sigma_2$  в 4-5 раза выше, чем  $\sigma_1$ . Это означает, что наличие высокоплавкой кристаллической фазы в ЖК-расплаве ухудшает молекулярную ориентацию цепей полимера и приводит к снижению прочностных показателей экструдатов.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА  
С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОЛИЭФИРАМИ.

Авдеев Н.Н., Смирнова Н.М., Новикова Д.К.

Институт нефтехимического синтеза РАН

Методом капиллярной вискозиметрии исследовали реологические свойства двойных и тройных смесей полипропилена (ПП) с жидкокристаллическими полиэфирами (ПЭФ) в интервале температур ( $T$ ) 170–240°C и напряжений сдвига  $\tau=500\text{--}50000$  Па. Полученные в ходе реологических исследований экструдаты были испытаны на разрывной машине с целью определения прочности ( $\sigma$ ), модуля упругости (E) и разрывного удлинения ( $\varepsilon$ ).

В качестве ПЭФ использовали: 1 – алкилэнароматический полиэфир (ААПО) с мезогенной триадой, состоящей из одной молекулы терефталевой и двух-оксибензойной кислоты и с 2,4-оксипропиленовой развязкой (область существования мезофазы 140–210°C); 2 – смеси жесткоцепного полностью ароматического (АП) и полужесткоцепного ПЭФ со спайсером, содержащим 10  $\text{CH}_2$ -групп (АА10). Мезогенный фрагмент был одинаков в обоих ПЭФ.

Для смесей ПП/ААПО отмечается необычный ход изменения скорости сдвига ( $\dot{\gamma}$ ) с изменением напряжения сдвига  $\tau$ , а именно: скачкообразное возрастание  $\dot{\gamma}$  – в одних случаях, в других – замедление течения вплоть до полной его остановки. Наблюдения за интерференционной картиной на границе раздела ПП и ПЭФ при нагревании и охлаждении позволяют объяснить аномальные кривые течения проникновением ПЭФ в матрицу ПП через межсферолитные пространства.

В тройных смесях ПП/АП/АА10 влияние ПЭФ на вязкость незначительное ( $\pm 0,15$  десятичных порядка), за исключением случая, когда в ПП введено 10–30 % смеси АП/АА10 = 5/5, что вызывает снижение его вязкости на десятичный порядок.

Основные результаты оценки уровня прочностных свойств модифицированного ПП сводятся к следующему:

1. Тройные смеси всех исследованных составов характеризуются пониженным уровнем разрывного удлинения при некотором повышении или сохранении уровня  $\sigma$  и E. Для ПП, содержащего 10% АП/АА10 = 3/7 достигнуты значения  $\sigma$  и E, существенно превышающие эти показатели для чистого ПП.

2. Для двойных смесей ПП/ААПО примечательны большие разрывные удлинения (до 6000%), что обычно исключено при модификации промышленных термопластов жидкокристаллическими полимерами.

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СДВИГОВЫХ ПОТОКАХ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В.

Алтайский государственный технический университет  
656099, Барнаул, пр.Ленина, 46

Реологическая модель, полученная в [1,2] на основе обобщения подхода Покровского-Волкова-Виноградова, используется для описания различных типов сдвиговых течений растворов и расплавов линейных полимеров. На ее основе рассмотрены: стационарное сдвиговое течение, установление напряжений при простом сдвиге, релаксация напряжений после прекращения сдвига, малые осциллирующие сдвиговые колебания и наложение на стационарный сдвиг малых осциллирующих колебаний. Предложенное реологическое определяющее соотношение удовлетворительно описывает все наблюдаемые в экспериментах факты: аномалию вязкости, первую и вторую разности нормальных напряжений, два характерных времени при релаксации напряжений после интенсивной сдвиговой деформации и др. Полученные теоретические зависимости сравниваются с экспериментальными данными.

- 1.Пышнограй Г.В. // Механика композиционных материалов и конструкций. 1995, т.1, N2.
- 2.Пышнограй Г.В. // Прикладная механика и техническая физика. 1996(в печати).

Вязкость пленок сополимеров метакриловой кислоты, адсорбированных на разделе фаз метилметакрилат – вода  
Анисимова С.В., Емельянов Д.Н., Мясников Б.В.

Нижегородский государственный университет  
603600, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23

Образование и структурирование жидкого поверхностного слоя полимерных стабилизаторов на границе фаз вода – мономер является фактором, определяющим агрегативную устойчивость полимеризующихся эмульсий. Структурно-реологические свойства слоя зависят от баланса сил гидрофильно-гидрофобного межмолекулярного и межфазного взаимодействия, адсорбируемости макромолекул на разделе фаз, состава и строения полимера-стабилизатора, pH воды.

Исследованы вязко-упругие свойства межфазного слоя, образуемого акриловыми полиэлектролитами на границе вода – метилметакрилат.

С увеличением молекулярной массы и концентрации полиметакриловой кислоты (ПМАК) в водной фазе поверхностная вязкость  $\zeta_s$  слоя возрастает до постоянного значения, соответствующего адсорбционному насыщению межфазной границы. С ростом pH величина  $\zeta_s$  слоя ПМАК уменьшается. Для амфотерного полиэлектролита характерно резкое возрастание  $\zeta_s$  слоя в изоэлектрическом состоянии. Появление заряда на макромолекулах увлекает их из слоя в объем водной фазы, при этом  $\zeta_s$  уменьшается.

Обнаружено различие в поведении слоев, образованных смесью ПМАК с полиакриловой кислотой (ПАК) и сополимера МАК-АК. Адсорбция и вязко-упругие свойства слоя ПМАК и сополимеров выше, чем для ПАК, что обусловлено гидрофобным взаимодействием звеньев МАК с мономерной фазой.

Т.о. подвижное равновесие между концентрацией полиэлектролита на границе фаз и в объеме водной фазы и, как следствие, вязко-упругие свойства слоя определялись зарядом макромолекул, pH водной фазы и гидрофильно-гидрофобным балансом межмакромолекулярного взаимодействия. Найдены оптимальные условия создания слоя, обеспечивающего стабилизацию полимеризующихся эмульсий.

**Comparative Analysis of the Structure and Physical-Mechanical Behavior of a Classical LC-copolyester Vectra A900 and a copolyesteramide Vectra B950**

E.M.Antipov\*, S.E.Kudryavtseva\*, M.Stamm\*\*, E.W.Fischer\*\*

\*A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia

\*\*Max-Planck-Institut fur Polymerforschung, Mainz, Germany

A well-known commercial liquid crystalline copolyester Vectra A900 and a similar copolymer Vectra B950 containing however in addition to wholly aromatic groups an amide component have been comparatively studied by the X-ray analysis, DSC and the tensile deformation method within a wide temperature range including LC transitions. The introduction of additional components to the polymer chain and essential change of chemical composition might lead to more complicated structure of the material and could increase or vice versa hinder the ability of the copolymer to form LC state. Surprisingly, but an essential difference in the physical structure and temperature behavior of both polymers was not observed. Heating of the as-spun fibers of both copolymers above the glass-transition temperature gives rise to the orthorhombic crystalline structure formation following by the development of the hexagonal structure and finally by a transition to LC phase. On cooling all phase transformations are reproducible indicating their reversible character. Some peculiarities of the mechanical behavior specific for Vectra A900 - typical LC material - appeared to be similar for another copolymer under study. The common features of structural and physical-mechanical behaviors found for investigated polymers make the distinction between classical LC polyesters and similar rigid-chain polymers hardly possible.

This work was supported by the INTAS foundation (grant No 94/4469) and Russian foundation for Fundamental Research (project No 94-03-08161a).

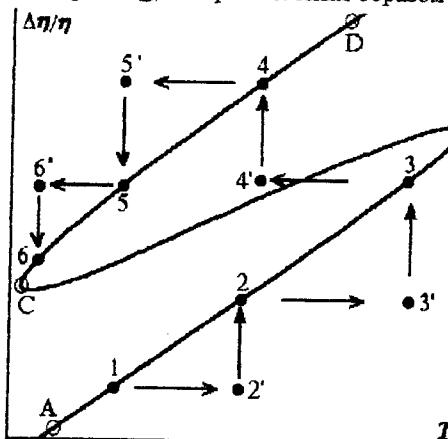
**Теория и эксперимент температурного гистерезиса вязкости.**

А.Э. Ариштейн, Е.И. Васильченко, С.М. Межиковский.

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

Предложена модель релаксации ассоциативной структуры олигомерной жидкости к равновесию в процессах температурного воздействия на систему, обосновывающая возможность различия в ее реологическом поведении при прямом и обратном ходе температуры.

Модель предусматривает: - система состоит из организованных в ассоциаты и свободных молекул; - присоединение свободных молекул к ассоциатам происходит по Аррениусовскому механизму с константой скорости  $K$ ; - начиная с некоторого критического  $N_{kp}$  значения среднего размера ассоциатов  $N$ , способность присоединения к ним свободных молекул резко возрастает; - в подсистеме свободных молекул их распределение по энергиям равновесно; - температурное воздействие приводит к увеличению  $K$  и росту  $N_{kp}$ ; - наряду с присоединением, происходит отщепление молекул от ассоциатов с константой скорости  $Q$ , которая сложным образом зависит от температуры  $T$ .



Для решения соответствующей системы кинетических уравнений был использован формализм производящего функционала, который позволил получить стационарные значения распределения ассоциатов по размерам  $U_n$  при заданной  $T$ . Анализ полученных решений показал, что с увеличением  $T$ , в зависимости от соотношения констант  $K$  и  $Q$ ,  $N$  и, соответственно, приращение вязкости  $\Delta\eta/\eta$  (которое в Эйнштейновском приближении пропорционально  $\sum n U_n \sim N$ ) могут как увеличиваться, так и уменьшаться. В первом случае, если амплитуда изменения константы  $K$  при возрастании  $N$  достаточно велика, то в системе возможны три стационарных состояния (см. рис.): два устойчивых -  $N_-$  (ветвь AB) и  $N_+$  (ветвь CD), соответствующих наименьшему и наибольшему значению  $N$ , и одно неустойчивое -  $N_0$  (ветвь CB, которая имеет участок с положительным наклоном), соответствующее промежуточному значению  $N$ . Если исходное состояние системы соответствует состоянию  $N_-$ , то при увеличении  $T$  с любым шагом  $\Delta T$  система всегда окажется в промежуточном неравновесном состоянии, находящемся ниже кривой AB (точки 2' и 3'), и может релаксировать только к состоянию  $N_-$ . Однако, при уменьшении  $T$  с достаточно большим шагом  $\Delta T$ , система может оказаться в промежуточном неравновесном состоянии, находящемся выше кривой CB (точка 4'), откуда возможна релаксация только к состоянию  $N_+$  по пути  $4' \rightarrow 4 \dots \rightarrow 6$ . В результате при обратном температурном ходе может наблюдаться явление гистерезиса вязкости, выявленное в ряде экспериментов.

## VISCOSITY DISTURBANCES OF PLASMA AND OF ARTERIAL AND VENOUS BLOOD

Barracó M., Adriá M.A., Torres R., Rodríguez A., Bago P., López J.M.

(\*) Department of Fluid Mechanics. Faculty of Industrial Engineering.  
Polytechnic University of Cataluña. Diagonal 647. 08028-Barcelona  
(SPAIN).

(\*\*) Department of Physical-Chemistry. Faculty of Pharmacy. University of Barcelona. Plaza Pio XII s/n. 08028-Barcelona (SPAIN).

Blood, which contains colloidal suspension of cells (red and white cells, platelets, proteins, chylomicrons, electrolytes, etc.) has been demonstrated to have a non linear change in viscosity with a increasing or decreasing shear rate (8).

The flow characteristics of blood in venules, arterioles and capillaries are of importance for the distribution of red cells and thereby the supply of oxygen to the tissue.

Increased knowledge of rheological disturbances of blood justifies, greatly, its application on a therapeutic problems.

The experimental tests were conducted in a Ferranti-Shirley cone-plate rotary viscometer coupled to an automatic flow curve recorder.

On the basis of the experimental results obtained, we made an analysis of the rheological model presented (Casson and Whitmore's equations).

Rheograms of the blood present two delimited zones: one corresponding to low values of shear rate (from zero to 150 S<sup>-1</sup> approximately) in which the viscous comportment is defined as non-Newtonian. The final rheogramic zone is presented to high values of shear rate. The differentiation between the two is due to the reversible rupture of cellular aggregates, which are moreover responsible for the thixotropic effects detected.

Plasma presents Newtonian behaviour at low and high values of  $\dot{\gamma}$ .

## РЕОЛОГИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

#### **В *n*-МЕТИЛМОРФОЛИН-*n*-ОКСИЛЕ**

\* Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва  
 \*\* ВНИИ полимерных волокон, г. Минутки

Исследованы вязкие и вязко-упругие свойства растворов целлюлозы в *n*-метилморфоролин-*n*-оксиде (ММО) в режимах непрерывного и периодического деформирования при температурах от 90 до 120 °С.

Растворы, содержащие от 10 до 35% целлюлозы, были приготовлены посредством твердофазной активации целлюлозы в ММО в условиях сдвига и давления.

Методом капиллярной вискозиметрии получены кривые течения в широком диапазоне скоростей и напряжений сдвига, определены значения начальной вязкости и рассчитаны энергии активации. Полученная концентрационная зависимость вязкости в двойных логарифмических координатах имеет несколько линейных участков с разными углами наклона, что свидетельствует об изменении структурного состояния растворов целлюлозы в ММО при увеличении концентрации растворов. Данные по неньютоновскому течению были представлены в температурно- и концентрационно-инвариантном виде и в соответствии с общими закономерностями получена обобщенная кривая для растворов, содержащих не больше 20% целлюлозы. Для более концентрированных растворов происходит сдвиг кривой в область больших значений времен релаксаций.

С помощью виброреометра получены частотные зависимости модулей упругости  $G'$  и потерь  $G''$  в диапазоне частот от 0,001 до 5 Гц. Данные были представлены в виде обобщенных кривых, инвариантных по температуре и концентрации. Обнаружено, что температурная зависимость фактора сдвига для растворов до 20% совпадает с температурной зависимостью вязкости при непрерывном деформировании, для высококонцентрированных растворов наблюдается их несовпадение.

Все полученные факты свидетельствуют об изменении механизма течения растворов целлюлозы в ММО с ростом концентрации полимера выше 20%.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФОСФАЗЕНОВ, ИХ СОПОЛИМЕРОВ И СМЕСЕЙ

Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., \*Тур Д.Р., Купцов С.А.

*Институт нефтехимического синтеза РАН*

*\*Институт элементоорганических соединений РАН*

Исследованы полифосфазены ПФ с различным содержанием атомов фтора в боковых цепях, их сополимеры, а также смеси поли-бис-трифтогорэтиксифосфазена (ПФ-3) с сополимерами различного строения. Сополимеры были получены замещением звеньев  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$  в ПФ-3 на теломерное звено (ТЗ)-  $\text{OCH}_2(\text{CF}_3)_5\text{CFH}_2$ . Содержание ТЗ в цепи ПФ-3 варьировалось от 0,5 до 100 % мол.

Для всех гомо- и сополимеров определены температуры стеклования  $T_c$ , интервал температур стеклования  $\Delta T_{\text{ст}}$ , скачок теплоемкости  $\Delta C_p$ , температуры переходов кристалл-мезофаза,  $T(1)$  и мезофаза-изотропный расплав ( $T_{\text{из}}$ ).

Установлено, что с увеличением содержания ТЗ в сополимерах происходит сужение температурной области существования мезофазы за счет резкого падения  $T_{\text{из}}$  и слабого уменьшения  $T(1)$ . Точка стеклования  $T_c$ ,  $\Delta T_{\text{ст}}$  и  $\Delta C_p$  при этом слабо зависят от состава сополимера. Для ПФ-3 мезофаза существует в интервале температур 90-250 °C, тогда как для сополимера с содержанием ТЗ > 10 % она практически вырождается. При 100%-ном замещении боковых звеньев в ПФ-3 на ТЗ, мезофаза вновь проявляется в широком температурном диапазоне (от 9 до 500 °C).

Реологическое поведение всех исследуемых ПФ сильно зависит от  $T$  эксперимента. При  $T > T_{\text{из}}$  все ПФ ведут себя как вязкоупругие жидкости достаточно узкого ММР. На кривой течения наблюдается два участка - ветвь текучести и ветвь "среза". Напряжение среза растет с ростом содержания ТЗ. При  $T < T_{\text{из}}$  все полимеры ведут себя подобно структурированным системам. Кривые течения имеют S-образную форму с ярко выраженным пределом текучести.

Реологическое поведение смесей ПФ-3 с сополимерами определяется фазовым состоянием компонентов смеси и их содержанием.

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ. ДВУХЖИДКОСТНАЯ МОДЕЛЬ.

И.П. Бородин\*, Т.Н. Хазанович\*\*

\*Костромской государственный технологический университет,  
Кострома,

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва.

Разбавленные полимерные растворы – это область, где в наиболее простой форме проявляются механизмы, ответственные за реологические свойства полимеров.

На 17-ом симпозиуме по реологии была представлена новая модель динамики гибкоцепных полимеров в текущем растворе [1]. В этой модели макромолекула представляется в виде сгустка раствора несвязанных сегментов, удерживаемого внешним полем. Это "энтропийное" поле стремится установить заданную равновесную концентрацию сегментов. Уравнениями движения модели являются уравнения гидродинамики жидких смесей во внешнем поле. По сравнению с другими известными континуальными моделями, в которых макромолекула представляется в виде некоторой сплошной среды, наша двухжидкостная (ДЖ) модель имеет наиболее широкую область применимости.

ДЖ модель была испытана на задачах вычисления коэффициентов диффузии макромолекул и характеристической вязкости. Оказалось, что ДЖ модель приводит к согласующимся с экспериментом скейлинговым зависимостям коэффициентов переноса от молекулярной массы. Однако, количественного согласия ДЖ модель не обеспечивает [2]. С другой стороны, математический аппарат ДЖ модели намного проще аппарата распространенной модели "ожерелья" и применение ДЖ модели целесообразно в тех случаях, когда достаточно только качественных результатов.

Известные уравнения гидродинамики жидких смесей недостаточны для описания процессов при больших градиентах скорости течения. Поэтому в данной работе выведены уравнения двухжидкостной гидродинамики второго порядка и на их основе определены нормальные напряжения. Простота ДЖ модели позволила выяснить механизмы возникновения нормальных напряжений.

### Литература

1. И.П. Бородин, Т.Н. Хазанович, Сб. тезисов 17 Симпозиума по Реологии, 1994.
2. В.Л. Боднева, И.П. Бородин, Т.Н. Хазанович, Высокомол. соед. А. 1996, в печати.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕН-ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Брызгина Л.А., Цебренко М.В.

Государственная академия легкой промышленности Украины  
252011, Украина, Киев, ул. Немировича-Данченко, 2

В работе изучены вязкоупругие свойства расплавов и закономерности структурообразования в экструдатах смесей полиэтилен-поливиниловый спирт (ПЭ-ПВС). Выбранные объекты исследования представляют интерес как система, при течении которой наблюдается волокнообразование полиэтилена в водорастворимой матрице ПВС.

Установлено, что при введении в ПВС от 10 до 30 % глицерина, вязкость расплава композиции падает при практически неизменных значениях режима течения, что позволило перерабатывать пластифицированный ПВС методом экструзии в режимах переработки полиолефинов.

При добавлении в систему ПВС/пластификатор 30% полиэтилена наблюдается значительное (в 5-8 раз) падение вязкости расплава смеси по сравнению с вязкостью пластифицированной матрицы, что связано с превращением полимера дисперсной фазы в процессе течения в жидкие струи, ориентированные в направлении течения. Отсутствие коротких волокон и частиц свидетельствует о высокой стабильности полиэтиленовых жидких струй в матрице ПВС. Показано, что процессами структурообразования в смеси ПЭ/пластифицированный ПВС можно управлять, изменяя содержание пластификатора. Результатом миграционных процессов полимера дисперсной фазы в процессе течения к стенкам формующего отверстия является образование плоских волокон-лент и наружной волокнистой оболочки (рубашки).

Второй особенностью расплавов смесей является повышение эластичности по сравнению с теми же показателями для исходных полимеров. Эта закономерность характерна для исследованных смесей и объясняется накоплением больших упругих деформаций полимером дисперсной фазы во время его растяжения во входовой зоне капилляра и при течении в канале формующего отверстия. Максимальной эластичностью обладают смеси, имеющие максимальное количество волокон непрерывной длины.

## RHEOTENS-MASTERCURVES AND DRAWABILITY OF POLYMER MELTS

M.H. Wagner

Institut fur Kunststofftechnologie, Universitat Stuttgart  
Boeblingenstr. 70, D-70199 Stuttgart, Germany

Assessment of the drawability of polymer melts is of great importance for many polymer processes like fiber spinning, film blowing, and blow moulding. Drawability can be determined by use of an "extension diagramme", where the drawdown force needed for elongation of an extruded strand is measured as a function as function of the drawdown ratio. For this purpose, a tensile tester, the so-called "Rheotens", was developed by Meissner. It is well known that even small changes in polymer properties can lead to considerable changes in Rheotens diagrammes. Also, the method is easy to use, shows excellent reproducibility, and models industrial polymer processes like fiber spinning or film casting. Therefore, the Rheotens test has found wide-spread application. So far, Rheotens experiments were performed exclusively under conditions of constant mass flow rate, and drawability of different melts was compared on the basis of "melt strength" and maximum "extensibility". In general, the measured tensile force  $F$  depends on the properties of polymer melt, the geometry of die entrance, die land and splineline, as well as the processing conditions (especially temperature  $T$ , extrusion pressure  $p$ , mass flow rate, and draw ratio  $V$ ). For quasi-isothermal melt spinning, Wagner, schulze and Gottfert (Poly. Eng.Sci., in press) have shown that this functional dependence reduces to

$$F=F(De(p,MWD),V)$$

The Deborah number  $De$  describes the ratio of the characteristic material time to the characteristic process time. The Deborah number  $de$  depends only on the extrusion pressure  $p$  and the relative molar mass distribution  $MWD$ , and does not depend on extrusion temperature and on the average molar mass  $M$ . Therefore, for constant extrusion pressure  $p$  and equal relative molar mass distribution  $MWD$ , **Rheotens mastercurves are invariant with respect to changes of temperature and changes of average molar mass**: Comparing Rheotens curves measured at constant extrusion pressure and plotted as tensile force versus draw ratio, any impact of temperature or average molar mass is deleted. Differences of Rheotens mastercurves for different polymer melts are therefore only related to different molar mass distributions (including effects of differences in the number and length of side chains).

The existence of Rheotens mastercurves for thermo-rheologically simple fluids will be demonstrated. Rheotens mastercurves allow a direct and quantitative comparison of the drawability of polymer melts under processing conditions, and can be used to optimize materials and processing. Conversion of Rheotens mastercurves to elongational viscosity/elongation-rate relationships will be discussed and their dependence on extrusion pressure and mass flow rate will be considered.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ТЕПЛООБМЕН  
РЕОЛОГИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ СРЕД

Балинов А.И.

Красноярский государственный технический университет

При моделировании процессов течения химически реагирующих сред к уже известным проблемам добавляются еще две: определение кинетических закономерностей химических процессов образования или превращения полимеров и установления зависимости реологических свойств материала от степени превращения. Характер зависимости  $\beta(t)$  определяется феноменологическим уравнением кинетики конкретного процесса и его удобнее представлять в следующем виде:

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0 f(\beta) \exp\left(-\frac{U}{R' T}\right)$$

При использовании этой зависимости предполагается, что несмотря на чрезвычайное разнообразие реакций, общий ход их определяется единственным параметром – степенью превращения, характеризующей состояние материала в процессе реакции. Очевидно, что вид функции  $f(\beta)$  и значения констант  $k_0$ ,  $U$ , зависят от механизма реакции и участвующих в ней реагентов.

При установлении зависимости реологических свойств, и в первую очередь вязкости, от степени превращения необходимо различать две принципиально различные ситуации. Первая: в результате реакции полимеризации вязкость хотя и возрастает в десятки или сотни раз, но текучесть полимера сохраняется вплоть до окончания процесса. Вторая: в процессе отверждения связующего реактопластов или вулканизации каучуков в резиновых смесях при некоторой степени превращения  $\beta = \beta^*$  полимерная композиция теряет текучесть.

В последние годы выполнено значительное число работ, в которых исследовался ламинарный теплообмен при переменных физических свойствах. Полученные данные позволяют утверждать, что влияние диссипации энергии и переменных физических свойств на теплообмен весьма существенно даже при умеренных перепадах температур и давлений. Исключение этих факторов из рассмотрения может привести к значительным ошибкам.

В наших работах получено приближенное решение задачи с одновременным учетом диссипации, зависимости вязкости от температуры, давления и степени превращения.

RHEOLOGY OF MONOLAYERS AND SELF-ORGANIZED DISCRETE MULTILAYERS OF POLYORGANOSILOXANES (ON THE LANGMUIR-TROUGH).

S.I.Belousov\*, E.Sautter\*\*, Yu.K.Godovsky\*, N.N.Makarova\*\*\*, W.Pechhold\*\*.

\*Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul.Vorontzovo Pole 10, Moscow 103064, Russia;

\*\*University of Ulm, Albert-Einstein Allee 11, D 89069, Germany;

\*\*\*Nesmeyanov Institute of Elementoorganic Compounds RAN, UL.Vavilova 28, Moscow, Russia.

Some novel linear and cyclolinear polyorganosiloxanes (CLPOS) without classical mesogenes in their macromolecules can form thermotropic mesophases which can be classified as columnar mesophases. It has been established by us that similar to PDMS, which is known to be able to spread and form thermodynamically stable monolayers on air-water interface (Langmuir's method), most CLPOS studied are also capable of spreading and building monolayers. Unlike PDMS CLPOS form stable self-organized discrete multilayers the thickness of which depends on the surface pressure. The transition from the monolayer to bi-, tri, (up to seven) layers is reversible in cycle "compression-expansion" and characterized by sharp steps in  $\pi/a$ -isotherms. For more than ten samples a linear dependence of the pressure jump value of steps versus isotropization temperature has been found. A model has been suggested in which the steps are treated as a result of sliding macromolecules organized in columnar mesophase from layer to layer without breaking hexagonal order.

The aim of our study was to check the model of the formation multilayers by measurements surface viscosity of polysiloxanes on air-water interface. The method of surface capillary viscosimetry was developed and used. Investigations showed that multilayers behaved as a typical Bingham plastics. The value yield stress determined has been corresponded pressure jump value of steps in  $\pi/a$ -isotherms. The model suggested was confirmed by these data.

Work supported by INTAS Foundation (grant 93-753), SFB-239 (University of Ulm), RFFI.

ДИНАМИКА ПОЛУЖЕСТКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ  
ПРИ ПРОДОЛЬНОМ И СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИЯХ  
ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ.

Ю.В.Бресткин, Н.Г.Бельникович, З.Ф.Зоомшоев,  
Н.А.Стрелкина, Л.А.Нудьга.

Институт высокомолекулярных соединений, Российской Академия  
наук.  
Санкт-Петербург, Россия.

Изучено поведение полуразбавленных растворов хитозана в водно-кислотно-солевых растворах и смесей диацетата целлюлозы и цианэтилцеллюлозы в ДМФА. Основным методом исследования было двойное лучепреломление в элонгационном потоке, позволяющее оценивать первую разность нормальных напряжений. Для сравнения отклика макромолекул на воздействия сдвиговых и продольных гидродинамических полей был использован также метод двойного лучепреломления в сдвиговом потоке.

Эксперименты показали, что в элонгационном потоке происходит переход цепей хитозана в практически полностью развернутое состояние. Определены критические условия этого перехода в зависимости от концентрации и ионной силы раствора. Было показано, что ориентационно-деформационное воздействие сдвиговых полей значительно слабее чем продольных. Однако величины времени релаксации цепи как целого, определенные двумя указанными методами, хорошо согласуются друг с другом.

Экспериментальные данные интерпретировали, рассматривая течение полуразбавленных растворов как течение Одлройдовой жидкости В или жидкости, содержащей взаимодействующие друг с другом гибкие гантели.

Кроме того, изучены градиентные зависимости сдвиговой и эффективной продольной (при сходящемся течении) вязкостей растворов двух несовместимых эфиров целлюлозы в общем растворителе. Показано, что эффективная продольная вязкость полимерной смеси является более чувствительным тестом на несовместимость, нежели сдвиговая.

Работа поддержана РФФИ, проект N 95-03-08614.

RHEOLOGY OF ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT  
POLYMETHYLMETACRYLATE SOLUTIONS.

T.BUDTOVA, N.BELNIKEVICH, S.AGRANOVA, YU.BRESTKIN

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences  
Bolshoi prospr. 31, 199004 St.-Petersburg, Russia

B.SIMIONESCU, M.BERCEA

Department of Macromolecules, "P.Poni" Institute of Macromolecular Chemistry,  
6600 Jassy, Romania

P.NAVARD

Ecole des Mines de Paris, BP 207, F-06904 Sophia-Antipolis Cedex, France

Polymer rheology is an important tool to understand and predict phenomena occurring during materials processing. Another important feature of polymer rheology is that it is a powerful method to characterize the polymers themselves.

In our work we studied the rheological behaviour of high molecular weight PMMA solutions under shear. A new polymerization technique - the plasma-induced polymerization was used to synthesise polymers with ultrahigh molecular weight. Four samples with  $M_w$  from  $10^7$  up to  $2 \cdot 10^7$  were prepared.

Viscosity of PMMA in thermodynamically good and bad solvents (toluene and dimethylformamide) was measured in the rotational cylinder-cylinder viscometer (at concentrations from  $10^{-4}$  up to  $5 \cdot 10^{-3}$  g/g) and in the Rheometer Instron 3250 with cone angle of  $6^\circ$  (at concentrations  $2 \cdot 10^{-2}$  -  $8 \cdot 10^{-2}$  g/g). The temperature dependence of viscosity of these solutions was checked.

The flow curves showed a non-newtonian behaviour of solutions with concentrations above  $5 \cdot 10^{-4}$  g/g. For concentrated solutions a Newtonian region was observed at very low shear rates. The shear rate dependent viscosity of diluted solutions is due to ultrahigh molecular weight polymer used. PMMA flow under shear is different from the one observed for more low molecular weight polymer solutions. The slope of the curve  $\tau(\gamma)$  in the region of high shear rates is greater than in the region of low shear rates. This may be caused by instabilities appearing in the flow under high deformations. This work was financially supported by International grant N ERBCHRXCT 94 04 86, sponsored by EC.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ОЛИГОМЕРАМИ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ.

С.И.Владимирова, Ю.В.Кауфман, Т.П.Кравченко, И.Ю.Горбунова,  
М.Л.Кербер

Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева

Для получения полимерных материалов с улучшенными свойствами широко используют модификацию крупнотоннажных промышленных полимеров малыми добавками других полимеров или олигомеров. Модификатор, введенный в полимер, оказывает влияние на свойства материала в вязкотекучем состоянии, на процесс структурообразования и на поведение материала в процессе эксплуатации.

Были сняты кривые течения исходных и модифицированных полиэтилена высокой плотности и полипропилена. При введении олигомерных добавок наблюдается смещение кривых в область больших скоростей сдвига, что объясняется снижением вязкости расплава.

Из температурной зависимости вязкости расплава композиций были рассчитаны энергии активации вязкого течения. Энергия активации вязкого течения модифицированных полимеров уменьшается независимо от природы добавок и их совместимости с полимером-матрицей.

Было также изучено влияние олигомеров на степень кристалличности, физико-механические свойства и релаксационные характеристики материалов в широком диапазоне температур. Показано, что введение модификаторов оказывает влияние на весь комплекс свойств полимеров.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ РАСПЛАВА  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Московская академия тонкой химической технологии  
имени М.В.Ломоносова  
Власов С.В., Щербакова Е.А., Кулезнев В.Н.

На основе смесей ПЭТФ с УПС, ПП, ПММА методом экструзии с последующей ориентацией можно изготавливать пленки с шероховатой поверхностью, применяемые в качестве чертежно-графических, светотехнических, бумагоподобных материалов. Наибольший интерес в настоящее время вызывают тонкие пленки из смесей полимеров.

Данная работа продолжает исследования по определению зависимости размеров и формы частиц дисперсной фазы композиционных пленок от соотношения вязкостных свойств расплавов компонентов смеси особенно в области малых толщин.

Цель данной работы состояла в исследовании возможности получения смесевых пленок разной толщины и особенно ультратонких, и установлении закономерностей деформирования пленочного расплава смеси при достижении соизмеримости толщины непрерывной фазы (ПЭТФ) и размера частиц дисперсной фазы (ПП, УПС и др.), когда последние приобретают характер макродефектов с соответствующим более сильным влиянием на деформационные свойства.

Было показано, что наилучшее диспергирование второго полимерного компонента наблюдается при соотношении вязкостей фаз близком единице, при введении небольших количеств второго полимерного компонента наблюдается аномалия вязкости композиции и значительное уменьшение коэффициента вязкости смеси.

Было обнаружено, что при получении экструзией смесевых пленок различного состава существует некоторое "граничное" значение толщины, ниже которой пленка выглядит как фибрillизованная, потерявшая сплошность. "Граничная" толщина, как было показано, пропорциональна среднему размеру частиц дисперсной фазы, а значение коэффициента пропорциональности зависит, в свою очередь, от содержания дисперсной фазы в смеси и отражает в основном масштабный эффект соотношения диаметра частиц и толщины пленки, поскольку не зависит от природы диспергированного полимера (в нашем случае для УПС, ПП, ПММА).

ИЗМЕНЕНИЕ РЕОКИНЕТИКИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ КФО  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ СТАРЕНИЯ СМОЛЫ

Войт В.Б., Глухих В.В.

Исследовали кинетику процесса отверждения водных суспензий карбамидоформальдегидных олигомеров ( КФО ) нескольких промышленных марок ( КФ-МТ-15, КФ-О, ПКП-11 ), различающихся мольным соотношением карбамид:формальдегид, по мере увеличения срока их хранения. Отверждение проводили в присутствии водного раствора хлористого аммония, добавляемого в количестве 1 масс.-% сухого отвердителя по отношению к массе абсолютно сухой смолы. Начальные стадии процесса отверждения до стадии гелеобразования изучали непосредственно в рабочем узле ротационного вискозиметра "РеоТест-2" при температуре 60<sup>0</sup>С. Скорость отверждения КФО оценивали с помощью широко распространенного метода определения времени желатинизации при 100<sup>0</sup>С ( $\tau_{100}$ ).

По мере увеличения срока хранения смолы происходит сокращение времени гелеобразования (  $\tau_{60}^*$  ), что хорошо согласуется с данными анализа функциональных групп по ИК-спектрам.

Показано, что параметры  $\tau_{100}$  и  $\tau_{60}^*$  отражают различные аспекты процесса гелеобразования. Наиболее корректным и информативным с точки зрения кинетики процесса отверждения является время достижения гель-точки.

Получена зависимость изменения времени гелеобразования  $\tau_{60}^*$  от срока хранения смолы  $t$ , которая носит экспоненциальный характер:

$$\tau_{60}^* = A t^b \exp(Ct)$$

Для смолы КФ-МТ-15 эти коэффициенты соответственно равны  $A=63.0473$ ,  $b=-0.2781$  и  $C=-0.0006$ .

На основании полученной зависимости возможна коррекция технологических режимов получения композиционных материалов на основе КФО.

Уральская государственная лесотехническая Академия,  
г. Екатеринбург

THE UFO GELATION RHEOKINETICS CHANGES UNDER  
THE AGEING PROCESS

Voit V. B., Glukhikh V. V.

The curing process of urea-formaldehyde oligomers ( UFO ) aqueous suspensions of several marks ( with different ratio F/U ) was studied under the shelf life increases. Ammonia chloride aqueous solution was used as catalyst in quantity of 1 mass-% concerning to absolute dried resin. The rheological measurements of the curing up to the gel-point were made in the working unit of rotary viscometer "Rheotest-2" under 60<sup>0</sup>. The curing velocity was evaluated by common method of gel formation time determination under 100<sup>0</sup>.

The gelation time (  $\tau_{60}^*$  ) is decreased with the resin shelf life growth. This is connected with defining concentration of methylol groups by IR-spectroscopy.

It shown that  $\tau_{100}$  and  $\tau_{60}^*$  parameters reflect different aspects of the gelation process. From the kinetics point of view the gelation time is most corrected and informative.

The dependence of gelation time (  $\tau_{60}^*$  ) changes from the resin shelf life (  $t$  ) is determined. This equation has exponential nature:

$$\tau_{60}^* = At^b \exp(Ct)$$

For KF-MT-15 resin mark these coefficients are  $A = 63.0473$ ,  $b = -0.2781$  and  $C = -0.0006$ .

On the base of this dependence the technology regimes of the composite production using UFO as the binder may be corrected.

Ural State Forest Technical Academy,  
Jekaterinburg

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ РЕЛАКСАЦИИ ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ  
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

С. И. Вольфсон В. И. Кимельблат И. Г. Чеботарева

г. Казань, Казанский государственный технологический университет

Релаксацию давления наблюдали в цилиндре капиллярного вискозиметра МРТ "Monsanto" после остановки давления поршня. Экспериментальная функция падения давления  $F(t)$  сглаживалась и аппроксимировалась кубическими сплайнами. Спектры времен релаксации давления (СВРД) получали по методу Шварцеля-Ставермана. Близкие по физическому смыслу спектрам ММР полимеров, СВРД представляются их хорошей оценкой. К достоинствам СВРД можно отнести возможность их получения для подшипных, наполненных систем, сополимеров и других объектов, неудобных для классических методов оценки ММР.

Полученные спектры дают представление об относительном содержании фракций, отличающихся размерами кинетических единиц и энергией активацией течения и могут быть использованы для решения ряда технологических задач, требующих знания ММР.

Например по СВРД проведена селекция партий полиуретановых термозластопластов пригодных для экструзии и литья ответственных изделий.

Характер ММР важен для экструзионных (трубных) марок ПНД, поскольку только оптимальное сочетание высокомолекулярных фракций, ответственных за долговечность, и низкомолекулярных, облегчающих переработку, позволяет получать изделия хорошего качества. Актуальность информации о форме ММР особенно велика для новейших "бимодальных" марок. Показана эффективность СРД для оценки ММР широко применяемых сополимеров этилена с высшими олефинами.

Анализ результатов процессов деструкции и сшивания по молекуларной массе золь-фракции и содержанию геля дают важную, хотя и отрывочную информацию об эффективности стабилизаторов. Более полные оценки деструктивных процессов были получены с помощью СРД.

СТАЦИОНАРНОЕ, ОСЕСИММЕТРИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ  
БАЗОВОГО РЕОЛОГИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЯЮЩЕГО  
СООТНОШЕНИЯ

Головичева И.Э., Гельфанд Е.М., Пышнограй Г.В.

Алтайский государственный технический университет,  
656099, Барнаул, ул. Ленина, 46.

Базовая реологическая модель, полученная как нулевое приближение молекулярной теории вязкоупругости по имеющимся малым параметрам [1,2], записана в цилиндрической системе координат. Параметрами базовой системы уравнений являются начальные значения времени релаксации и сдвиговой вязкости и два коэффициента анизотропии  $K$ ,  $\beta$ . Найдено стационарное, не зависящее от аксиальной координаты и полярного угла решение полученной системы уравнений.

Полученное решение обобщает результаты [3] на случай учета параметра  $\beta$  и может быть использовано при описании установившихся течений полимерных жидкостей в круглых трубах.

1. Пышнограй Г.В. // Прикладная механика и техническая физика, 1996, N1.
2. Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В. // Высокомолекулярные соединения, 1996, N8.
3. Эренбург В.Б., Покровский В.Н. // Инженерно-физический журнал, 1981, т.XLI, N3.

Гамшицкий Ю.А., Швачич М.В.  
НИИ шинной промышленности, Москва

Вязкоупругие свойства резин экспериментально определяют, как правило, в двух видах однородного напряженно-деформированного состояния (НДС) - при одноосном растяжении-сжатии и при простом сдвиге /1/. Причина этого в том, что реализация сложного однородного НДС в лабораторных условиях сопряжена со значительными техническими трудностями. Вместе с тем представляют как научный, так и практический интерес исследования механических свойств эластомеров в сложных НДС, соответствующих реальным условиям работы резино-технических изделий.

Известны попытки описания вязкоупругого поведения эластомеров в сложном НДС на основе экспериментов в простом НДС и некоторых допущений о виде потенциальной поверхности /2/, однако вопрос о точности такого подхода остается открытым.

Ранее был описан метод определения в произвольном сложном НДС квазивесческих свойств эластомеров /3/. Метод отличается простотой, высокой степенью однородности НДС в образцах и высокой производительностью. Использовано оригинальное приспособление, позволяющее проводить испытания на стандартных разрывных машинах типа INSTRON, UTS.

В настоящем сообщении приводятся результаты измерения накаленной и рассеянной энергии при циклическом деформировании наполненных резин в разных НДС. Показано, что при заданной плотности полной энергии деформации величина потерь зависит от вида НДС, однако эта зависимость слабая при величинах деформаций по главным осям до 50 %.

#### Литература

1. Реаниковский М.М., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины - Химия, М.-Л., 1964, с.273
2. Priss L.S., Shumskaya A.G., Elastic Properties and Mechanical Losses in Rubbers in Complex Stressed State. - Tire Sci. and Technol., 1991, v.19, N2, p.100-112
3. Гамшицкий Ю.А., Богомолова Н.А., Швачич М.В. Расчетно-экспериментальный метод изучения механических свойств резин и резинокордных композитов в сложном напряженно-деформированном состоянии. - Материалы международной конференции по каучуку и резине IIRC'94, 1994, т.4, с.390-399

Е.С.Гриненко, М.Б.Дубинский, О.Ю.Сабсай, О.А.Лапшова, И.Н.Пономарев, М.Л.Кербер.  
Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева (г.Москва)  
АООТ Научно-производственное объединение "Пластик" (г.Москва)

Введение наполнителя в процессе переработки сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) методом гель-технологии позволяет получать эластичные высоконаполненные (до 90 % об. наполнителя в готовом изделии) материалы с заданными свойствами (сорбционными, магнитными и др.), которые определяются типом наполнителя. Наполнение СВМПЭ карбонильным железом позволяет создать материалы, эффективно поглощающие электромагнитное излучение.

Исследовали реологическое поведение растворов СВМПЭ в парафиновом масле (ПМ), наполненных карбонильным железом. Концентрация (с) СВМПЭ в ПМ составляла 5 и 10 % об., а сопоставление полимер / наполнитель - 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 и 10/90 по объему. Измерения проводили на капиллярных вискозиметрах "Реограф 1000" (ф."Гёттферт", Германия) и МВ-ЗМ при температурах 150 и 180 °С в диапазоне напряжений сдвига  $\dot{\gamma} t = 2.5 - 5.0$  [ Па ].

Определены физико-механические свойства и диэлектрическая и магнитная проницаемость образцов с различной степенью наполнения. При течении рассматриваемых систем обнаружены следующие реологические эффекты :  
1. Явление "запирания канала" при степенях наполнения ( $\phi$ ) 70 и 90 % об.  
2. Автоколебания давления в режиме постоянного объемного расхода и колебания объемного расхода в режиме постоянного давления. Их амплитуда падает с ростом температуры и длины канала и возрастает при увеличении  $\phi$ .  
3. Явление "срыва течения" при высоких напряжениях сдвига.  
4. Явление пристенного скольжения.  
5. Значительные (до 80 % от величины общих потерь давления в канале) входовые потери давления ( $P_{in}$ ) при высоких скоростях сдвига.  
6. Предел текучести при 150 °С (с = 10 % об.,  $\phi = 70$  и 90 % об.).

Зависимость  $P_{in}$  от  $\tau$  описывается соотношением, типичным для расплавов наполненных полимеров :

$$P_{in} = s \tau^{\alpha} \quad (1),$$

где параметр  $\alpha$  не зависит от  $\phi$  и принимает значения 1.0 и 1.33 при с = 5 и 10 % об. соответственно, а величина  $s$  зависит от  $\phi$ .

Получена зависимость скорости пристенного скольжения  $V_{sl}$  от  $\tau$  :

$$V_{sl} = A (\tau - \tau_0)^k \quad (2),$$

где параметр  $k$  не зависит от  $\phi$  и принимает значения 0.7 и 1.0 для с = 5 % об. при 150 и 180 °С соответственно и значения 1.6 и 1.78 для с = 10 % об. при соответствующих температурах;  $\tau_0$  и А зависят от  $\phi$  и температуры. Рассчитанная из (2)  $V_{sl}$  оказывается возрастающей функцией температуры. По-видимому, при течении происходит фракционирование раствора с выходом низкомолекулярной фракции к стенке канала. Это косвенно подтверждается характером разрушения экструдата при растяжении.

С помощью (1) и (2) вычислены истинные кривые течения исследованных систем. Полученные при низких  $\tau$  зависимости вязкости от  $\phi$  имеют минимум при  $\phi = 30$  и 50 % об. при 150 и 180 °С соответственно.

Сопоставление реологических, физико-механических и магнитных свойств исследованных материалов позволяет выбрать состав композиции и технологический режим ее переработки, которые обеспечивают получение эластичного материала, эффективно поглощающего электромагнитное излучение.

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРУЖЕНИЯ НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛОКНО-ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОН

В.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Муммева.

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва

В работе продолжены исследования влияния скорости приложения нагрузки на прочность границы раздела соединений полимеров с волокнами. Впервые в качестве адгезива использован линейный теплостойкий полимер (полиариленсульфон ПСК-1). Подобные полимеры в настоящее время все шире используются в качестве матриц для получения теплостойких волокнистых композитов, обладающих одновременно высокой прочностью и высокой вязкостью разрушения. Подложками служили промышленные углеродные волокна диаметром 7 мкм и высокопрочная стальная проволока диаметром 150 мкм.

Оказалось, что при взаимодействии как с "толстыми" стальными так и с "тонкими" углеродными волокнами измеряемая сдвиговая адгезионная прочность соединений полиариленсульфона растет с ростом скорости нагружения. При этом наблюдается линейная связь между прочностью и логарифмом скорости нагружения.

Прочность границы раздела соединений ПСК-1 несколько ниже, чем, например, соединений тех же волокон с типичным эпоксидным связующим ЭДТ-10. Чувствительность к скорости приложения нагрузки также меньше у соединений ПСК-1. При изменении скорости на порядок значения прочности меняются на 3 - 7% для ПСК-1 и на 8 - 10% для ЭДТ-10. По нашему мнению это связано с тем, что для ПСК-1 температура измерения (20 °C) отстоит гораздо дальше от его температуры стеклования (190 °C), чем для ЭДТ-10 (80 °C). Чувствительность к скорости внешнего воздействия определяется прежде всего природой полимера. Она практически одинакова при адгезии к углеродным и стальным волокнам.

Таким образом, закономерности, которым подчиняются зависимости адгезионной прочности от скорости приложения нагрузки, для соединений термопластичных и термореактивных адгезивов одни и те же (поведение соединений волокон с термореактивными адгезивами исследовано нами ранее).

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ.

С.А. Гордеев, Е.А. Мушкина, Ю.Я. Подольский

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva.

Изучено механическое поведение изотропного полиэтилена средней плотности, полученного на основе бифункциональных катализаторов. Показано, что форма кривых растяжения, изометрической релаксации напряжения и ползучести существенно зависит от молекулярной структуры полимера.

Характеристики вязкоупругости были рассчитаны путем аппроксимации экспериментальных данных уравнением:

$$\sigma(t) = E_0 \varepsilon(t) - (E_0 - E_\infty) \int_0^t R(t-u, \varepsilon(u)) \dot{\varepsilon}(u) du$$

где

$\sigma(t)$  - напряжение;

$\varepsilon(t)$  - деформация;

$E_0, E_\infty$  - предельные значения релаксирующего модуля: модуль упругости и модуль высокоэластичности;

$R(t-u, \varepsilon(u))$  - нелинейное релаксационное ядро.

Реология концентрированных суспензий при больших 38  
скоростях их деформирования.

Г.Ю. Дальская, А.И. Крашенинников  
Московская Государственная Академия Приборостроения и Информатики

Рассмотрена система плотно упакованных твердых частиц в жидкости. Она подвергается действию локальной нагрузки по типу удара твердым предметом (индентором) по преграде. Скорость удара и форма твердого тела различны.

Осуществлено моделирование эволюции данной системы во времени. В основу математической модели положен метод частиц. Каждой частице соответствует набор координат в трехмерном пространстве. Ее движение определяется напряжениями сдвига, взаимодействиями с соседними частицами и индентором. Входными данными являются геометрические параметры частиц дисперсной фазы, их концентрация, физико-механические параметры частиц (плотность, модуль упругости, коэффициент трения, прочность), упаковка частиц в системе.

Модель реализована в виде программы на языке TURBO-PASCAL для ПЭВМ IBM PC. При проведении расчетов получены реологические характеристики, значения диссилированной энергии, энергии затраченной на трение, разрушение частиц и др. Получены временные зависимости числа контактов между частицами в системе, среднего расстояния между ближайшими соседями, а также функции распределения "осколков" частиц по размерам, образованных в результате разрушения.

Показано, что при малых скоростях деформирования развиваются контактные взаимодействия между частицами дисперсной фазы, изменяются средние расстояния между ними. Энергия расходуется также на вязкое течение среды, переупаковку частиц, трение частиц между собой. Переупаковка частиц при деформировании порождает дефицит межчастичного пространства, приводит к "расширению" объема охваченного деформацией материала.

Установлено, что при скоростях деформирования, превышающих некий предел, зависимый от свойств компонентов системы и ее состава, наблюдается разрушение частиц дисперсной фазы. Это явление особенно заметно, если объем деформируемого материала замкнут (ограничен стенками).

Ряд реологических выводов подтвержден экспериментально.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ 39  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

Данилова М.М., Пешехонова А.Л., Климакова Т.З., Голубев А.М.  
(Московская Государственная академия прикладной биотехнологии)

В связи с использованием альгината натрия в качестве пищевых покрытий, адгезивов, структурообразователей исследован характер структурообразования в водных растворах альгината натрия пищевой марки (ТУ 15-02-544-83), модифицированных различными добавками.

Исследованы вязкостные свойства систем: альгинат натрия-вода, альгинат натрия-НакМЦ(натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы)-вода, альгинат натрия-декстрин-вода, альгинат натрия-лактоза-вода при различных соотношениях.

Измерения проводили с использованием ротационного вискозиметра "Реогест-2" в диапазоне скоростей сдвига  $1,5\text{--}1312 \text{ с}^{-1}$  и температур 25–50°C. Реологические кривые обработаны с использованием специальной математической программы. Определены индексы структурирования всех исследованных систем.

Установлено, что в исследованном интервале скоростей сдвига реологические свойства водных растворов альгината натрия и модифицированных ди-, олиго- и полисахаридами описываются степенным законом Оствальда-де-Вилла. Величина индекса структурирования и эффективная вязкость системы альгинат натрия-вода повышается с повышением концентрации и снижается с повышением температуры.

Введение лактозы и декстрина не приводит к изменению вязкости и индексов структурирования водных растворов альгината натрия при всех температурах, что позволяет существенно повысить концентрацию пленкообразователя, не изменяя технологических свойств композиции.

Введение НакМЦ в водные растворы альгината натрия позволяет направленно регулировать процессы структурообразования при повышении температуры, что проявляется в увеличении вязкости и индексов структурирования.

Полученные закономерности использованы при создании технологии получения ряда пищевых продуктов с функциональными добавками на основе альгината натрия и покрытий.

ВЛИЯНИЕ УФ-КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОБЕЗЖИРЕННОГО МОЛОКА  
НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЫРНЫХ СГУСТКОВ

Г.В.Дейниченко - канд.техн.наук, доцент

Разработаны технологии полутвердых сыров на основе ультрафильтрационного концентрата обезжиренного молока, предназначаемые для их выработки в условиях предприятий общественного питания.

В рецептуры сыров помимо УФ - концентрата обезжиренного молока вводили яичную массу, сметану, творог, майонез, поваренную соль, двууглекислый натрий.

Исследование структурно-механических свойств сырных сгустков проводили путем реологического зондирования на полуавтоматическом пенетрометре ПШ-4М. В продукт при постоянной скорости внедряли конусный индентор и определяли силу сопротивления внедрению индентора в зависимости от фактора концентрации обезжиренного молока при одинаковом соотношении всех остальных рецептурных компонентов.

Как показали полученные результаты, с увеличением фактора концентрации обезжиренного молока наблюдается увеличение силы сопротивления индентору, хотя динамика ее возрастания для всех вариантов рецептур практически одинакова и характерна для полутвердых сыров. Следовательно, увеличение силы сопротивления внедрению индентора объясняется увеличением содержания сухих веществ в рецептуре из-за возрастания степени концентрирования обезжиренного молока.

На основании данных реограмм зондирования были определены предельное напряжение сдвига (ПНС) и эффективная вязкость сырных масс сыров Харьковского, слобожанского и диетического. Установлено, что зависимости ПНС и эффективной вязкости сырных масс носят линейный характер и возрастают с увеличением фактора концентрации обезжиренного молока.

Харьковская государственная академия технологии и организации питания

ИССЛЕДОВАНИЕ СКРЫТОЙ КОАГУЛЯЦИИ ЯИЧНЫХ БЕЛКОВ,  
ПУТЬМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ СИСТЕМЫ

Г.В.Дейниченко, к.т.н., доцент  
А.А.Дубинина, к.т.н., доцент  
Е.Г.Найденова, соискатель

В академии разработан молочно-яичный копреципитат. На начальном этапе способ получения копреципитата предусматривает пастеризацию молочной сыворотки и яичной массы в присутствии поваренной соли.

Исследовано влияние малых концентраций хлористого натрия на процесс коагуляции яичных белков. Эксперименты проводили на модельных системах, приготовление которых осуществляли путем разведения яичной массы дистиллированной водой с последующим добавлением хлористого натрия. Образцы подвергали нагреву, температуру коагуляции фиксировали по изменению вязкости системы. При этом учитывали, что скрытая коагуляция белковых веществ ведёт к повышению вязкости, а после денатурации белков, образования белкового сгустка и его отделения, вязкость системы резко снижается.

Установлено, что хлористый натрий в малых концентрациях снижает вязкость коллоидного раствора яичной массы и задерживает температуру тепловой коагуляции белков на 6...8 градусов. Это позволяет решить цель исследований. Сблизить температуры коагуляций яичных и молочных белков, и дает возможность получить молочно-яичного копреципитат с высокими органолептическими показателями.

Харьковская государственная академия технологии и организации питания.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕННЫХ И ЭМУЛЬСИОННЫХ ПЛЕНОК  
ЖЕЛАТИНЫ С ДОБАВКАМИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ**

С.Р.Деркач\*, В.Н.Измайлова\*\*, К.В.Зотова\*

\* Мурманский государственный технический университет

\*\* Московский государственный университет

Изучена устойчивость и реологические свойства моделей пен и эмульсий - пенных и эмульсионных пленок, стабилизованных бинарными смесями желатины с додецилсульфатом натрия (ДСН). Исследованная область концентраций: 0,1 - 0,3 % масс. желатины,  $10^{-5}$  -  $10^{-2}$  М ДСН. В качестве наполярной фазы использован декан.

Показано, что при добавлении ДСН в водный раствор желатины происходит модификация макромолекул белка в результате образования комплексов с ПАВ, строение и свойства которых (гидрофильно-липофильный баланс, поверхностная активность) определяются степенью связывания желатиной ПАВ. Максимальное количество ДСН, связываемое 1 г желатины, составляет от 0,05 г при Сж = 0,3 % до 0,62 г при Сж = 0,1 %. Процесс комплексообразования в объеме может быть использован для регулирования устойчивости дисперсных систем, в частности пен и эмульсий.

Реологические параметры пленок (элементов пен и эмульсий): предельное напряжение сдвига и вязкость измеряли с помощью поверхностного эластовискозиметра с системой горизонтальных концентрических платиновых колец методом постепенно возрастающей нагрузки. Пленки получали в зазоре между кольцами. Радиусы внешнего и внутреннего кольца соответственно равны 2,56 см и 2,81 см.

Устойчивые пенные пленки образуются во всем интервале исследуемых концентраций, эмульсионные пленки образуются при стабилизации их комплексами желатины с ДСН при определенном составе от  $1,9 \cdot 10^{-4}$  до  $1,9 \cdot 10^{-2}$  г ДСН/г жел.

Структурно-реологические параметры пленок определяются соотношением компонентов в объеме, проходят через максимум. Вязкость и предельное напряжение сдвига пенных пленок достигают 1,2 мН<sup>\*</sup>с/м и 3,2 мН/м, эмульсионных пленок  $8 \cdot 10^{-2}$  мН<sup>\*</sup>с/м и 0,52 мН/м соответственно. Уменьшение реологических параметров эмульсионных пленок по сравнению с пенным объясняено солюбилизацией декана комплексами желатина-додецилсульфат натрия.

**THE MASTER DEPENDENCE FOR FLUID POLYMERS  
IN THE NON-NEWTONIAN RANGE**

Zbigniew Dobkowski

Industrial Chemistry Research Institute, Warszawa, Poland

*Abstract*

A master flow curve for the dependence of the non-Newtonian viscosity  $\eta$  on the shear rate  $\dot{\gamma}$  can be written in reduced variables as  $\eta/\eta_0 = f(\dot{\gamma}, C)$ , where  $\eta_0$  is the zero shear rate viscosity, and  $C$  is a characteristic term providing a convergence to a single curve, cf. Mendelson (1968), Ferry (1980), Vinogradov and Malkin (1980). The master curve often is written as

$$\eta/\eta_0 = 1 / [1 + A(\dot{\gamma} C)^{b_1}] \quad (1)$$

where  $C = \Theta$  ( $\Theta$  is the relaxation time), cf. Bueche and Harding (1958) or  $C = \eta_0$ , cf. Malkin and Vinogradov (1964).

Recently, the master "curve" in the linear form has been derived from the multivariable power (MVP) function describing the dependence of polymer properties on parameters of their molecular characteristics, such as average molecular weights ( $M_n$ ), polydispersity degree ( $q = M_w/M_n$ ), and branching degree (e.g.  $G$  as the ratio of intrinsic viscosities of branched and linear macromolecules), cf. Dobkowski (1988, 1994). The fluidity difference  $\Delta\phi$  between the Newtonian and non-Newtonian conditions, i.e.  $\Delta\phi = 1/\eta - 1/\eta_0$ , can be taken as the polymer property, and the linear master dependence in the form of MVP function can be found, i.e.

$$\log \Delta\phi \cdot \eta_0 = \log B + \log [(\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^{b_1} \cdot q^{b_2} \cdot G^{b_3}] \quad (2)$$

where the shear rate  $\dot{\gamma}$  can be replaced by the frequency  $\omega$  in the case of dynamic measurements, according to the Cox-Merz rule. The exponents  $b_1$ ,  $b_2$  and  $b_3$  can be found from respective regression equations using the experimental data from rheological measurements.

Examples are given for various polymers. It should be noted that the exponent  $b_1$  has the constant value about 0.77 for linear polymers, and it is lower than 0.77 for branched polymers. Thus, the linear and branched polymers can be distinguished. Moreover, the lower is the value of  $b_1$ , the higher is the amount of branches.

Another form of equation for the linear master dependence that is similar to eq. (1) can be derived from eq. (2), i.e.

$$\eta/\eta_0 = 1 / [1 + K_\phi \eta_0 \cdot \dot{\gamma}^{b_1}] \quad (3)$$

Thus, eqs. (1) and (3) are identical if

$$A C^{b_1} = K_\phi \eta_0^{b_1} \quad (4)$$

where  $K_\phi$  can be found from the following relationship:  $\Delta\phi = K_\phi \dot{\gamma}^{b_1}$ , or

$$A C^{b_1} = K_B \eta_0^{b_1} \quad (5)$$

where  $K_B$  can be found from  $\Delta\phi \cdot \eta_0 = (\eta_0 \cdot \dot{\gamma})^{b_1}$ , cf. Dobkowski (1994). It implies  $A = K_B$  and  $C = \eta_0$ , where  $K_B = B \cdot q^{b_2} \cdot G^{b_3}$ , cf. eq. (2).

Therefore, the linear master dependence for polymer fluids in the non-Newtonian range, derived from the MVP function with variables  $\Delta\phi \cdot \eta_0$  vs  $\eta_0 \cdot \dot{\gamma}$ , corresponds to the curvilinear relationship of Malkin and Vinogradov in the form of eq.(1).

ТЕЧЕНИЕ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ( ЖКП ) И ИХ СМЕСЕЙ С ТЕРМОПЛАСТАМИ ЧЕРЕЗ КАНАЛЫ И ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В.Е. ДРЕВАЛЬ

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

В докладе излагаются и анализируются литературные и собственные данные по особенностям течения ЖКП и их смесей с термопластами через каналы и волокнистые материалы. Из них следует, что в отличие от расплавов гибкоцепных полимеров многие ЖКП обладают лабильной и неравновесной структурой при температурах, значительно превышающих температуру их перехода в ЖК состояния. Это может приводить к сложному изменению вязкости в зависимости от температурно - временной предыстории ЖК расплава и интенсивности приложенного механического поля. Наличие доменной структуры в расплавах ЖКП обуславливает существование у них предела текучести, а вытянутый характер их макромолекул - проявление анизотропии вязкости. При их течении по длинным каналам наблюдается нелинейный спад давления вдоль канала, обусловленный сложным проявлением ориентационных эффектов. Для ЖКП характерны эффекты скольжения вдоль стенок канала. Типично, что уже небольшие добавки ЖКП к обычным термопластам вызывают значительное снижение вязкости, что облегчает переработку последних. Такое изменение вязкости обусловлено скольжением смеси вдоль стенок канала и на границе раздела фаз смеси. Малые добавки ЖКП образуют фибрillлярные структуры в матрице основного полимера, что может приводить к эффектам усиления материала. В случае течения ЖКП через волокнистые (пористые) материалы существует предел давлений, ниже которых течение через материал не происходит из-за наличия у ЖКП предела текучести. Добавление ЖКП к термопластам значительно ускоряет течение последних через волокнистые материалы, что облегчает процесс пропитки при формировании композитов. Течение ЖКП и их смесей с термопластами через волокнистые материалы может быть в первом приближении рассмотрено как течение степенной жидкости через систему эквивалентных капилляров одинаковой длины. Это позволяет описать процесс пропитки исходя из реологических характеристик ЖКП и их смесей с термопластами и таких параметров волокнистых материалов, как пористость и проницаемость. Специфичным для ЖКП является образование ими сложных фибрillлярных структур в пропитываемом материале, что должно способствовать дополнительному упрочнению получаемого при этом композита.

ЗАВИСИМОСТЬ ОБЪЕМА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖК-ПОЛИМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

В.Е. Древаль, Э.И. Френкин, Е.В. Котова

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

Переработка полимеров часто протекает при повышенном давлении, причем их вязкость значительно растет с увеличением давления. Поэтому представляет интерес установить зависимость удельного объема от температуры и давления для жидкокристаллических полимеров и их смесей с термопластами. Методом дилатометрии под высоким давлением изучали Р-В-Т характеристики (при максимальных значениях Р и Т - 5 кбар и 300 °С) ЖК-полимера на основе оксибензойной кислоты и полиэтилентерефталата (ОБК/ПЭТФ) и его смесей с изотактическим полипропиленом ПП. Получены диаграммы состояния ПП и ОБК/ПЭТФ, из которых следует значительное повышение температуры плавления  $T_m$  и кристаллизации  $T_{cp}$  ПП и температур стеклования ОБК/ПЭТФ с ростом давления. Определены коэффициенты объемного термического расширения  $\alpha$  а также сжимаемость  $\beta$  исследованных полимеров. В целом, увеличение давления резко ослабляет изменение  $V$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  с температурой и сдвигает их скачкообразную зависимость при переходах с ростом Т в область ее более высоких значений. Добавление ЖК-полимера не влияет на  $T_m$  и  $T_{cp}$  ПП, но снижает величину скачкообразного изменения объема смеси при плавлении и кристаллизации ПП. Одновременно происходит расширение температурной области плавления и кристаллизации ПП. Увеличение содержания ЖК-полимера в смеси значительно снижает  $\alpha$  как в области ее твердого состояния, так и плавления ПП, что необходимо учитывать при переработке смеси в изделие.

**Явление "разрушения расплава" при течении полимеров в коротких каналах.**

М.Б.Дубинский , АООТ Научно-производственное объединение "Пластик"

Изучали течение расплавов полимеров в коротких каналах, имеющих отношение длины к диаметру  $L/d < 1$ . Были исследованы промышленные марки полиэтилена низкой плотности и полипропилена и полимерные адгезивы ( сэвилены, тройной сополимер этилена, винилацетата и малеинового ангидрида ( Вупел ) ; иономер Surlin - натриевая соль сополимера этилена с акриловой кислотой ). Эксперименты проводили на капиллярном вискозиметре "Реограф 1000" ( ф. "Гёттферт" , Германия ) в режиме постоянных объемных расходов при различных температурах расплава. Регистрировали величину давления  $P$  перед каналом. Момент наступления "разрушения расплава" определяли визуально ( по появлению характерных искажений на поверхности экструдата ). Были также проведены эксперименты на достаточно длинных каналах с  $L/d = 20$ .

Рассчитаны кривые течения и входовые потери давления для исследованных полимеров. Скорректированные потери давления  $P'$  в коротких каналах определяли в виде разности  $P' = P - P_0$ . Величину  $P_0$  рассчитывали формально из кривой течения как потерю давления при течении расплава через канал заданной длины. Величину входовой поправки  $\epsilon'$  для коротких каналов при скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  определяли из соотношения :

$$\epsilon' = P'/2\tau,$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига, соответствующее заданной скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  на кривой течения.

Было установлено, что на зависимостях  $\lg P'$ -  $\lg \dot{\gamma}$  и  $\lg P'$ -  $\lg \tau$  имеется излом при критических значениях  $\dot{\gamma}_{cr}$  и  $\tau_{cr}$ , соответствующих наступлению явления "разрушения расплава". Величина  $\dot{\gamma}_{cr}$  существенно зависит от температуры расплава и возрастает при ее повышении. Величина  $\tau_{cr}$  изменяется достаточно слабо при изменении температуры.

Зависимости  $\lg \epsilon'$ -  $\lg \tau$  инвариантны по отношению к температуре расплава, причем на кривых появляется резкий излом при наступлении "разрушения расплава". Величина  $\epsilon'$  сохраняет практически постоянное значение  $\epsilon' = \epsilon'_{cr}$  в диапазоне значений  $\tau = (1.2 - 3) \tau_{cr}$  в зависимости от исследуемого полимера.

Следует отметить, что кривые течения рассматриваемых полимеров не имеют изломов во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига.

Были сопоставлены условия, при которых наступает "разрушение расплава" при течении в коротких ( $L/d < 1$ ) и длинных ( $L/d = 20$ ) каналах. Одновременно с визуально наблюдаемым наступлением "разрушения расплава" регистрировали маломагнитные колебания давления расплава перед каналом. При равенстве объемных расходов расплава амплитуда этих колебаний практически не зависит от длины канала и составляет 0.05 - 0.8 % от величины давления в длинном ( $L/d = 20$ ) и 1 - 3 % от величины давления в коротком ( $L/d < 1$ ) каналах.

УДК 678.01-404:532.1

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ НА РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

С.Д. Евменов, Г.Л. Евменова

Объектом исследования явились водные растворы распространенных в настоящее время флокулянтов на основе поликарбамата - магнафлоков 365, 525, 1440 и карбофлока. Эксперимент проводился на вискозиметрах Хепплера и Реотест-2 и состоял из двух этапов: 1- исследование реологического поведения растворов в диапазоне концентраций 0,1...0,5% масс.; 2- изучение влияния деструкции на вязкость растворов.

Для магнафлоков получены зависимости вязкости от концентрации  $\eta(C)$  и скорости сдвига  $\eta(\dot{\gamma})$ , а также кривые течения  $\tau(\dot{\gamma})$ . Наибольшее влияние на реологические свойства оказывают С и  $\dot{\gamma}$ , а зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$  и кривые течения характеризуют растворы данных флокулянтов как неильтоновские жидкости, свойства которых описываются известным степенным уравнением Оствальда- Де Вилла; константы данного уравнения определены.

Воздействуя на растворы ультразвуком ( УЗ ) изучали механическую деструкцию, с помощью ультрафиолетового излучения ( УФ ) - химическую; концентрация растворов составляла 0,1% ( масс. ). Степень деструкции оценивали по изменению двух характеристик - вязкости и флокулирующей активности. Максимальное время облучения для УФ составляло 240 с, для УЗ - 360 с.

Характер зависимости  $\eta(t)$  для всех материалов практически одинаков, однако численные значения изменения вязкости существенно зависят от молекулярной массы исходного полимера, которая определяет начальную вязкость раствора при  $t=0$ . Все исследуемые флокулянты имеют низкую сопротивляемость действию УФ облучения, причем чем больше молекулярная масса, тем интенсивнее идет процесс деструкции. Механодеструкция под действием УЗ также характеризуется падением вязкости, хотя во времени происходит более равномерно, чем при облучении УФ, а для достижения минимальных значений  $\eta$  приходится увеличить время воздействия УЗ на 50%.

Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с результатами исследования флокулирующей активности, что дает возможность считать, что вязкость разбавленных растворов полимеров является весьма надежной характеристикой оценки степени и скорости протекания процессов деструкции.

Куабасский государственный технический университет, Кемерово

Структурно-реологические состояния  
и технологический режим синтеза органического  
стекла .

Д.Н.Емельянов , И.Е.Сметанина .

В основе промышленной технологии получения всех разновидностей органических стекол (ОС) лежит радикальная полимеризация в массе. Известно, что в процессе реакции полимеризующаяся система проходит ряд структурно-реологических состояний. На границах перехода из одного состояния в другое наблюдается характерное изменение реологических, коллоидно-химических, кинетических и структурных параметров, что оказывает существенное влияние на выбор технологического режима синтеза ОС . Процесс получения ОС часто проводят в специальных формах, собранных из двух листов силикатного стекла, стали или алюминия. В форму заливают реакционную смесь, представляющую собой либо фортополимер, либо сироп, в которые вводят инициатор. Если концентрация исходной смеси отвечает вязко-ニュтоновскому состоянию, то велика вероятность утечки её из формы, а значительная усадка вследствие полимеризации приводит к различного рода дефектам. Для предотвращения этих негативных явлений используют реакционную смесь, отвечающую структурно-вязкому состоянию (СВС). В процессе полимеризации происходит переход из СВС в высокоэластическое состояние (ВЭС), что отвечает возникновению гель-эффекта, т.е. нарастанию скорости полимеризации, а следовательно, непрерывному возрастанию скорости тепловыделения. Это влечёт за собой образование градиента температур по объему полимеризующейся системы и снижает качество ОС. Поэтому в области гель-эффекта проводят снижение температуры полимеризации. Переход в стеклообразное состояние (СС) приводит к достижению предельной для данных температурных условий проведения реакции глубины превращения. С целью увеличения степени превращения температуру процесса поднимают выше температуры размягчения данного полимера. При этом реакционная масса из СС переходит в ВЭС. Мономер приобретает возможность поступать к активным концам макроцепей и участвовать в их росте. По мере уменьшения концентрации мономера в полимере система вновь переходит в СС и процесс останавливается, если только выбранная температура не лежит выше температуры размягчения готового полимера.

Нижегородский госуниверситет  
им. Н.И.Лобачевского

С ПАРАМЕТРАМИ ГЕМОЛИЗА ЭРИТРОЦИТОВ

Л.И.Ершова, З.М.Лиховецкая, Г.Н.Курбанова

Гематологический научный центр РАМН, Москва

Исследованы показатели гемореологии ( деформируемость, агрегация эритроцитов, вязкость крови и плазмы) и показатели эритродиереза ( гемоглобинолиз, параметры кислотных эритрограмм, гемолитическая активность крови) у гематологических больных.

Выявлена закономерность изменений некоторых показателей эритроцитов при патологии; установлено, что при нормальной кислотной резистентности эритроцитов деформируемость эритроцитов не изменена, даже в случаях нарушения вязкостных характеристик крови и способности клеток к агрегации.

Значительно увеличенная ригидность эритроцитов при лимфо- и миелопролиферативных заболеваниях, как правило, сопровождается выраженным изменениями резистентности эритроцитов и их гемолизом, что характеризуется сдвигом кривой эритрограмм влево с относительным преобладанием в периферической крови эритроцитов низкостойких фракций. В этих случаях следует отметить преимущественно внутриклеточный механизм гемолиза, в 30 % связанный с повышением интегральной гемолитической активности сыворотки крови.

В то же время не отмечено коррелятивных отношений между показателями эритрограмм и индексом ригидности эритроцитов в том случае, когда последний показатель за пределами нижней границы нормы.

При гемолитических анемиях отмечены иные закономерности: при наследственном характере - сниженная деформируемость эритроцитов сопровождается повышением их суммарной резистентности, что, возможно, связано с мембранными дефектами клеток эритроидного ряда, даже молодых популяций. В случае приобретенных гемолитических анемий наблюдаются внутрисосудистый гемолиз и увеличение кислотной резистентности эритроцитов при неизмененных показателях их деформируемости.

В.Н.Измайлова, Г.П.Ямпольская, З.Д.Туловская, С.М.Левачев,  
Б.В.Пелех, Б.Н.Тарасевич  
119889, Москва, Воробьевы Горы, Московский Государственный  
Университет химический факультет, кафедра коллоидной химии  
Izmailov@Izm.chem.msu.su

Исследование реологических свойств межфазных адсорбционных слоев биополимеров и их комплексов с липидами представляет существенный интерес для решения биологических проблем, связанных со структурными и функциональными свойствами биологических мембран, а также расшифровки механизма стабилизации дисперсных систем.

Реологические параметры межфазных слоев биополимеров определяли методом закручивания диска, расположенного на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостях или в системе жидкость-газ. Измерения проводили в двух режимах: 1) при постоянном заданном напряжении  $P$  измеряли развитие деформации во времени и спада деформации после мгновенной разгрузки и 2) при постоянной скорости сдвига измеряли кинетику установления стационарного течения, регистрируя изменения напряжения сдвига во времени (с ростом деформации).

Получены реологические кривые различных типов, вид которых коррелировал со сгущением массы поверхностно-активных компонентов в межфазном слое: 1) при степенях заполнения поверхности много меньших единицы реологическое поведение межфазных слоев характеризуется только вязкостью и 2) при больших степенях заполнения обнаруживаются пределы текучести. Таким образом, при изменении концентрации биополимера в системе, или введении дополнительных компонентов, влияющих на адсорбцию и фазовые переходы в объеме, можно осуществить переход от ньютоновских межфазных слоев к твердообразным пленкам, характеризующимся модулями эластичности, которые рассматриваются как критериальные параметры перехода от жидких межфазных слоев к твердообразным.

Нормирование поверхностных реологических параметров на объемные значения с учетом толщин межфазных слоев (данные метода МНПВО в ИК-области) позволяет количественно оценивать влияние различных факторов (таких как изменение концентрации биополимера, концентрации электролита, pH, добавок низкомолекулярных ПАВ, температуры, природы второй фазы и др.) на образование и реологические свойства межфазных слоев, которые в свою очередь определяют целостность бислойных образований и устойчивость дисперсных систем.

#### Исследование течения смазки в волочильном инструменте

Иванов В.А., Коноплев В.Н., Шакиров Н.В., Шевляков В.Ю.

Институт механики сплошных сред УрО РАН,  
Уральский научно-исследовательский институт композиционных  
материалов. (Пермь)

В литературе имеются противоречивые данные о влиянии упругих свойств жидкости на картину течения смазок. Одни авторы отмечают, что упругость увеличивает давление, развиваемое в смазочном канале, а другие говорят об обратном эффекте. Существующие методики расчета параметров волочильного инструмента позволяют исследовать закономерности течения смазочных сред в волокне. Установлено, что при некоторой скорости движения протягиваемой проволоки толщина разделительного слоя смазки достигает максимума. К сожалению, вопросы оптимизации не были целью этих работ.

В настоящей работе решается и анализируется течение вязкоупругой жидкости дифференциального типа в тонком слое между двумя плоскостями, одна из которых перемещается с постоянной скоростью в горизонтальном направлении, а другая, наклоненная под малым углом к первой, неподвижна. При этом упругие параметры среды считаются малыми. Искомые функции раскладываются в ряд по степеням малых параметров и подставляются в уравнения равновесия. Нулевое приближение представляет собой решение системы дифференциальных уравнений Рейнольдса для смазочного слоя.

Как частный случай рассмотрена задача течения степенной неньютоновской жидкости в зазоре, образованном проволокой и цилиндрической насадкой. Найдены размеры волочильного инструмента, обеспечивающего максимальный расход смазки. Исследовано влияние индекса течения и пьезокоэффициента вязкости на толщину разделительного слоя, тепловыделение и эпюру распределения давления в смазочном канале.

Результаты исследований использованы при расчетах параметров инструмента для калибровки прутков из дисперсно-упрочненной меди.

## Снижение экологической опасности антисептиков для древесины

Е.И.Иванникова,Ю.А.Варфоломеев ,Р.Г. Курбанова

Московский Государственный заочный институт пищевой промышленности

Центральный научно-исследовательский институт механической обработки древесины, г.Архангельск

Задачу снижения экологической опасности порошкообразных антисептиков бесхлорфенольных компонентов решили за счет синтеза нового биологически-активного соединения, в котором токсикологические ингредиенты химически связаны в единый комплекс, что существенно снижает их эмиссию при испарении, пылении и т.п. Кроме того, при производстве антисептиков нового поколения подобраны технологические режимы, учитывая вязкостные свойства биологических основ, обеспечивающие получение мелких гранул, в которых наиболее токсичный ингредиент в виде ядра окружен защитной оболочкой из менее токсичных компонентов.

Для получения бесхлорфенольных антисептиков целесообразно использовать азотсодержащие органические аммониевые соединения, для которых характерна поверхностная, антисептирующая и фунгицидная активность, хорошая растворимость, способность образовывать гидроокиси алкиламмониев, что обеспечивает практически нейтральное состояние водных растворов и их стабильность при хранении. Кроме того, использование биологически-активных веществ с вязкостью 140-150 спз, обеспечивает связывание их в единый прочностной комплекс.

Как показали исследования, они имеют один катионный центр, общую формулу  $[R-N^+H_3] Cl^-$  и содержат положительно заряженный атом азота, связанный ковалентно с органическим радикалом, и ионной связью - с анионом.

Фосфор входит в состав нуклеопротеидов, участвующих в передаче наследственных свойств живых клеток грибов, в синтезе клеточных белков и усваивается грибами в виде органических фосфитов. Фосфор требуется для роста грибов, поэтому он введен в состав антисептика.

Азотное питание не уступает углеводному. Способность усваивать тот или иной источник азота сильно зависит от условий углеродного питания. При присутствии в среде источника азота, в форме иона аммония, в клетках может накапливаться избыток амиака, который способен отравить. Именно этим можно объяснить то, что аммонийный источник азота в виде органического аммониевого соединения, входящий в состав антисептика, существенно задерживает, а иногда даже полностью подавляет развитие грибов в древесине.

Использование избытка карбоната натрия в разбавленном препарате позволяет получить мелкие гранулы рациональной конструкции без искусственной подсушки. Кроме того, избыток карбоната натрия в водных рабочих растворах антисептика создает щелочную среду, в которой стабильно сохраняются мицеллы с химически связанными вязкостными биоактивными структурами в виде радикалов.

## Формирование мицелл водорастворимых азотсодержащих органических антисептиков для древесины

Е.И.Иванникова, Ю.А.Варфоломеев, В.П.Панов, Т.В.Иванникова

Московский Государственный заочный институт пищевой промышленности

Центральный научно-исследовательский институт механической обработки древесины

Азотсодержащие органические аммониевые соединения, использующиеся в качестве биологически активных соединений имеют важное значение в производстве антисептических средств защиты древесины. Они используются в качестве внутренней оболочки, являясь токсикантами для деревоокрашивающих и плесневых грибов. Экспериментальные исследования показали, что наиболее эффективными, с биологической точки зрения, являются органические аммониевые соединения, обладающие хорошей растворимостью в воде, бактерицидными и фунгицидными свойствами, меньшей экологической опасностью.

Алкильные радикалы, с длиной углеводородной цепи от  $C_8$  до  $C_{18}$ , входящие в состав разрабатываемых антисептиков, оказывают максимальное биоцидное действие, поэтому использовалось имеющееся сырье для получения биологических основ алкиламинов, с длиной углеводородных радикалов от  $C_8$  до  $C_{18}$ . Среди азотсодержащих биоактивных соединений в работе особое внимание уделено органическим аммониевым соединениям общей формулы  $[R-N^+H_3] X^-$ . Соединения содержат положительно заряженный атом азота, связанный ковалентной связью с органическими радикалами и ионной связью - с анионом.

Алкиламины обладают способностью присоединять протон к паре электронов атома азота, с образованием ионов алкиламмония, причем с увеличением числа алкильных групп у азота, понижается ионизационный потенциал. Щелочная реакция водных растворов аминов по сравнению с реакцией растворов аммиака объясняется положительным индукционным влиянием алкильных (метильных групп). По свойствам соли аминов резко отличаются от свободных аминов. Обычно они лишены запаха, хорошо растворимы в воде, обладают адсорбционной способностью и поверхностно-активными свойствами. Соли аминов не растворяются в органических растворителях, что позволяет предложить простые методы утилизации отходов при решении экологических проблем.

Экспериментальная проверка подтвердила, что все реакции согласуются с известными теориями образования органических аммониевых соединений, ни один из созданных процессов аномального течения не имеет, мицелла образуется как единое целое химически связанное соединение. Скорость прохождения реакций большая, среда гомогенная, поэтому нами выбрано простейшее решение технологических процессов на действующем производстве ВПО "Химпром" г. Волгограда.

**Токсикологические исследования препаратов, в зависимости от их реологических свойств**

Е.И.Иванникова, Ю.А.Варфоломеев, В.П.Панов , Е.Г. Костина

Московский Государственный заочный институт пищевой промышленности

Центральный научно-исследовательский институт механической обработки древесины

Нами разработана серия биологически-активных соединений на основе органических аммониевых соединений. Экспериментальные исследования показали, что реологические свойства биоцидов ( вязкость ) существенно влияет на формирование частицы антисептика, в которое это соединение входит во внутреннюю сферу частицы. Все полученные биоциды являются токсическими веществами, поэтому важно было изучить их токсичность в зависимости от реологических параметров. Использование традиционных методик определения токсичности биоцидов и антисептиков на их основе , длительный процесс, кроме того, при использовании перечисленных методов испытаний используют корреляционные коэффициенты. В результате переноса косвенных данных испытаний на человека возможна ошибка. Следует отметить, что применяемая в исключительно редких случаях методика оценки токсичности химических соединений с использованием людей - добровольцев ( в качестве тест-объектов) является антигуманной и ее применение возможно только в исключительных случаях при наличии соответствующего обоснования.

Природа крови такова, что она мгновенно реагирует на все неблагоприятные воздействия. В частности, при воздействии токсических веществ, это проявляется в генерации супероксидного радикала [ O<sub>2</sub> ].

Нами проводились исследования токсичности разработанных препаратов экспресс- методом. Применение экспресс-метода позволяет повысить точность экспериментальных количественных показателей токсичности для человека любых химических соединений, сократить расходы на испытания, их продолжительность и получить показатели токсичности при непосредственном воздействии исследуемых соединений непосредственно на основной элемент жизнедеятельности человека, без использования условных коэффициентов опраксимиации экспериментальных показателей.

**Экологические преимущества антисептиков для древесинной тары, их технико-экономический анализ**

Е.И. Иванникова, Ю.А. Варфоломеев , Е.В. Грузинов

Среди многочисленных подходов к прогнозированию токсичности вредных промышленных веществ особое место занимает выявление соотношений между их химической структурой и биологической активностью. Исследованиями установлено, что надежно прогнозировать токсические свойства вредных веществ можно только при анализе близких по структуре групп соединений с использованием физико-химических параметров, адекватных механизму токсического действия. Антисептики для целлюлозосодержащих материалов содержат биологически активные компоненты, являющиеся ядовитыми веществами различного уровня опасности для человека и окружающей среды, имеют разные реологические характеристики. Очень важно знать как эти свойства влияют на формирование мицеллы биологической основы и антисептика.

В связи с этим нами были проведены специальные исследования по определению токсикологических характеристик разработанных препаратов с изучением их физико-химических свойств. За первоначальный критерий токсичности были взяты данные по токсичности отдельных ингредиентов, входящих в состав биологических основ и антисептиков. Токсичность оценивали в несколько этапов: ориентировочно, степенью остроты токсичности, медицинские критерии и требования профессиональной гигиены. Особое внимание уделено взаимосвязи токсичности от реологических свойств препаратов, технико-экономическому анализу промышленного выпуска препаратов. Экономический эффект при этом составил от 30 до 40 тыс. \$

**Утилизация отходов антисептирования высокомолекулярными флокулянтами, их физико-химические и реологические свойства.**

Е.И. Иванникова, Ю.А. Варфоломеев, В.П. Панов, Е.Ю. Варфоломеева

Московский Государственный заочный институт пищевой промышленности

Центральный научно-исследовательский институт механической обработки древесины, г. Архангельск

Современный подход к производству химических соединений, с учетом экологических проблем, требует применения безотходных технологий с правильной организацией процесса производства, включающего утилизацию отходов и их рациональное использование.

Эффективным технологическим приемом для концентрации взвешенных частиц, находящихся в дисперсионной среде, является технологический прием естественной коагуляции и флокуляции, укрупнение мелких твердых частиц облегчает их выведение из жидкости. В последние годы широкое применение получили высокомолекулярные органические соединения (синтетические и природные). Использование азотсодержащих высокомолекулярных соединений с целью утилизации отходов процесса антисептирования показало, что эффективность действия высокомолекулярного флокулянта в технологии антисептирования обусловлено высокой молекулярной массой.

Результаты исследований показали, что наибольший интерес представляют собой азотсодержащие соединения на основе полиакриламида. Нами был выбран флокулянт диметиламинометилполиакриламида. Он превосходит реагенты других типов в десятки и сотни раз по своей эффективности. Это связывается с высоким молекулярным весом, наличием обычной коагуляции при противоположном знаке заряда полимера и минерала. Кроме того, флокуляция предшествует адсорбции полимера на поверхности минерала и целлюлозосодержащих частиц и кроме обычного коагуляционного механизма образования агрегатов частиц происходит в условиях сконденсировавшихся суспензий - образование более крупных флокул и ускорение процесса осаждения. Как нами было доказано, возникают мостики между частицами. Эффективность диметиламинометилполиакриламида мы связываем с линейной структурой флокулянта. Нами отмечено, что большую роль при этом играет жесткость воды и pH среды.

Из физико-химических свойств диметиламинометилполиакриламида нами исследованы вязкость растворов, структура полимера, определена электрокинетическая характеристика. Для получения данных о гибкости полимерной молекулы полимера и растворителя нами изучалась вязкость ее разбавленных растворов в средах, использующихся при антисептировании.

Отдельные макромолекулы диметиламинометилполиакриламида представляют гибкие цепи и находятся в виде многократно изогнутой нити или клубка. При этом вязкость сильно зависит от pH среды. Нами она изучалась при значительном разбавлении и pH от 6 до 9.

Изучение механизма флокуляции проводили методом электронной микроскопии.

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФИЗИЧЕСКИХ СЕТОК**

В.И. Иржак, С.Е. Варюхин, Т.Ф. Иржак

Институт химической физики в Черноголовке РАН  
142432, Черноголовка Московской области

Большинство линейных полимеров обладают способностью образовывать физические связи того или иного типа даже в отсутствие активных функциональных групп. Поэтому в определенном температурно-временном интервале их можно рассматривать как сшитые полимеры с квазиравновесной упругостью. Этот же подход может быть использован для описания более широкого круга явлений и свойств полимеров в высокомеханическом и текучем состояниях.

Исследование процесса релаксации цепи, связанной с полимерной системой физическими узлами, методами машинного моделирования позволило обосновать и применить модель, которая исходит из того, что конформацию цепи в конденсированной системе можно выразить через набор равновесных и неравновесных физических узлов. Влияние деформации на конформацию макромолекулы выражается через соотношение равновесных и неравновесных узлов. Процесс релаксации цепи при этом можно представить как превращение неравновесных узлов в равновесные. В докладе дано определение равновесных и неравновесных узлов, предложен кинетический закон их превращения в условиях деформации и показано, что релаксация цепи протекает как ступенчатый процесс: отсутствие релаксации при временах, меньших критических, а затем ее завершение в узком интервале времени. Установлена связь критического времени с физическими параметрами полимерной системы.

В докладе показано, что полимеры в области плато высокомеханическости ведут себя как сетки, концентрация узлов которой зависит от температуры. Эта зависимость легла в основу теоретического описания формы термомеханических кривых и дала возможность обосновать метод оценки ММР полимера на основе ТМА. С этих же позиций удается описывать релаксацию полимеров во времени (ползучесть, релаксацию напряжения), исходя из зависимости концентрации узлов физической сетки от величины и времени воздействия внешнего напряжения.

**Влияние добавок жидкокристаллических полимеров на свойства конструкционных пластмасс.**

**Е.В.Калугина, А.Б.Блюменфельд, А.Л.Наркон, П.А.Астахов**

Публикации последних 10-и лет свидетельствуют о большом интересе и пристальном внимании к реологии жидкокристаллических полимеров (ЖКП) и их смесей с термопластами [1-2].

В представленной работе исследовали влияние небольших добавок (1-10 мас.%) ЖКП на основе диацетата 4,4'-диоксидифенила, *n*-ацетоксибензойной, изо- и терефталевой кислот с разным соотношением исходных мономеров, на вязкость расплава и характер течения полисульфона, полизэфирсульфона, полизэфиримида, жирноароматических полиимида и полиамида. Совместимость ЖКП с термопластичной матрицей определяется близостью интервалов переработки, например, низковязкий ЖКП "выдавливается" на поверхность образца, хотя и в этом случае литьевые свойства композиции существенно не меняются.

Обнаружено неоднозначное влияние ЖКП на физико-механические свойства аморфных и кристаллических полимеров. Небольшие добавки ЖКП к аморфным полимерам на фоне сильного увеличения модуля и прочности приводят к катастрофическим потерям эластичности. Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии показано, что в кристаллизующихся полимерах ориентированные фрагменты ЖКП препятствуют кристаллизации (образованию плотной структуры), что сопровождается увеличением относительного удлинения при разрыве.

**Литература:**

1. Жидкокристаллические полимеры, под редакцией академика Н.А.Плате, Москва, Химия, 1988., 416 с.
3. F.N. Cogswell Recent Adv. Lig. Cryst. Polym. Proc. Eur. Sci. Found. 6th Polym. Workshop Liq. Cryst. Polym. Syst. Lingby. 12-14 Sept. 1983. London-New York, 1985, p.165-175.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОКИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ И СВОЙСТВ СМЕСЕЙ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЗФИРНЫХ СМОЛ "ХОЛОДНОГО" ОТВЕРЖДЕНИЯ  
Л.Б.Кандырин, Л.К.Щеулова, А.К.Хомяков, С.Е.Кольрина,  
В.Н.Кулезнев

Московская Государственная Академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова

В последнее время в связи с возрастанием интереса к полимерным композиционным материалам на основе термореактивных смол все большее внимание привлекают ненасыщенные полизфирные смолы (НПС), отверждающиеся по механизму радикальной полимеризации, и наполненные системы на их основе - стеклопластики, компаунды, полимербетоны и т.п. Одним из путей расширения областей применения НПС является создание смесевых композиций на основе двух или более типов известных смол. Работа посвящена исследованию вязкостных и других свойств, а также реокинетики отверждения композиций "холодного" отверждения, содержащих различные полизфирные олигомеры (ПН-19, ПН-101, ПН-609), растворенные в различных сомономерах - разбавителях (стирол, ТГМ-3).

Исследование зависимостей вязкости жидких бинарных композиций, времени гелеобразования и усадки от состава показало, что они описываются правилом аддитивности (для вязкости - правилом аддитивности логарифмов). Это, а также отсутствие расслаивания жидких смесей в течение 1 года, свидетельствовало о взаимной растворимости (однофазности) растворов олигомеров. Аддитивное изменение механических характеристик (прочность, модуль) отверженных композиций относительно их состава, а также наличие единственной температуры стеклования для смесей, показанное методом ТМА, дают основания для предположения о сохранении однофазности системы и в отверженном состоянии за счет образования единой пространственной сетки химических связей. Исследование реокинетики отверждения смесевых композиций на вискозиметре Хепплера с падающим шариком показало, что на кривых отверждения не удается выделить отдельных стадий, характеризующих гелеобразование каждого компонента смеси. Возрастание вязкости идет более плавно, что несомненно имеет положительное значение для практики, т.к. способствует более плавному нарастанию усадочных напряжений. Дилатометрические исследования показали, что скорость отверждения на глубоких стадиях также можно изменять за счет изменения состава композиций. Установленный характер изменения свойств смесей НПС позволяет получать термореактивные материалы и композиты с заранее заданным комплексом свойств.

**Реологическое поведение линейных полимеров на основе вычислительных экспериментов методом столкновительной динамики.**

Ю.Н.Карнет, А.С.Лемак, Н.К.Балабаев, Ю.Г.Яновский

*Институт прикладной механики РАН  
Москва, 117334, Ленинский пр.32А*

На основании предложенного ранее подхода (столкновительная молекулярная динамика) исследовано поведение линейной полимерной цепи, находящейся в сдвиговом потоке. Макромолекула моделируется набором жестко связанных между собой бусин. Несвязанные друг с другом бусины взаимодействуют в соответствии с парным потенциалом Леннарда-Джонса. Рассматриваются варианты как свободной цепи, так и закрепленной одним концом на стенке (сорбированная цепочка). Взаимодействие полимерной цепи с окружением (растворитель) определяется случайными столкновениями с виртуальными атомами растворителя.

Вычислительные эксперименты проводили на полимерных цепочках, состоящих из различного количества бусин - от 26 до 101. Значения скоростей сдвига варьировали в интервале от  $10^{-4}$  до  $10^1$  с  $\text{сек}^{-1}$ . Были рассмотрены задачи для хорошего и плохого растворителя.

Анализировали следующие реологические характеристики: зависимости эффективной вязкости, первой и второй разности нормальных напряжений, коэффициента двулучепреломления от скорости сдвига. Механизм адсорбции полимера на твердой поверхности оценивали по толщине и плотности этого слоя в зависимости от скорости сдвига. Вычисления проводили на рабочей станции Polywell RISC Systems Workstation.

Результаты моделирования сопоставляли с экспериментальными реологическими данными для расплавов линейных полимеров. Получено удовлетворительное количественное соответствие модельных расчетов и экспериментальных данных.

**Определение предела текучести расплавов ЖК-полиэфиров методом плоскопараллельного сжатия**

С.В.Котомин, В.Г.Куличихин

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН  
117912 Москва , Ленинский пр., 29*

Показана возможность определения методом плоскопараллельного сжатия в режиме постоянной сжимающей нагрузки (squeezing flow technique) предела текучести расплава ЖК-полиэфира на основе сополимера ПЭТФ и *n*-оксибензойной кислоты. Плавное уменьшение напряжения сдвига при течении расплава позволяет определить в изотермических условиях предел текучести исходя из толщины слоя полимера после прекращения течения .

Значения предела текучести для данного типа ЖК-полиэфира, имеющиеся в литературе, ранее были рассчитаны путем экстраполяции по кривым течения к  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  с помощью уравнения Кессона и оказались достаточно близкими к измеренному методом плоскопараллельного сжатия(100-1500 Па).

Предел текучести, соответствующий прекращению течения полимера, определяет, в частности, значение минимального давления, при котором прекращается пропитка волокнистого наполнителя расплавом ЖК-полимера при получении композитов.

При повышении температуры течение полимера через некоторое время вновь возобновляется, и после прохождения области 220 °C значительно ускоряется. Выше 230°C предел текучести для расплава исследованного полимера практически отсутствует. Наличие температурной области, в которой практически не происходит течения, обусловлено прочностью структурного каркаса в расплаве полимера в определенном диапазоне температур и напряжений.

Если эксперимент проводить в кинетически равновесных условиях, т.е. если толщина слоя полимера в данный момент времени (или температуры) соответствует равновесному значению предела текучести расплава при постоянном росте температуры и непрерывном течении материала , то соответствующее значение предела текучести материала является его инвариантной характеристикой.

## Структурный и температурный факторы в реологии крови

Кулебякин В.В., Мансуров В.А., Шульман З.П.

АНК "Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова" АНБ

С использованием оригинального автоматического ротационного вискозиметра, в котором реализован нестационарный режим течения Куэтта между коаксиальными цилиндрами, проведены измерения вязкости цельной крови, отобранный в гемоконсервант глюгицир. Использование в приборе шагового двигателя, как привода рабочего узла вискозиметра, позволяет получить периодичный во времени режим деформирования образца, что препятствует структурообразованию в диапазоне малых скоростей сдвига.

Выполнены измерения кажущейся вязкости при температурах образца 30-45 °C в изотермических условиях и при сканировании (непрерывном изменении) температуры в рабочем узле вискозиметра. Показано, что температурная зависимость вязкости состоит из трех участков с различными значениями энергии активации вязкого течения.

При моделировании реологического поведения крови моделью Кессона показано, что предельное напряжение сдвига, являющееся структурно-чувствительным параметром, изменяется незначительно. В то же время кессоновская вязкость падает с повышением температуры до 45 °C.

Получена взаимосвязь деформируемости эритроцитов и их способности к агрегации с реологическими параметрами крови. Эксперименты проводились при температурах 46, 48, 50, 52, 54 °C в течении 10 мин., затем образцы охлаждались до комнатной температуры. Деформируемость эритроцитов оценивалась по зависимости скорости их осаждения при центрифугировании от времени. Показано резкое изменение кессоновской вязкости в области 46-48 °C и снижение предельного напряжения сдвига. Полученный результат коррелирует с уменьшением скорости осаждения эритроцитов.

**Сдвиговое и продольное деформирование расплавов смесей поликарбоната с полистиленом низкой плотности.**

В.Н. Кулезис, Российская государственная Академия тонкой химической технологии, В.Д. Свярук, АООТ "Научно-производственное объединение Пластик"

Работа посвящена исследованию реологического поведения при сдвиговом и продольном деформировании смесей поликарбоната (ПК-2) и полистилена низкой плотности (ПЭНП марок 15803-020 и 15803-003). Структуру образцов смесей изучали с помощью электронной сканирующей микроскопии.

Исследования проводили на двух сериях смесей с различными коэффициентами вязкости, т.е. соотношением эффективных вязкостей ПК и ПЭНП. В первой серии экспериментов коэффициенты вязкости не зависели от скорости сдвига и изменялись от 3,46 при 255°C до 6,32 при 235°C. Во второй серии коэффициенты вязкости изменялись от 1,22-1,99 при низких скоростях сдвига до 5,01-6,61 при высоких скоростях сдвига, то есть коэффициенты вязкости при низких скоростях сдвига различались почти в 2,5 раза. Изменение температуры не оказывало существенного влияния на коэффициент вязкости.

Смешение предварительно высущенного ПК с полистиленом осуществляли на одношнековом экструдере Брабандер. Дальнейшие исследования проводили на смесях со следующим содержанием ПЭНП: 0, 5, 25, 50, 75 и 100%.

Исследование поведения смесей при сдвиговом деформировании проводили на капиллярном вискозиметре постоянных плаваний фирмы Геттферт. Все исследованные смеси имели незначительное отрицательное отклонение от закона аддитивности для вязкости и значительно - от аддитивной зависимости для коэффициентов разбужания. Все исследованные смеси имели линейную зависимость эффективной вязкости от обратной температуры, а определенная по этим зависимостям энергия активации вязкого течения снижалась также линейно с увеличением концентрации ПЭНП.

Однако поведение исследованных смесей с различными коэффициентами вязкости при продольном деформировании значительно различалось.

Кривые изменения полной деформации в процессе растяжения для смесей полимеров располагались между кривыми для чистых полимеров, кроме смеси содержащей 25% ПЭНП, которая растягивалась более медленно, чем чистые полимеры и их смеси. Для серии экспериментов со смесями с меньшими коэффициентами вязкости зависимости для смесей, содержащих 25 и 75% ПЭНП смешались в сторону больших времён деформирования. Такое поведение при продольном деформировании в расплаве ранее мы наблюдали у наполненных полимеров, у которых хорошо известен эффект упрочнения наполненных материалов в твердом состоянии.

Упругое поведение исследуемых смесей при продольном деформировании, а именно изменение упругой составляющей полной деформации в зависимости от соотношения компонентов смеси, аналогично их упругому поведению при сдвиговом деформировании, то есть зависимости коэффициента разбужания от соотношения компонентов смеси. Обе зависимости имеют экстремум при соотношении компонентов 50/50. Следует отметить, что при электронно-микроскопическом исследовании было обнаружено, что при одинаковом соотношении компонентов смеси в матрице появляются хаотично расположенные волокна и такое поведение смесей материалов может быть связано с проскальзыванием матрицы вдоль этих волокон при релаксации как после сдвигового, так и после продольного деформирования.

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНЫМ ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

\*Купцов С.А., \*\*Прут Э.В., \*\*\*Антипов. Е.М.

\*МПГУ, \*\*ИХФ РАН, \*\*\*ИНХС РАН

В работе [1] было проанализировано поведение кристаллической фазы ПП и ПЭВП в дисках подвергнутых совместному воздействию высоких давлений и сдвиговых деформаций как функция степени деформации  $\lambda = r\alpha/h$  ( $r$ -расстояние до центра диска,  $h$  - толщина диска,  $\alpha$  - угол поворота). При таком воздействии происходит интенсивное разрушение кристаллитов и аморфизация материала, в особенности в ПП. В работе [2] были представлены данные по изменению микротвердости поверхностных ( $H_{\text{пов}}$ ) и внутренних ( $H_{\text{вн}}$ ) слоев дисков при аналогичных воздействиях на материал.

В данной работе анализируется взаимосвязь между микротвердостью и величиной деформации  $\lambda$ . Оказалось, что величина микротвердости поверхностных слоев  $H_{\text{пов}}$  тем больше, чем больше значение  $\lambda$ . Следовательно, величина микротвердости увеличивается при аморфизации материала. Установлено, что абсолютные значения  $H_{\text{пов}}$  для ПП также выше, чем для ПЭВП. Введение 20-30% дисперсной фазы (полиолефинов или ЖК-полимера) существенно не влияет процесс пластического течения матрицы и ее аморфизации в таких условиях [3], тогда как при небольших величинах сдвиговой деформации химическая природа второго компонента весьма существенна.

Предложена модель структурной реорганизации полимерных материалов в условиях интенсивных внешних воздействий.

1. Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Антипов Е.М., Прут Э.В.// ВМС, 1995, А37, 10, 1692.
2. Мухина Л.Л., Жорин В.А., Купцов С.А., Прут Э.В. Сб. ст. "Структура и молекулярная динамика полимерных систем", Йошкар-Ола, 1996 (в печати).
3. Купцов С.А., Жорин В.А., Ерина Н.А., Компаниец Л.В., Шклярук Б.Ф., Антипов Е.М., Прут Э.В. Сб. ст. "Структура и молекулярная динамика полимерных систем" Йошкар-Ола, 1-5 июля 1995, часть 1, С.158-160.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 94-03-09294а)

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРОВИ ПРИ ГЕМОФИЛИИ

З.М.Лиховецкая, Г.Н.Курбанова, Л.И.Ершова, И.А.Тенцова, Н.А.Горбунова, О.П.Плющ

Гематологический научный центр РАМН

Известно, что в патогенезе многих заболеваний (сердечно-сосудистых, некоторых гематологических, шоках различной этиологии и др.) большое значение придается гемореологическим нарушениям, которые обычно приводят к расстройствам микроциркуляции, что отягощает течение патологического процесса. Сведений о реологических свойствах крови у больных гемофилией почти нет.

Обследовано 20 больных гемофилией А и В в стадии обострения хроонической артропатии. Показано, что у большинства больных гемофилией наблюдался гипервискозный синдром. На фоне повышенного гематокрита была увеличена вязкость крови как при больших, так и при малых скоростях сдвига (соответственно на 25-34 %). Отмечалось усиление агрегации эритроцитов и повышение вязкости плазмы. Деформируемость эритроцитов не отличалась от физиологической нормы. В то же время исследование некоторых свойств эритроцитов, в частности, их кислотной резистентности, свидетельствует о наличии в периферической крови эритроцитов с пониженной стойкостью (6-24 %) при относительном увеличении количества "старых" популяций. Механизм повышенного эритродиереза (гемоглобинолиз, строматолиз эритроцитов) может быть связан с изменением качества эритроцитов de novo или изменением мембранных эритроцитов экстракорпускулярными факторами, о чем свидетельствуют измененные показатели вязкости плазмы, агрегации эритроцитов. Выявленные изменения некоторых гемореологических показателей, особенно при патологических процессах, могут служить ранними диагностико-прогностическими критериями эффективности проводимой специфической терапии.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОТРОПНЫХ  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ  
ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Г.А. Лущейкин\* и В.Е. Древаль\*\*

\* Академия приборостроения, Москва, Россия.

\*\* Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия.

Диэлектрическим методом в широком диапазоне частот и температур и методом термостимулированной деполяризации изучены температурные переходы и релаксационные свойства жидкокристаллических сополимеров оксибензойной кислоты с полиэтилентерефталатом (ЖКП-1) и оксибензойной с оксинафтойной кислотой (ЖКП-2). Установлены новые высокотемпературные релаксационные переходы, обусловленные фазовой микронеоднородностью этих ЖКП, а также переходы в области низких температур, определяемые локальной подвижностью в макромолекулах и зависящие от химического строения полимера. Показано, что в отличие от ЖКП-1, содержащего в цепи гибкий фрагмент, более жесткие макромолекулы ЖКП-2 в состоянии нематического расплава обладают низкой вращательной подвижностью вокруг своей оси.

Найдено, что оба полимера проявляют хорошие электретные и пьезоэлектрические свойства, которые сохраняются продолжительное время из-за длительного сохранения их остаточной поляризации. Эти электрофизические свойства сочетаются с высокими механическими характеристиками обоих полимеров в широком диапазоне высоких и низких температур.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ ПРИ СТЕКЛОВАНИИ

В. В. Маляр, В. А. Золотарев

Харьковский государственный автомобильно-дорожный технический университет

В исследовании явления стеклования возможны три аспекта: термодинамический, кинетический и структурный. Последние два плодотворны в отношении изучения свойств нефтяных битумов, так как они определяют эксплуатационные (в том числе и реологические) свойства и дают возможность оценить размеры кинетических единиц, отвечающих за это явление.

Основываясь на зависимостях Бартенева Г. М. и Волькенштейна М. В. получены формулы для определения энергии активации процесса стеклования ( $U_g$ ), которая количественно характеризует время релаксации при температуре стеклования ( $T_g$ ).

Исследования стеклования нефтяных битумов проводили на объектах разной марочной вязкости и разных структурно-реологических типов, что обусловлено значительной разницей в степени структурирования дисперсионной среды асфальтенами и спирто-бензольными смолами. Определены температурные зависимости дилатометрических, прочностных и деформационных свойств при различных скоростях охлаждения-нагрева и деформирования в области низких температур, которые позволили получить значения энергии активации  $U_g$  битумов. Установлено, что разная схема напряженно-деформированного состояния значительно влияет на значения  $U_g$ . Так, при свободном расширении  $U_g=120$  кДж/моль, при сдвиге  $U_g=190$  кДж/моль и при одноосном растяжении  $U_g=380$  кДж/моль.

Анализ энергий активаций для различных марочных битумов показал, что они имеют близкие значения. Меньшие значения  $U_g$ , а значит и время релаксации при  $T_g$ , имеют битумы с меньшей степенью структурирования дисперсионной среды.

При наполнении нефтяных битумов минеральными порошками эта тенденция сохраняется. Асфальтовяжущие на битуме со структурой типа гель имеют лучшую релаксационную способность при температуре стеклования. Использование таких битумов в различных изделиях (кровельные материалы, асфальтобетон и пр.) повысит трещиностойкость при низких эксплуатационных температурах.

В докладе, также, рассматривается структурный аспект стеклования нефтяных битумов на основании полученных констант в зависимостях между энергией активации и температурой стеклования.

ЗАВИСИМОСТЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ СТРУКТУРЫ САЖЕНАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕН-ПОЛИПРОПИЛЕНОВ

Е.П.Мамуня, В.Ф.Шумский

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Изучены реологические свойства и электропроводность бинарных смесей ПЭ-ПП, содержащих сажу ПМ-100. Композиции получали при 200°C в экструдере разбавлением концентратов сажи в ПП (ППК) и в ПЭ (ПЭК) полиэтиленом (система ППК-ПЭ) и полипропиленом (система ПЭК-ПП).

Кривые течения при малых скоростях сдвига свидетельствуют о наличии предела текучести  $\tau_c$ . Расчет  $\tau_c$  по уравнению Кассона показывает, что предел текучести появляется при  $\varphi = 0,02$ , независимо от вида объемного распределения сажи и типа полимера, что характерно для систем с коагуляционной структурой из частиц наполнителя, разделенных тонкими прослойками полимера. Увеличение содержания сажи выше  $\varphi$  приводит к возникновению конденсационной структуры с непосредственным (фазовым) контактом частиц, что определяет появление проводимости на пороге переколяции  $\varphi_c$ . В отличие от  $\varphi_c$ , величина  $\varphi_c$  зависит от указанных факторов - если в композициях ППК-ПЭ и ПП-сажа  $\varphi_c = 0,05$ , то в системе ПЭК-ПП  $\varphi_c = 0,035$ , а в композиции ПЭ-сажа  $\varphi_c = 0,09$ . Концентрационные зависимости электропроводности в композициях ПП-сажа и ППК-ПЭ аналогичны, а в ПЭ-сажа и ПЭК-ПП различаются. Это указывает на статистический характер распределения сажи в первом случае и на образование каркасной структуры наполнителя в системе ПЭК-ПП.

Расчет величин межфазного натяжения по Фауксу показывает, что в бинарной матрице ПП-ПЭ частицы сажи стремятся локализоваться в фазе ПЭ. Если наполнитель первоначально содержится в нем (концентрат ПЭК), то при смешении с ПП, сажа остается в ПЭ (система ПЭК-ПП). В противоположном случае (система ППК-ПЭ) наполнитель в процессе смешения распределяется по всему объему гетерогенной полимерной матрицы.

Концентрационная зависимость вязкости  $\eta$  была рассчитана по уравнению Федорса для течения среды со статистически распределенными агрегатами. Для системы ППК-ПЭ экспериментальные значения  $\eta$  совпадают с расчетными. В системе же ПЭК-ПП они выше расчетных, поскольку сажа, локализованная в фазе ПЭ и образующая каркасную структуру, обуславливает высокую вязкость композиции.

FLOW CURVES OF HIGHLY-PARAFFINACEOUS CRUDE OIL AND MODEL CONCENTRATED DISPERSIONS WITH NON-POLAR MEDIUM

V. N. Matveenko, E. D. Kirsanov, S. V. Remizov

Moscow State University

110899, Moscow, Russia

The comparison of the rheological curves obtained for the crude highly-paraffinaceous oil and the model systems of paraffin-in-oil type was carried out. The rotary viscometer supplied with "coaxial cylinders" device was used. Flow curves, obtained after the long preliminary shearing at high shear rate, were qualitatively similar by their character for both types of dispersions studied and may well be fitted by the Casson equation. Both for the crude oil and the model thixotropic properties of structural breakdown and buildup were observed as hysteresis effects between the up-curves and the down-curves. The Casson's dynamical shear stress value ( $\tau_c$ ) for the up-curves ( $\tau_c^+$ ) is always greater than that for the down-curves ( $\tau_c^-$ ). Hypothetical reasons of such phenomena are discussed in terms of the Casson's model. We suppose, that the flow units, considered as paraffin crystallite aggregates, do not restore completely (at moving from high to low shear rates) to the equilibrium size  $J^* = J^+$ . It can be shown, that the condition  $\tau_c^+ > \tau_c^-$  is valid, if the ratio  $J^+/J^-$  does not depend upon the shear rate. Using the principles of the Casson's model and our concepts, related to the interparticle contact forces, we attempted to estimate the size of primary paraffin particles, forming aggregates, from the values of the measured rheological parameters and the surface characteristics of the model system.

## ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ФАРЕУСА-ЛИНДКВИСТА НА ДИНАМИЧЕСКИЙ ГЕМАТОКРИТ

А.А. Маханёк

АНК "Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова" АНБ

Вязкость крови, как известно, зависит от множества факторов, в том числе от концентрации эритроцитов - показателя гематокрита. Этот показатель не остается неизменным при течении крови в сосудах разного диаметра. Он больше в подводящем (более крупном или родительском) сосуде, чем в отводящем (дочернем) - эффект Фареуса. Различны также гематокрит в неподвижной крови (статический) и в текущей (динамический). С уменьшением диаметра микрососуда наблюдается понижение эффективной вязкости крови - эффект Фареуса-Линдквиста.

Целью данной работы было аналитическое представление взаимосвязи между эффектами Фареуса и Фареуса-Линдквиста. Данная задача решена в приближении двухслойного течения крови: расслоения последней на плазму вблизи стенки и цельную кровь в остальной части сосуда. Плазма предполагалась ньютоновской жидкостью, кривая течения крови описывалась обобщенной моделью Шульмана-Кессона для нелинейной вязкопластичной среды.

В результате получены соотношения, связывающие относительные изменения гематокрита и эффективной вязкости в сосудах разного диаметра с учетом пристенного плазменного слоя. В частности, для случая истечения крови из "широкого" сосуда, где показатель гематокрита равен  $H_0$ , в "узкий", радиус которого -  $R$ , и при образовании в последнем слоя плазмы толщиной  $\delta$  эта зависимость имеет вид

$$\frac{H}{H_0} = \frac{\varepsilon^2}{1 - (1 - \varepsilon^2)^2 \tilde{\mu}_{\text{eff}}},$$

где  $\varepsilon = 1 - \delta/R$ ,  $\tilde{\mu}_{\text{eff}}$  - относительная вязкость крови в "узком" сосуде (относительно вязкости плазмы). Показано, что данное соотношение всегда меньше единицы, а эффект Фареуса-Линдквиста обязательно сопровождается эффектом Фареуса, хотя последний может быть очень слабо выражен и экспериментально не обнаруживаться.

## РОЛЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Морозова Е.М., Ялич Т.С., Ергунова Е.Л., Морозов А.С.

Институт физической химии РАН, Москва

Реологические свойства межфазных слоев в многокомпонентных полимерных системах определяют их эксплуатационные характеристики, что имеет важное значение при создании изделий из них. Анализ полученных экспериментальных данных на примере односторонних волокнистых композитов показал, что все характеристики многокомпонентных полимерных систем находятся в тесной корреляционной зависимости от реологических свойств образующихся межфазных слоев. Изменение химической природы межфазного слоя и, вследствие этого, его эластичности дает возможность в изучаемых системах регулировать уровень диссипации энергии через взаимодействие волокна с матрицей через межфазные слои при внешних механических воздействиях.

Одной из важнейших характеристик межфазного слоя является модуль упругости. Нами специально для определения модуля упругости межфазного слоя был разработан метод, который показал хорошую воспроизводимость полученных экспериментальных результатов. В основу этого метода положена трехфазная модель многокомпонентной полимерной системы, в которой, кроме основных компонентов (волокна и матрицы), учитывается и промежуточный межфазный слой, демпфирующий их взаимодействие. Этот метод дал возможность определять такие характеристики межфазного слоя, как его модуль упругости и толщину.

Проведенные исследования показали, что модуль упругости межфазного слоя может превышать модули обеих фаз и находится в корреляционной зависимости с адгезионными характеристиками волокна с матрицей. Метод был апробирован на микропластиках, у которых толщина и реологические характеристики межфазного слоя искусственно регулировали изменением химического взаимодействия на границе раздела фаз способом полимеризационной модификации. Существенное изменение свойств межфазного слоя наблюдалось при их толщине от 2 до 10 мкм.

Объемные диаграммы структурно-физических состояний и вязкость смесей ограничено совместимых полиалкилметакрилатов

Мячев В.А., Емельянов Д.Н.

Предложены объемные диаграммы для описания термомеханических свойств и границ совместимости бинарных смесей полиалкилметакрилатов. При построении диаграмм выбраны как аргумент – температуры текучести и стеклования смесей в функциональной зависимости от 2-х параметров – состава смеси и состава (строения) сополимера. Исследованы вязкости смесей сополимеров разного состава и строения. Объектами исследования были смеси полиметилметакрилата (ПММА) со статистическими сополимерами (СПЛ) ММА с этил-(ЭМА), бутил-(БМА) или октилметакрилатом (ОМА), а также смеси ПММА с ПЭМА, ПЕМА и ПОМА. Все изученные полимеры и СПЛ имели близкие степени полимеризации, что позволило исключить влияние длины цепи полимеров на их совместимость и вязкость. По температурам стеклования охарактеризованы области одно- и двухфазных состояний изученных смесей. Во всех случаях  $T_c$  убывает при уменьшении концентрации ПММА в смеси. В области несовместимости компонентов обнаруживаются два значения  $T_c$  (две кривые). Верхние кривые, очевидно, соответствуют количеству ПММА, насыщенному небольшим количеством СПЛ или второго полимера, а нижние кривые отвечают растворам СПЛ или второго полимера, содержащим небольшое количество ПММА. Переход к сополимерам MMA с БМА и, особенно, с ОМА приводит к резкому сужению диапазонов составов этих смесей, в которых образуются однофазные системы.

Вязкости изученных однофазных систем изменяются с концентрацией смеси в соответствии с простейшим правилом логарифмической аддитивности. В области перехода от однофазного к двухфазному состоянию может происходить резкое возрастание вязкости. Общим для большинства исследованных смесей является снижение наибольшей ньютоновской вязкости при добавлении к ПММА менее вязких СПЛ или полимеров. В случае смесей, компоненты которых совместимы во всем диапазоне составов (смеси ПММА с СПЛ MMA и ЭМА, а также смеси ПММА с СПЛ /8,5%ММА + 15%БМА/) наблюдается линейная зависимость логарифма вязкости от состава смеси. В случае несовместимости наблюдается отрицательное отклонение вязкости от аддитивного значения.

УДК 678.4.01.074.027.3

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ПОЛЗУЧЕСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРИМИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫМ И ВОЛОКНИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Науменко А.П., Даюра Е.А.

Научно-инновационная компания "ЭЛКО"  
научно-технического центра ОАО "Днепрошина"  
УКРАИНА, г. Днепропетровск

Исследование закономерностей механизма ползучести эластомерных композитов, представляющих собой армированную дисперсным (ДН) и волокнистым (ВН) наполнителями эластомерную матрицу (ЭМ), производили посредством анализа влияния механических характеристик и параметров межфазного взаимодействия, которыми соответственно определены:

- коэффициент относительного напряжения  $\omega = \sigma / \sigma_r$ , где  $\sigma$  - напряжение ползучести и  $\sigma_r$  - условная прочность при разрыве;

- уровень взаимодействия наполнитель-матрица  $\tau = P / S$ , где  $P$  - прикладываемая нагрузка и  $S$  - площадь поверхности наполнителя.

При варьировании соотношения между значениями  $\omega$  и  $\tau$  установленна характерная особенность кривых ползучести эластомерных композитов - спрямляемые в логарифмических координатах зависимости времени-деформация имеют два характерных излома.

В интервале между изломами прямолинейные участки хорошо описываются трансформированным уравнением Наттинга:  $\varepsilon(t) = K \omega^{\frac{1}{n}}$ , где  $K$  и  $n$  - эмпирические коэффициенты, имеющими ограниченный во времени характер;  $\varepsilon$  и  $\omega$  - деформация и напряжение;  $t$  - время.

Проявление первого излома обусловлено завершением преимущественного отслоения волокнистого наполнителя, а второго - дисперсного наполнителя от эластомерной матрицы.

Авторами дополнен предложенный ранее механизм ползучести эластомерных композитов, который схематично может быть представлен в следующей последовательности:



## Изучение процесса денатурации ДНК с помощью эффекта Томса.

Несын Г.В., Храмова С.Г., Илюшников А.В., Попов Е.А., Полякова Н.М.

Томский политехнический университет

Эффект Томса наблюдается при очень низких концентрациях полимера. Часто нескольких *ppm* бывает достаточно, чтобы гидродинамическое сопротивление (ГДС) жидкости уменьшилось на величину порядка 40%. Это обстоятельство можно использовать для изучения макромолекулярных реакций в очень разбавленных растворах, например кинетики полимеризации на самых ранних стадиях превращения, когда никаким другим методом невозможно зафиксировать образование макромолекул.

Важным аспектом эффекта Томса является конформационное состояние молекул полимера. Многочисленными исследованиями установлено, что чем больше объём макромолекулярного клубка в растворе, тем большее воздействие на турбулентный поток оказывает полимер. В этом смысле явление снижения ГДС жидкости представляет интерес как инструмент для изучения конформационных переходов молекул полимера в очень разбавленных растворах.

Мы изучали процесс тепловой денатурации ДНК во времени. В качестве метода сравнения использовали классический метод УФ-спектрофотометрии. Известно, что в молекуле ДНК в нативном состоянии две полинуклеотидные цепи закручены в правую спираль и связаны друг с другом водородными связями между комплементарными основаниями, входящими в состав нуклеотидов. Пары комплементарных оснований имеют плоскую конфигурацию и уложены одна над другой подобно стопке пластинок.

Под действием температуры двуспиральный комплекс разрушается. Жёсткая двойная спираль после денатурации даёт две значительно более гибкие молекулы, заметно уступающие по объёму исходной молекуле ДНК.

В экспериментах использовалась ДНК из селезёнки крупного рогатого скота. Денатурацию проводили при 90 С. В условиях эксперимента она завершалась за 5 минут. О глубине денатурации судили по величине относительного поглощения при 260 *нм*.

В первые 2 минуты мы наблюдали увеличение эффекта Томса в 1,5 раза. Это можно связать с разрушением третичной структуры ДНК, образованием большего числа активных в снижении ГДС частиц, своего рода "дорастворением". Затем эффект уменьшался до 0. Величину снижения ГДС измеряли при концентрации ДНК 0,01%. Ход кривой относительного поглощения был зеркально антибатным, что свидетельствует об однозначном соответствии между конформационным состоянием ДНК и её гидродинамической активностью.

Концентрацию ДНК в гидродинамических тестах можно снижать до 10 *ppm*. Мы полагаем поэтому, что турбореометрический метод может стать одним из самых чувствительных в получении информации об индивидуальных макромолекулах.

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА ТОМСА ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЯНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ.

Несын Г. В., Штин И. В., Сметанин В.М., Манжай В. Н.,  
Полякова Н. М., Тимошенко Л. В., Сотникова Н. В.

Томский политехнический университет;  
АООТ "Магистральные нефтепроводы Центральной Сибири".

Для снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей применяют, как известно, нефтерастворимые высокомолекулярные полимеры. Результатом их воздействия на поток является существенное увеличение производительности трубопроводов. Однако постоянное применение таких добавок в настоящее время нерентабельно из-за высокой стоимости полимера и недогруженности магистральных нефтепроводов.

В то же время существует вспомогательное технологическое оборудование на нефтеперекачивающих станциях ( НПС ), включающее в себя трубопроводы переменного диаметра и большой кривизны, где отложения парафина и скопления воды могут лимитировать процесс перекачки.

В одном из таких узких мест на НПС, принадлежащей АООТ "Магистральные нефтепроводы Центральной Сибири", мы вводили полимерную добавку, снижающую гидродинамическое сопротивление нефти. Изучали возможность удаления воды, парафина и мехпримесей с помощью изменения гидродинамики потока. Во время обработки делали сравнительные анализы нефти на входе и на выходе из оборудования. Анализы показали заметное возрастание содержания указанных компонентов на выходе обработанной нефти. Так, содержание воды, например, увеличилось с 0,27 до 2,0 %.

В результате 10-часовой обработки было достигнуто 15 %-ное увеличение пропускной способности технологического оборудования.

Обсуждается механизм действия добавки, даётся экономическая оценка результатов эксперимента.

**ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ  
РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И  
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*O.В.Николаева, Ю.В.Бресткин, С.Я.Френкель*

Институт Высокомолекулярных соединений  
Российская Академия наук,  
Санкт-Петербург, Россия.

Исследование смесей полимеров привлекает внимание как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, т.к. смешение позволяет получать заданные свойства путем использования возможности физического взаимодействия между полимерами с различной химической структурой. Особый интерес представляет изучение смесей компонентов, имеющих различную термодинамическую жесткость и различающихся наличием заряженных функциональных групп.

Было изучено реологическое поведение разбавленных водных растворов смесей метилцеллULOзы (МЦ,  $M_M=2,3\cdot10^5$ ) и полиакриловой кислоты (ПАК,  $M_M=2,54\cdot10^6$ ). Концентрации растворов не превышали 0,01%. Растворы исследованы в ротационном вискозиметре малых вязкостей BMB-2M с коаксиальными цилиндрами в диапазоне градиентов скорости  $1-10^3 \text{ c}^{-1}$ .

Показано, что для разбавленного водного раствора МЦ отсутствует зависимость вязкости от скорости сдвига. При добавлении к водному раствору МЦ раствора ПАК равной весовой концентрации наблюдается рост абсолютного значения вязкости и появление зависимости этой величины от скорости сдвига с увеличением количества добавленной ПАК для всех изученных соотношений компонентов. Однако при использовании в качестве растворителя 0,0015 N HCl зафиксировано падение абсолютного значения вязкости раствора смеси и отсутствие зависимости вязкости от скорости сдвига при добавлении ПАК к МЦ.

Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными, полученными при использовании вискозиметра Уббелоде для изучения зависимости вязкости от состава смеси.

Полученные результаты объясняются как следствие образования интерполимерных комплексов различной конфигурации, стабилизированных водородными связями. Добавка кислоты приводит к существенному изменению гидродинамических свойств одного из компонентов, а именно ПАК, что и вызывает различия в реологическом поведении изучаемых смесей.

Работа поддержана РФФИ, проекты N 96-03-33847а и N 95-03-08614.

П.Ф. Овчинников

Одесская государственная морская академия

Математическое описание зависимости вязкости многофазной  
системы от времени

This work was supported, in part, by the International Soros  
Science Education Program through grant N SPU061042

Для систем, в которых осуществляется изменение влаги, вязкость, с ростом температуры изменяется во времени. То же происходит в процессах вибрационного уплотнения всевозможных смесей как в условиях постоянной температуры (строительные смеси), так и при переменной температуре (жаропрочные смеси). При этом вибрационное уплотнение при постоянной температуре и постоянных, а также переменных параметрах вибрации характеризуется снижением вязкости. В докладе приводится математическое описание зависимости изменения вязкости во времени для многофазных структурированных систем, используемых в различных технологических процессах. Например, для вязкости, записанной в виде дробно-линейной функции от температуры. Предлагается температуру определить из уравнения распространения тепла в многофазной структурированной системе. Решая полученные уравнения в функциях, например, только от времени получим апосредственную зависимость вязкости от времени. Эти решения справедливы для случая, когда влажность системы сохраняет свое значение. Если же вязкость меняется лишь за счет выделения из многофазной структуры влаги, то поступаем аналогично-решается соответствующее уравнение влагораспределения (выделения). Совместный процесс изменения температуры и влаги одновременно, представляет значительные математические трудности. Рассмотрены другие случаи.

**Реологические свойства концентрированных растворов полиэлектролитов.**

**Reological properties of concentrated solutions of polyelectrolytes.**

Орленева А.П., Королев Б.А., Касаинкин В.А.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова

Проведено систематическое исследование реологических свойств водных растворов полиэлектролитов на примере полидиметилдиаллиламмоний хлорида ( $M_w=646000$  и  $M_w=147000$ ) в широком диапазоне концентраций и температур. Измерения проводились на ротационном вискозиметре постоянных скоростей сдвига.

Обнаружено, что все исследованные системы характеризуются низкими значениями вязкостей и практически полным отсутствием аномалии вязкости (максимальное наблюдаемое падение вязкости не превышало - 20%).

По точкам отрыва от начального линейного участка зависимостей  $Ig(\eta) - Ig(C)$ , полученных для различных систем, были определены критические концентрации  $C^*$ , интерпретированные как концентрации кроссовера. Характерно, что концентрационные зависимости энергии активации для тех же систем претерпевали излом в той же области концентраций. Это подтверждает правомерность интерпретации  $C^*$  как концентрации кроссовера и свидетельствует об изменении механизма массопереноса при увеличении концентрации полиэлектролита сверх  $C^*$ .

Полученные данные свидетельствуют о существенных отличиях реологического поведения растворов ионогенных полимеров от растворов неионогенных полимеров сходных концентраций и молекулярно-массовых характеристик. Во-первых, определяемая практически концентрация кроссовера  $C^*$  лежит на порядок выше, чем рассчитанная исходя из обратных характеристических вязкостей образцов. Во-вторых,  $C^*$  не зависит от молекулярной массы полиэлектролита. В-третьих, не наблюдается влияния температуры на концентрацию  $C^*$ . И в-четвертых, с увеличением ионной силы низкомолекулярного электролита  $C^*$  сдвигается в область более низких концентраций, а при  $C>C^*$  существенных расхождений зависимостей  $Ig(\eta) - Ig(C)$  при разных ионных силах, характерных для области  $C<C^*$ , не наблюдается.

Перечисленные особенности растворов ПДМДАх принципиально отличают полиэлектролиты от неионогенных полимеров с точки зрения поведения в концентрированных и умеренно концентрированных растворах.

О. В. Осипова, Л. С. Юданова, Н. М. Никитина

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ НАРУШЕНИЯ У БОЛЬНЫХ С АТЕРОСКЛЕРОЗОМ РАЗЛИЧНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ КОРРЕКЦИИ.**

Саратовский медицинский университет. Россия.

Реологические нарушения крови играют важную роль в патогенезе атеросклероза, а иногда и доминируют в клинической картине заболевания. Целью работы явилось изучение реологических свойств крови у больных с коронарным и периферическим атеросклерозом, проявляющимся приступами стенокардии и характерными болями в нижних конечностях при ходьбе и в покое. Исследование проводилось в динамике - до и после лечения. Нами обследовано 50 мужчин среднего возраста. Реологические параметры изучались с использованием вискозиметра АКР-2.

Текущесть крови была снижена как за счет клеточного, так и плазменного факторов /деформируемость и агрегация эритроцитов, липидные и белковые соотношения/.

В случаях доминирующего поражения коронарных артерий отмечалось более выраженное отклонение от нормы показателей реологии крови. После проведения традиционной коронароактивной терапии / нитраты, бета-блокаторы, антагонисты кальция, антиагреганты/ не было выявлено сколько-нибудь значимых положительных сдвигов. Ч у части больных с целью коррекции реологических нарушений проводился плазмаферез. Удаление 1.5 объемов ОЧП на аппарате ПФ-0.5 позволило быстро улучшить показатели реологии: снизить вязкость крови в среднем на 10% при всех скоростях сдвига, вязкость плазмы на 8%, наряду с тенденцией с снижению гемоконцентрации.

Изучение реологических параметров у больных коронарном и периферическим атероскллерозом имеет важное клиническое значение, поскольку они отражают степень выраженности патологического процесса и позволяют объективно оценивать эффективность проводимой терапии.

СРАВНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ +  
ГЛИЦЕРИН + ВОДА И ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ + ГЛИЦЕРИН + ВОДА +  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ

Ю. В. Панина, В. И. Кленин

Химический факультет Саратовского государственного  
университета, 410071, Саратов, Астраханская 83

С помощью реовискосметра по Геллнеру получили зависимость абсолютной вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\sigma$  при различных температурах в диапазоне от 20 до 70°C для 10%-го водного раствора поливинилового спирта (ПВС), содержащего 15% глицерина относительно массы ПВС. Зависимость  $\eta=f(\sigma)$  показывает большой эффект структурной вязкости.

Далее в систему ПВС + глицерин + вода при механическом перемешивании добавили нематический жидкий кристалл (НЖК). Бинарную смесь цианобифенилов СЖК-1 с температурой перехода нематик-изотропная жидкость 63°C в количестве 2% относительно массы ПВС. Диаметр капель нематика в системе 1- 13 мкм. Аналогичные измерения вязкости при разных напряжениях сдвига для системы с НЖК показали, что система ведет себя как ньютоновская жидкость.

Полученные результаты объяснили образованием ориентированного сферического слоя макромолекул на поверхности капель НЖК.



ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОМПОЗИЦИЙ НА  
ОСНОВЕ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО  
СМЕСЯМИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

А.Л.Пешехонова, Л.Г.Самойлова, О.А.Сдобникова, Т.А.Смурова  
(МГАПБ)

Структурные особенности системы диацетат целлюлозы (ДАЦ) - гриацетин (ТА) - монобензоатдиацетат глицерина (МБДГ) исследовались в расплаве и в конденсированном состоянии - пленках, полученных методом плоскощелевой экструзии.

Для изучения реологического поведения системы ДАЦ-ТА-МБДГ переменного состава использован капиллярный вискозиметр марки ИИРТ-М2. Испытания проводились в диапазоне скоростей сдвига  $10^{-3}$  до  $10^4$  с<sup>-1</sup> в изотермических условиях (443 ± 483 K).

Экстремальный характер зависимости эффективной вязкости от концентрации модифицирующей добавки (МБДГ) позволяет предположить, что в исследуемой системе имеют место два конкурирующих процесса структурообразования. При малых концентрациях МБДГ наблюдается так называемый эффект "антiplастификации", что подтверждается также характером концентрационной зависимости прочностных и деформационных характеристик экструдционных пленок.

Анализируя кривые течения композиций переменного состава, обратили внимание на проявление синергизма при использовании смесевого пластификатора. При этом заметно расширяется область переработки композиций, уменьшается эффективная вязкость расплава, изменяется характер течения.

Методом последовательного обобщения зависимости состав-свойство выбраны технологически оптимальные свойства композиций.

## РАСЧЕТ РАСХОДНО-НАПОРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В АРТЕРИЯХ С УЧЕТОМ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕНОК СОСУДОВ

Подольцев А.С., Маханек А.А.

Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова, Минск

С целью определения влияния общей гипертензии на распределение расходов крови и давлений в артериальной системе человека составлена математическая модель распределения расхода крови в ветвях артериального дерева, основанная на данных [1].

Начальными значениями для расчета нестационарных зависимостей между расходом и перепадом давлений в каждом сосуде являются стационарные значения этих параметров, вычисленные из уравнения неразрывности для артериальной сети, включающей 128 сосудов. Эта задача приведена к решению системы линейных уравнений относительно давлений в узловых точках. Расходы через каждый из сосудов определяются через разность давлений на входе и выходе из сосуда. В стационарном приближении использовалось допущение о стенках артерий как об упругом теле Гука, так как любая другая модель требует рассмотрения деформаций, зависящих от времени.

Нестационарная математическая модель представляет собой совместную запись уравнений движения для каждого участка артериальной сети, и уравнений, описывающих деформацию каждого сосуда:

$$\frac{\rho}{\pi \cdot (r_0 + \varepsilon)^2} \cdot \frac{dq}{dt} + \frac{8 \cdot \mu \cdot q}{\pi \cdot (r_0 + \varepsilon)^4} = - \frac{\Delta p}{l},$$

где  $q$  - объемный расход крови,  $r_0$  - начальный радиус сосуда,  $\varepsilon$  - величина деформации в радиальном направлении под действием трансмурального давления,  $\mu$  - вязкость крови,  $\Delta p$  - перепад давлений на длине  $l$  сосуда. Течение во всех сосудах предполагается ламинарным. Увеличение радиуса сосуда с учетом вязкоупругости стенок описывается дифференциальным уравнением тела Фойгта-Кельвина [2]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E}{\eta} \cdot \varepsilon = \frac{\sigma}{\eta},$$

где  $\varepsilon$  - радиальная деформация,  $E$  - модуль упругости стенки сосуда,  $\sigma$  - напряжение,  $\eta$  - вязкость стенки сосуда, не совпадающая с вязкостью крови  $\mu$ .

Расходно-напорные характеристики вычислялись для случаев физиологической нормы и при стенозе отдельных артерий.

Работа выполнена при поддержке Фонда Фундаментальных Исследований Республики Беларусь.

1. Sud V.K., Sekhon G.S. Steady Flow of a Viscous Fluid Through a Network of Tubes with Applications to the Human Arterial System // Journal of Biomechanics. - 1990. - Vol.23, N6. - P.513 - 527.
2. Шульман З.П., Ковалев Я.Н., Зальцгендлер Э.А. Реофизика конгломератных материалов. - Минск: Наука и техника. - 1978. - 240 с.

УДК 532.522:539.199

## ТЕЧЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ - МЕХАНИЗМ НЕЛИНЕЙНОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ

В.Г. Погребняк, А.А. Писаренко, Л.А. Погребняк

Изложены результаты исследований закономерностей протекания растворов полимеров через модельные элементы пористой среды - короткие капилляры, щели и процесса вытеснения нефти из пористых сред с различной пористостью и слоистой неоднородностью.

На основании данных, характеризующих динамику макромолекул при сходящемся течении и доказанного сильного (до 60%) деформационного воздействия на макромолекулы гидродинамического поля фильтрационного течения, а также используя данные исследований процесса вытеснения нефти из пористой среды с различной пористостью и слоистой неоднородностью, предложен молекулярно-надмолекулярный механизм отклонений от закона Дарси, заключающийся в возникновении автоколебательного режима обратимых процессов разворачивания макромолекул под действием квазирегулярно возникающих продольных градиентов скорости в пористой среде и влиянии разворачивающихся макромолекул как на молекулярном (при  $C \cdot [\eta]_0 < 0,2$ ), так и на надмолекулярном (при  $C \cdot [\eta]_0 > 0,2$ ) уровнях на структуру фильтрационного течения, т.е. в результате осцилляций деформации макромолекул и растворимости динамических надмолекулярных образований, возникающих под действием растягивающих течений возникает повышенная диссипация энергии и нелинейность фильтрационного течения.

Приводятся разработанные принципы расчета гидродинамических режимов заворотения с добавками полимеров нефтеносных месторождений. Расчет режимов полимерного заворотения основан на использовании установленного критерия, характеризующего начало возникновения повышенного гидродинамического сопротивления. В этот критерий, который трактуется как число Деборы  $\varepsilon \cdot \Theta_{\text{ср}} / \Delta t_{\text{рл}}$  входят время релаксации полимерного раствора  $\Theta_{\text{ср}}$  и продольный градиент скорости  $\varepsilon$ :

$$\Theta_{\text{ср}} = \begin{cases} \Theta_0 \cdot \exp(k) & \text{при } k < 1 \\ \Theta_0 \cdot [\exp(k^{2/3})]/k^{1/3} & \text{при } k > 1 \end{cases}; \quad \varepsilon \approx \frac{2 \cdot \vartheta_{\phi}}{K \cdot d_{\text{пп}}}.$$

где  $\Theta_0$  - время релаксации при  $C \rightarrow 0$ , определяемое по формуле Зимма,  $k = [\eta]_0 \cdot C$ , а  $\vartheta_{\phi}$  - скорость фильтрации,  $K$  - коэффициент пористости среды,  $d_{\text{пп}}$ -характерный размер пор. В соответствии с полученными экспериментальными данными, критическое число Деборы равно 1 при  $k < 1$  и 2,5 при  $k > 1$ .

УДК 541.64:592.135

## РЕЛАКСАЦИЯ РАЗВЕРНУТЫХ В УСЛОВИЯХ СХОДЯЩЕГОСЯ ПОТОКА МАКРОМОЛЕКУЛ

В.Г.Погребняк, А.А.Писаренко, С.Я.Френкель

Для определения времени сворачивания развернутых гидродинамическим полем цепей ПЭО и ПАА, ГПАА использовали метод, основанный на измерении времени исчезновения двулучепреломления раствора на входе в капилляр после "выключения" гидродинамического поля. Время релаксации  $\theta_c$  определяли по формуле Зимма, а  $\theta_c$  растворов ПЭО - используя критерий Деборы, который имеет вид  $\theta_c=0,5/\varepsilon_{\text{кр}}$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае полуразвернутых водных растворов ПЭО (имеющих  $0,8 > C[\eta]_c > 0,2$ ) при относительно небольших деформациях молекулярных цепей наблюдаемые различия между  $\theta_{cv}$  и  $\theta_c$  неизначительны. В то же время значительное деформационное воздействие гидродинамического поля на макромолекулярные клубки приводит к большим различиям в значениях рассматриваемых времен релаксаций, что уже не может быть объяснено в рамках модели изолированных макромолекул. В умеренно концентрированных растворах ПЭО ( $C[\eta]_c > 1$ ) даже при относительно низком деформационном факторе  $\theta_{cv}$  значительно больше (до 2-х порядков)  $\theta_c$ , а тем более  $\theta_c$ . В растворах ГПАА величина отношения  $\theta_{cv}/\theta_c$  существенно ниже, чем в растворах ПЭО.

Причиной столь больших экспериментально полученных  $\theta_{cv}$  являются генерируемые в растворе надмолекулярные структуры. Природа этих структур выяснена с помощью анализа фазовых равновесий в системе полимер-растворитель. Полученные данные подтверждают концепцию одного из авторов о смещении кривых фазового разделения под действием гидродинамического поля. Образующиеся при этом в растворе надмолекулярные структуры в большинстве случаев при снятии гидродинамического поля "растворяются" за время их структурной релаксации, но иногда время их растворения может быть довольно значительным. Представленные в работе данные свидетельствуют о неравновесном состоянии развернутых цепей в гидродинамическом поле, которое требует непрерывного подвода энергии. Поэтому обнаруженные переходы клубок-развернутая цепь и образующиеся при этом надмолекулярные структуры по механизму нуклеации (для ПЭО) и спинодальному механизму (для ПС и ПАА) должны быть отнесены к классу динамических (кинетических) фазовых переходов, которые рассматривает теория диссилативных структур.

Донбасская государственная академия строительства и архитектуры  
Институт высокомолекулярных соединений РАН

## ЗАВИСИМОСТЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОТРОПНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ

Е.Ю.Полушкин

Исследовали реологические и некоторые физико-химические свойства полностью ароматических жидкокристаллических полиэфиров на основе п-оксибензойной, 2,6-нафтилдинкарбоновой, терефталевой кислот, диоксидифенила и гидрохинона, в ряде случаев содержащих до 30% дисперсных наполнителей.

Все исследованные объекты отличаются высокой термической стойкостью. Температура их перехода в ЖК-состояние превышает 330°C. При температурах выше 370°C наблюдается интенсивное газовыделение, связанное с деструкцией этих полимеров.

Реологические свойства полимеров, которые сильно зависят от содержания влаги, исследовали на капиллярном вискозиметре постоянных напряжений сдвига.

Одной из характерных особенностей данных полимеров является существование двух температурных зон внутри области 330-370°C, в которых реологические свойства полимеров существенно различны. В низкотемпературной зоне вязкость расплава интенсивно повышается во времени, а кривые течения характеризуются значительной нелинейностью. В высокотемпературной области вязкость стабильна во времени и характер кривых течения близок к ньютоновскому.

Кривые течения наполненных полимеров в отличие от ненаполненных характеризуются заметной аномалией вязкости не только при низких, но и при высоких температурах.

Другой особенностью этих полимеров является зависимость их реологических свойств от термической предыстории. Кратковременный прогрев полимеров при температурах 365-370°C с последующим охлаждением до 325-330°C приводит к тому, что значение вязкости полимера заметно снижается и длительное время сохраняется постоянным. Кривые течения предварительно прогретых образцов характеризуются слабой аномалией.

Как было выяснено, причина такого поведения ЖК-полиэфиров заключается в протекании структурных (рекристаллизационных) процессов, в процессе повышения температуры, представление о которых можно получить из анализа ДСК-кривых.

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва.

РЕОКИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ,  
ИНИЦИРУЕМОЙ ОКИСЛЯТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМОЙ

О.М.Полушкина, С.Г.Куличихин

Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева  
Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Получены теоретические соотношения, описывающие изменение вязкости во времени для радикальной полимеризации, когда реакция инициирования описывается кинетическим уравнением 2-го порядка. Исходя из этих уравнений, следует, что при изотермических условиях зависимость вязкости  $\eta$  от степени превращения  $\beta$  и времени  $t$  выражается степенным соотношением  $\eta \sim t^b$  и  $\eta \sim \beta^b$ , а при фиксированном значении времени зависимость вязкости от концентрации инициатора  $i_0$  определяется как  $\eta \sim i_0^{(b-a)}$ , где  $a$  показатель степени в уравнении  $\eta \sim m^a$ .

При рассмотрении зависимости вязкости реакционной системы от температуры были получены соотношения, которые позволяют рассчитывать энергию активации реакции радикальной полимеризации ( $E_p - E_o/2$ ), где  $E_p$  и  $E_o$  – энергии активации роста и обрыва цепи, соответственно.

Используя экспериментальные реокинетические данные на начальной стадии полимеризации акриламида, были определены значения  $a$  и  $b$  в уравнении зависимости вязкости от времени. Эти величины совпали с соответствующими значениями, полученными из реологических свойств растворов синтезированного полиакриламида, что позволило сделать вывод о справедливости полученных реокинетических уравнений.

По полученным уравнениям был проведен расчет отношения констант скоростей роста и обрыва цепи  $k_p/k_o$ , а также энергии активации ( $E_p - E_o/2$ ) исходя из экспериментальных зависимостей роста вязкости реакционной массы в процессе радикальной полимеризации акриламида.

## RHEOLOGY OF DILUTE SUSPENSIONS OF RIGID PARTICLES IN LIQUID CRYSTALS

Yu.V.Pridatchenko<sup>1</sup>, E.Yu.Taran<sup>1</sup>, V.S.Volkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University, Dept. of Mechanics and Mathematics, 64, Vladimirskaya Str., 252017, Kiev, Ukraine.

<sup>2</sup>Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 29, Leninsky prospect, 117912, Moscow, Russia

The equation of rotary motion of rigid spherical and axisymmetric suspended elongated particles and rheological equation for stress in arbitrary gradient flows of dilute suspensions in the Ericksen anisotropic fluid [1] are obtained within the framework of the structure-phenomenological approach [2]. As a hydrodynamic model of suspended particles possessing a zero buoyancy, the symmetric triaxial dumbbell [3] is used. The special case is considered, where the anisotropic solvent of suspensions behaves itself as a liquid crystal (LC).

The obtained constitutive equations are used for investigation of the effect of anisotropy of the suspension solvent on a dynamics of suspended particles and on rheological properties of suspensions in a simple shear flow. It is demonstrated that the triaxial dumbbell modelling spherical suspended particles rotates under the action of hydrodynamic forces with constant angular velocity depending on shear rate and parameters of the anisotropic solvent. An elongated suspended particle rotates periodically if its axial ratio  $p$  is less than the certain critical value  $P$ . In transition to the Newtonian solvent, the above-mentioned angular velocities of model particles coincide with ones of spherical and ellipsoidal suspended particles obtained in [4, 5]. With  $p \geq P$ , the rotary motion of elongated suspended particles is stopped. The steady-state orientation in such a situation allows one to predict the possibility of reinforcement of LC polymers of the nematic type by rigid elongated suspended particles in gradient flows of polymers.

The apparent viscosity of suspensions and differences of normal stresses in a simple shear flow of suspensions under consideration are investigated. It is obtained, in particular, that the increment of the apparent viscosity of dilute suspension of spherical particles in liquid crystals under a simple shear flow is less than the corresponding increment in dilute suspension of spherical particles with the Newtonian solvent [4].

### References

1. Ericksen J.L., Koll.Z., 173 (1960) 117.
2. Taran E.Yu., Pridatchenko Yu.V. and Volkov V.S., PMTF, 35 (1994) N4, 99.
3. Pridatchenko Yu.V. and Taran E.Yu., Doklady AN Ukr. SSR. Ser.A (1988) N3, 59.
4. Einstein A., Ann. Physik, 19 (1906) 289.
5. Jeffery G.B., Proc. Roy. Soc., A102 (1922) 161.

ПЛОТНОСТЬ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ОГРАНИЧЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ С ТОЧКИ  
ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ

Л.С. Присс, В.Ф. Попов

НИИ шинной промышленности. Россия. 105118 Москва, ул. Буракова 27.

Молекулярная реология полимеров и теория высокоеэластичности тесно связаны между собой, так как они основываются на одинаковых представлениях о молекулярной структуре полимеров. В последние два десятилетия ведущее место в теории полимеров занимает концепция топологических ограничений (ТО). ТО связаны с невозможностью взаимного пересечения цепей и приводят к существенному ограничению подвижности последних. ТО обуславливают два эффекта, которые не учитываются в классической теории высокоеэластичности. Это: а) нарушение аффинности деформации отдельных частей цепей и б) изменение степени ограничения флюктуаций цепей в направлении нормальном к их контуру при деформации сетки. Существующие теории высокоеэластичности, основывающиеся на концепции ТО, учитывают, как правило, только какой-либо один из этих эффектов.

Предложена теория высокоеэластичности рассматривающая одновременно обе стороны влияния ТО на упругие свойства полимерных сеток. Согласно этой теории выражение для напряжения при одноосной деформации имеет вид:

$$f = 2C_1(\lambda - 1/\lambda^2) + C_t \Phi(\lambda, \beta)$$

где  $C_1$  и  $C_t$  - константы,  $\lambda$  - кратность растяжения и  $\beta$  - отношение среднего квадрата флюктуаций цепи в направлении нормальном к контуру "канала" в недеформированном состоянии -  $\langle h^2 \rangle$  к среднему квадрату длины цепи в свободном состоянии -  $Nl^2$ . Хорошее согласие с опытом наблюдается при значениях  $\beta$  равных нескольким тысячным. Если исходные положения теории правильны, то это означает, что флюктуации цепей в реальных полимерных сетках (а следовательно и в мелких полимерах) сильно ограничены и среднеквадратичное отклонение цепей от контура "канала" (среднего положения цепи) -  $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$  в 10 + 40 раз меньше среднеквадратичного расстояния между узлами сетки -  $\sqrt{Nl^2}$ .

DENSITY OF TOPOLOGICAL RESTRICTIONS IN POLYMERS AS PREDICTED  
BY THE THEORY OF RUBBER-LIKE ELASTICITY

L.S. Priss, V.F. Popov

Tire Research Institute. Ul. Burakova 27, 105118 Moscow, Russia.

The molecular rheology of polymers and theory of rubber-like elasticity are closely connected one with the other, as both are based on the same ideas about the molecular structure of polymers. In the past two decades the leading place in the theory of polymers has belonged to the concept of topological restrictions (TR). TR in polymers which are connected with unpossibility of mutual chain crossing leads to a considerable limitation in the mobility of the latter. TR stipulate two effects which are not considered in the classic theory of rubber-like elasticity. These are: i) the infringement of deformations affinity of individual chain parts and ii) the change of chains fluctuation limitation in the direction normal to the "channel" contour. The existing theories of rubber-like elasticity which are based on the concept of TR take into account, as a rule, only some one of these effects.

A theory of rubber-like elasticity that considers simultaneously both sides of TR influence on elastic properties of polymer networks is proposed. According to this theory the expression for stress at one-dimensional deformation has the form:

$$f = 2C_1(\lambda - 1/\lambda^2) + C_t(\lambda, \beta)$$

where  $C_1$  and  $C_t$  are constants,  $\lambda$  - extention ratio and  $\beta$  is ratio of mean square chain fluctuation in the direction normal to the "channel" contour in undeformed state -  $\langle h^2 \rangle$  to the mean square of chain length in a free state -  $Nl^2$ . A good agreement with experiment is observed when values of  $\beta$  are equal to several thousandths. If the primes of the theory are correct it means that chain fluctuations in real polymer networks (and consequently also in uncrosslinked polymers) are limited in a great degree and the chain mean square deviation from the "channel" contour (the middle position of the chain) -  $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$  is less than the distance between cross-links in the network -  $\sqrt{Nl^2}$  approximately by 10 + 40 times.

## О седиментации частицы вдоль наклонной плоскости в Ньютоновских и степенных жидкостях

А.Н. Прокунин

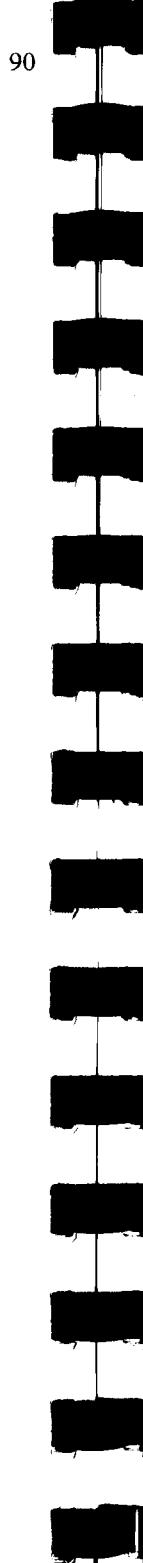
Описание взаимодействия многофазных потоков с обтекаемыми твердыми поверхностями является одной из актуальных проблем механики и реологии многофазных сред. Ключевым элементом для описания такого взаимодействия является изучение контактного взаимодействия частица-стенка в окружающей вязкой или реологически сложной жидкости.

Для Ньютоновских и степенных жидкостей экспериментально рассмотрена седиментация (движение под действием собственного веса) твердой сферической частицы вдоль наклонной плоскости на основе теории размерности и подобия. Параметры, определяющие процесс седиментации: число Рейнольдса  $Re_p$  (в случае степенной жидкости обобщенное), коэффициент проскальзывания частицы относительно стенки  $W$  и безразмерный зазор  $E$  между частицей и стенкой.

При  $Re_p \ll 1$  обсуждается известный парадокс гидродинамики о невозможности седиментации частицы вдоль наклонной плоскости при  $E = 0$ . Исследуются причины появления конечного  $E$  в реальных процессах.

Показано, что при  $Re_p \ll 1$  процесс седиментации определяют параметры  $Re_p$ ,  $W$  и  $E$ . При  $Re_p \gg 1$  картина значительно упрощается и параметры  $W$  и  $E$  делаются практически несущественными.

Исследованы зависимости коэффициента лобового сопротивления  $C(Re_p, W, E)$  и нормальной силы, отжимающей частицу от стенки, а также роль трения о стенку в этих процессах.



90

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СООТНОШЕНИЙ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Пышнограй Г.В.

Алтайский государственный технический университет  
656099, Барнаул, пр.Ленина, 46

Реологическое определяющее соотношение получено исходя из микроструктурных представлений: на основе модели "бусинок - пружинок", при учете последействия окружения  $\chi$ , внутренней вязкости  $\psi$  и наведенной анизотропии [1,2]. Используя малость параметров  $\chi$  и  $\psi$ , записаны модели нулевого [1] и первого приближений [2], которые применяются для описания стационарных и нестационарных нелинейных эффектов при течениях растворов и расплавов линейных полимеров. При этом, благодаря использованию микроструктурного подхода, удается на единой основе описать вискозиметрические функции для полимерных образцов различного молекулярного веса [3-5] и различной концентрации [5].

- 1.Пышнограй Г.В. // ПМТФ, 1996, N1.
- 2.Пышнограй Г.В. // ПМТФ, 1996(в печати).
- 3.Shishido, Ito // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1972, v.10.
- 4.Menezes E.V., Graessley W.W.// J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1982, v.20.
- 5.Kulike W.-M., Wallbaum U.// Chem. Eng. Sci. 1985, v.40, N6.

6 12. 02. 96г.

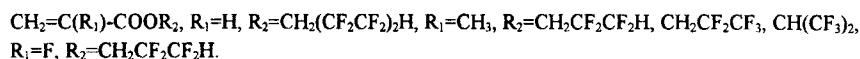
## **Вязкоупругие свойства полифторакрилатов, используемых в качестве отражающей оболочки полимерных оптических волокон.**

Б.В.Радушкевич, А.М.Баран, В.М.Левин.

Научно-производственный центр полимерного оптического волокна. Тверь 170032, Россия

Фторированные полимеры благодаря низкому показателю преломления используются в качестве отражающей оболочки полимерных оптических волокон (ПОВ). Наиболее широкое применение нашли два типа материалов - на основе полифторолефинов и полифторалкил(мет)акрилатов (ПФА). В данной работе были изучены синтез и реологические свойства последних.

В качестве исходных соединений при синтезе использовались доступные в России фторзамещенные сложные эфиры метакриловой, акриловой и  $\alpha$ -фторакриловой кислот. Формулы использованных мономеров приведены ниже:



Изучено влияние параметров синтеза (температуры, природы и концентрации инициаторов - лауроилпероксида, азобisisобутиронитрила, фторзамещенных пероксидов, концентрации агента передачи цепи - додецилмеркаптана) на молекулярно-массовые и реологические характеристики полимеров. Показано, что полимеризация фторакрилатов весьма чувствительна к способу синтеза мономеров, ингибиторам, кислороду.

Особое внимание уделено поли- $\alpha$ -фторакрилатам. Эти полимеры имеют уникальные характеристики. Так, в отличие от полиметакрилатов, они гибкие, имеют высокую температуру стекловидения и отличную адгезию к материалу ядра - ПММА. Так как получить гомополимер тетрафторпропил- $\alpha$ -фторакрилата, текущий ниже 230 °C не удается, то исследованы различные его сополимеры, пригодные в качестве отражающей оболочки ПОВ.

Исследовано влияние состава фторакрилатов на их термостабильность.

Технология получения ПОВ состоит из двух стадий - формования и одноосного растяжения. Реологические свойства ПФА, проявляющиеся на этих стадиях, оказывают заметное влияние на оптические и механические характеристики ПОВ.

Одним из условий получения бесдефектных ПОВ является более низкая сдвиговая вязкость полимера оболочки по сравнению с полимером ядра:  $\eta_{\text{оболочки}} < \eta_{\text{ядра}}$ . Показано, что в зависимости от химической природы и молекулярно-массовых характеристик ПФА это условие выполняется либо во всем диапазоне исследованных скоростей сдвига ( $\gamma = 1 \times 10^{-3} \dots 100 \text{ сек}^{-1}$ ), либо при скоростях выше 1 сек<sup>-1</sup>.

Высокозластичность  $\gamma_e$  расплавов ПФА значительно выше, чем  $\gamma_e$  расплава ПММА. С ростом напряжения сдвига разница возрастает. Так, например, при  $\lg(\tau)=4,6$  Па соотношение  $\gamma_e$  для ПФА и ПММА составляет 1,8, а при  $\lg(\tau)=5,2$  Па соотношение равно 3,2.

На основании исследований реологических характеристик для конкретных типов полимера ядра рекомендованы наиболее приемлемые ПФА определенного химического и молекулярно-массового состава.

Ориентационный эффект, получаемый в ПОВ при их одноосном растяжении, оказывает влияние на рост их прочности независимо от типа оболочки. В то же время химический состав ПФА, используемого в качестве оболочки, оказывает заметное влияние на удлинение ПОВ после их одноосного растяжения.

## **ВЛИЯНИЕ ГЛУБОКОЙ ГИПОТЕРМИИ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРОВИ ПРИ КРУПНЫХ ХИРУРГИЧЕСКИХ ВМЕШАТЕЛЬСТВАХ**

Е.В.Ройтман, И.И.Дементьева

(Научный Центр хирургии РАМН, г.Москва)

Снижение температуры тела пациента до 12 - 14 °C используется при крупных хирургических вмешательствах для снижения активности метаболических процессов и защиты органов (прежде всего, мозга, миокарда и почек) от повреждающего действия длительной гипоксии. В свою очередь, глубокая гипотермия является чрезвычайно сильным нефизиологическим стрессорным фактором, также оказывающим выраженное воздействие на весь организм. Целью проведенного исследования было изучение реологических свойств крови на фоне глубокой гипотермии и длительной остановки кровотока во время операции протезирования аорты.

Установлено, что снижение температуры тела сопровождается прогрессивным нарастанием вязкости артериальной и венозной крови в диапазоне скоростей сдвига 10 - 300 сек<sup>-1</sup>. При этом увеличение вязкости было обусловлено, преимущественно, длительностью охлаждения ( $r=0.69$ ;  $p<0.05$ ) и продолжительностью периода полной остановки кровотока ( $r=0.75$ ;  $p<0.05$ ). Существенную роль также имело увеличение парциального напряжения углекислоты ( $p\text{CO}_2$ ) в венозной крови ( $r=0.49$ ;  $p<0.05$ ). Влияние последнего реализовывалось через повышение стойкости клеточных агрегатов и снижение способности эритроцитов к деформации.

Несмотря на общее повышение вязкости крови, достоверное снижение ее текучести отмечалось только при температуре ниже 24°C и приобретало вид экспоненциальной зависимости от глубины охлаждения ( $r=-0.67$ ;  $p<0.05$ ). Данное обстоятельство оказалось наиболее выражено для сосудов малого диаметра и капиллярного русла ( $r=0.83$ ;  $p<0.01$ ) и в значительной степени было обусловлено совокупным снижением производительности сердца, активацией диссеминированного свертывания крови и размерами кислородного долга тканей.

Процесс согревания пациента сопровождался экспоненциальным нарастанием стойкости эритроцитарных агрегатов, наряду с некоторым улучшением эритроцитарной деформабельности и снижением вязкости крови. Достоверное улучшение текучести последней отмечено только при достижении 27 - 28°C. Существенно, что столь выраженное влияние температуры прослеживалось даже на фоне характерных для реперfusionного синдрома нарушений реологии крови. При этом достоверной зависимости реологических свойств крови от длительности согревания пациента как до температуры 27 - 28°C, так и выше, не установлено.

Выявленные закономерности целесообразно использовать для оптимизации инфузционной и медикаментозной терапии во время хирургических вмешательств в условиях глубокой гипотермии.

94  
INFLUENCE OF DEEP HYPOTHERMIA ON BLOOD RHEOLOGY  
AT LARGE SURGERY

Eugene V. ROITMAN, Inna I. DEMENTIEVA  
(National Research Centre of Surgery RAMS, Moscow)

The reduction of body patient's temperature up to 12 - 14 °C is used at large surgery for decrease of metabolic activity and protection of organs ( first of all, brain, myocard and kidneys ) from damaging action of long hypoxia. In turn, deep hypothermia is extremely strong non-physiologic stress-factor with expressed effect on organism also. The aim of this work was study blood rheology on a background of deep hypothermia and long stop of blood flow during aortic replacement surgery.

It was established, that the decrease of body temperature is accompanied by progressive increase of viscosity in arterial and venous blood by shear rate 10-300 сек-1. Thus viscosity increase was stipulated, predominary, duration is cooled ( $r=0.69$ ;  $p < 0.05$ ) and duration of blood flow stop ( $r=0.75$ ;  $p < 0.05$ ). Also essential role had the increase of partial pressure of carbon dioxide in venous blood ( $r=0.49$ ;  $p < 0.05$ ). Influences of the last were realized through on an increase of stability of blood cells aggregates and the decrease of erythrocyte's deformability.

Despite general increase of viscosity, the significant reduction of blood fluidity was marked only at temperature below 24 °C. Reduction level was found as exponential dependence on cooling rate ( $r=-0.67$ ;  $p < 0.05$ ). Given fact has appeared the most for vessels of a small diameter and for capillaries ( $r=0.83$ ;  $p < 0.01$ ). It was largely stipulated cumulative with reduction of heart capacity, and activation of disseminated intravascular coagulation of blood and volume of tissue's oxygen debt.

The body warming was accompanied by exponential increase of stability of blood cells aggregates, alongside with some at the improvement of erythrocytes deformability and with decrease of blood viscosity. The significant improvement of fluidity in the last is marked only at achievement 27 - 28 °C. Essentially, that expressed influence of temperature was found even in cases which hemorheologic insufficiencies were did by reperfusion action. Thus blood rheology was not dependent significantly with warming duration as up to 27 - 28 °C, as higher.

Obtained results can to use for optimization infusion and drug therapy during large surgery with using of deep hypothermia.

Сравнительная реология термопластов и композиций на их базе.  
(Применительно к процессам переработки).

О.Ю. Сабсай  
АООТ Научно-производственное объединение "Пластик"

"Кривые течения" (КТ) - основная технологическая характеристика расплавов термопластов и композиций на их базе. Зная зависимости  $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ , можно вычислять напорно-расходные характеристики каналов сложной геометрии. При измерении КТ необходимо учитывать пьезоэффекты вязкости  $\eta(P)$ , потери давления на входе в канал  $P_{ax}$  и зависимости  $P_{ax}(P)$ , скольжение расплава по стенке канала и т.п.

При введении в расплав термопласта твердых и / или газообразных наполнителей все вышеуказанные зависимости изменяются. Более того, возникают новые эффекты "запирание канала", двухфазные течения, зависимости  $P_{ax}$  от концентрации газа даже в случае, если газ растворен в расплаве при высоких давлениях, пределы текучести и т.п.

В докладе анализируются методы предсказания и анализа перечисленных эффектов.

Анизотропия самопроизвольных деформаций полиэтилентерефталата, содержащего крейзы, при термообработке или пластификации

В.Ф. Садыков, А.П. Кондратов, А.Н. Громов

Одноосная деформация аморфно-кристаллических полимеров в физически активных средах осуществляется по механизму "крайзинга" и характеризуется образованием в полимере множества взаимосвязанных микропор /1/. Фибрillярно-пористая структура пленок представляет собой специфическую высокодисперсную систему /2/, которая способна к большим обратимым деформациям, значительной анизотропной усадке и самопроизвольному удлинению (СПУ) при изменении температуры или состава контактирующей среды /3/. СПУ высокодисперсной пористой структуры полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в инертной среде, адсорбционно-активных и пластифицирующих жидкостях различно и имеет структурные особенности.

Измеряли линейные размеры и массу образцов ПЭТФ в исходном состоянии, в процессе вытяжки и при последующей изометрической термообработки в водноспиртовых растворах или пластификаторах. На основании экспериментальных измерений и анализа стереомоделей крейза предложены схемы изменений формы и размеров элементов структуры крейзов, обусловливающих СПУ ПЭТФ. Получено количественное соотношение между макропараметрами самопроизвольной деформации пленок ПЭТФ, позволяющее определить преобладающий механизм структурных перестроек в крейзах и величину СПУ.

Установлено, что СПУ пленок ПЭТФ при термообработке или набухании может осуществляться по двум структурным схемам: 1) за счет сжатия монолитных промежутков между крейзами и 2) за счет увеличения ширины крейзов (длины фибрилл). При набухании ПЭТФ, содержащего крейзы, удлинение происходит по второй схеме за счет увеличения ширины крейзов и трех- или двухмерного (исключая ширину пленки) набухания монолитных промежутков ними. При термообработке СПУ пленок ПЭТФ происходит по первой или первой и второй схемам одновременно. Состав контактирующей среды и режим термообработки пленок обуславливает преобладающий механизм и масштаб эффекта СПУ ТЭТФ.

Реология СПУ пленок ПЭТФ и других аморфно-кристаллических полимеров, содержащих крейзы, играет важную роль в технологии пористых сорбентов, мембран и композиционных материалов нового поколения.

1. Кондратов А.П., Громов А.Н., Манин В.Н. Капсулирование в полимерных пленках. М.: Химия, 1990. - 190 с.
2. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984. - 190 с.
3. Кондратов А.П., Садыков В.Ф., Громов А.Н., Клендо Е.М. М.: Химия, Высокомолек. соед., 1995, А, т.37, № 9, с. 1516-1520.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ В ИНТЕГРИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ ЗАЩИТЫ ЛЕСОВ

Ю.А. Сангалов, М.А. Мусин, Н.Е. Антонова, О.Н. Сабурова, Р.А. Турьянов  
Институт нефтехимии и катализа АН РБ, г. Уфа

Возможности естественной (биологической) защиты леса в настоеящее время ограничены. Химические средства, хотя и эффективны, не являются безупречными в экологическом плане. В связи с этим возрастает роль биотехнического метода в борьбе с вредителями лесов. Основой большинства биотехнических средств являются жидкие высоковязкие полимерные композиции, которые в отличие от естественных сред (воздушная, жидкая, твердая) являются "нехарактерной средой-ловушкой" для ползающих вредителей. С помощью реологических измерений, оптической микроскопии, термомеханического и других методов осуществлен подбор полимерных композиций, учитывающий специфические условия применения (переменные температура, влажность, рельеф поверхности дерева и др.). Разработаны и оптимизированы по свойствам две группы реологических составов - на углеводородной и (впервые) на водной основе. В первом случае сочетанием масел, смол и тяжелых структурирующих продуктов получены работоспособные системы с пределом текучести от -30 до 60°, относящиеся к вязкопластическим телам. Во втором, хладотекучесть поливинилацетатных дисперсий, относящихся к ньютоновскому типу, устраняется водоструктурирующими составами - мочевиноформальдегидными kleями. Наряду с пределом текучести, отмечается формирование слоевой композиции. Адгезионноактивным слоем, обращенным к поверхности дерева, всегда является мочевиноформальдегидная смола. Загущение композиций высокодисперсной целлюлозой (древесная мука) открывает возможность регулирования вязкостно-реологических свойств композиций и времени их формирования. Разработанные составы проходят длительные испытания в качестве средств борьбы с ползающими вредителями (шелкопряды, монашенки и др.) на ранних стадиях их развития.

### Литература.

Сб. "Новые средства и методы защиты растений", под ред. В.А. Вахитова, Д.В. Амирханова, Ю.А. Сангалова. БНЦ УрО РАН. Уфа. 1994. 154 с.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАЗОВ НАПОЛНЕННЫХ  
ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ДИАЦЕТАЦЕЛЛОЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Сдобникова О.А., Самойлова Л.Г., Краус С.В., Лешхонова А.Л.  
(Московская Государственная академия прикладной биотехнологии)

Используя метод капиллярной вискозиметрии в диапазоне скоростей сдвига  $10^{-2}$  –  $10^{-5}$  с<sup>-1</sup> в изотермических условиях, исследовали концентрационную зависимость реологических свойств системы дикацетат целлюлозы – триацетин – крахмалы (ДАЦ-ТА-К). Одновременно изучали деформационно-прочностные и диффузионные свойства термоформованных изделий и их морфологию.

Введение в пластифицированную систему ДАЦ-ТА органического наполнителя резко изменяет закономерности течения композиций. Зависимость эффективной вязкости и характер зависимости скорости от напряжения сдвига сильно зависит от физико-химических свойств исследуемых органических наполнителей (картофельного, кукурузного, горохового и других крахмалов различной природы).

Пластификация системы ДАЦ-крахмал способствует тому, что область, в которой проявляется аномалия вязкости, сдвигается в сторону низких напряжений сдвига и охватывает более широкий диапазон скоростей сдвига. Все исследуемые системы гетерофазны. В высоконаполненных композициях, содержащих достаточно большое количество пластификатора, вероятно, происходит инверсия фаз.



Метод обработки термомеханических кривых для определения характерных времен релаксации ориентированных гидроэластиков при циклическом тепловом нагружении

Е.В.Славинов, О.И.Скульский, В.М.Тимофеев  
Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь.

Ранее проведенные эксперименты показали, что образцы, полученные при определенных режимах гидроэкструзией в твердой фазе, сохраняют нулевой или отрицательный коэффициент температурного расширения в направлении ориентации при циклическом тепловом нагружении с амплитудой выше температуры экструзии. В отличие от аналогичного явления в ориентированных волокнах и пленках, также имеющих отрицательный коэффициент линейного расширения в направлении преимущественной ориентации, в указанном случае отрицательные деформации сохраняются при повторных температурных нагрузжениях с амплитудой близкой к температуре плавления. Проведенные испытания образцов на высокоамплитудные циклические температурные нагрузжения, а также полученные аналитические решения уравнений состояния для данного одномерного случая, дали возможность отработать новую методику экспериментального определения материальных функций и констант реологической модели.

Основная идея методики заключается в том, что при медленном нагреве с постоянной скоростью в общей деформации образца выделяются три составляющие: обычная изотропная температурная деформация с положительным коэффициентом температурного расширения, отрицательная деформация с "малым" характерным временем релаксации, измеряемым в эксперименте и деформация с "большим" временем, проявляющаяся в эксперименте, но не релаксирующая в обозримом времени. Предполагается, что изотропная составляющая температурной деформации соответствует неориентированному образцу и определяется на исходном материале. Из сравнения первого и последующих температурных нагрузжений ориентированных образцов можно выделить как быстро релаксирующую, так и сохраняющуюся неизменной обратимую температурные деформации. Имея аналитическое решение уравнений состояния для данного случая и зная степень ориентации, можно оценить время релаксации необратимой вытяжки молекулярных цепей и температурные зависимости, определяющие обратимую деформацию. Удовлетворительное описание экспериментальных кривых деформации при циклическом температурном нагружении дает право утверждать, что предложенный метод обработки термомеханических кривых может быть использован при описании ориентированного материала в условиях теплового циклического нагружения.

Работа проводилась при поддержке РФФИ Гр. №95-01-0199а

## Ориентационные явления и фазовые переходы в жесткоцепных полимерах при гидроэкструзионной переработке

О.И.Скульский, Е.В.Славнов, В.М.Тимофеев  
Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь.

Экспериментальные работы по исследованию процесса гидроэкструзии полимеров показали, что многие полимерные материалы, такие как полиэтилен, фторопласт, поли- $\epsilon$ -капроамид, прошедшие гидроэкструзионную обработку, приобретают новые положительные качества: материал становится трансверсально изотропным, в несколько раз увеличиваются предел прочности, модуль упругости, износстойкость. Коэффициент температурного расширения в направлении вытяжки может быть отрицательным или нулевым в широком интервале температур. Все перечисленные свойства связаны с возникновением в процессе гидроэкструзионного формования упорядоченной надмолекулярной структуры.

Теоретическое описание ориентационных явлений в полимерах основывалось на следующих физических представлениях: известно, что структура поли- $\epsilon$ -капроамида состоит из сферолитов, достаточно плотно упакованных и связанных проходными участками молекулярных цепей; несмотря на упорядоченность макромолекул в сферолитах, макросвойства полимера являются изотропными благодаря случайной ориентации; при деформировании (сдвиговом течении или неоднородной вытяжке) сферолиты могут поворачиваться и вытягиваться в направлении главных напряжений, при этом наблюдается сначала вытягивание проходных участков цепей, ориентация выпрямленных участков в едином направлении, образование новых кристаллических структур, деформированием сферолитов вплоть до частичного разрушения. Таким образом, имеется два противоположных процесса: образование новых кристаллических структур и частичное разрушение старых, что в конечном итоге приводит к новому типу упорядочности макромолекул и анизотропии макросвойств.

Реологическая модель строилась на основе статистической терии Дои для высококонцентрированных растворов палочкообразных полимерных макромолекул, с последующим определением констант эволюционного и реологического уравнений из специальных экспериментальных исследований. Модель основана на следующих предположениях: -надмолекулярная структура полимера представлена набором ориентированных деформирующихся элипсоидов; -ориентационное распределение полностью описывается тензором ориентации второго ранга, который представим как произведение скалярного параметра среднестатистического удлинения элипсоида и макроскопического тензора направлений осей элипсоида; -уравнение эволюции среднестатистического удлинения получено из уравнения Фоккера - Планка для распределения плотности вероятности путем сведения его к дифференциальному моментному уравнению; -направление ориентации элипсоидов определяется макроскопическим полем градиентов скоростей; -ориентационная диффузия есть функция температуры и достигнутой степени упорядоченности.

С учетом этих предположений получена система уравнений, связывающих тензор напряжений, градиент скорости и тензор ориентации. Общее решение системы уравнений допускает фазовые переходы первого и второго рода. Частные решения одномерных уравнений дают основу для экспериментального определения входящих в модель констант.

Работа проводилась при поддержке РФФИ Гр. № 95-01-0199а

Столин А.М., Майзелия А.В., Стельмах Л.С.

Сдвиговое течение продуктов горения в процессе СВС-измельчения

СВС-измельчение - один из новых методов получения порошков тугоплавких бескислородных соединений. В основе процесса лежит измельчение горячих продуктов СВС, т.е. продуктов горения, не успевших остыть после прохождения волны синтеза. СВС-измельчение протекает в условиях интенсивного сдвигового деформирования.

Вопросы реологии являются решающими при проведении процесса СВС-измельчения.

В настоящей работе приводится теоретический анализ сдвигового течения горячих продуктов горения. Предложен упрощенный гидродинамический подход, основанный на рассмотрении влияния сдвиговой и объемной вязкостей на течение вязко-сжимаемой среды в условиях изменения плотности материала.

Обнаружена немонотонность зависимости количества измельченного продукта от внешнего давления. С одной стороны давление определяет гидродинамический транспорт материала, с другой стороны влияет на его уплотнение. Определен характер зависимости количества измельченного СВС-продукта от скорости измельчения. Выявлен характер влияния исходной пористости материала.

Приведено сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными.

## RHEOLOGY OF SUSPENSIONS OF RIGID PARTICLES IN FLUID WITH DEFORMABLE MICROSTRUCTURE

D.E. Taran

Wave Processes Department, Institute of Hydromechanics NAS of Ukraine, 8/4,  
Zhelyabov Str., 252057, Kiev, Ukraine.

The rheological equation for stress in arbitrary gradient flows of dilute suspensions of rigid axisymmetric elongated particles in fluid with deformable microstructure is obtained within the framework of the structure-phenomenological approach [1].

It is assumed that suspended particles possess a zero buoyancy and are of such sizes that a suspension solvent interacts with them like with hydrodynamic bodies. On the other hand suspended particles are sufficiently small to take into account their rotary Brownian motion induced by the couple of Brownian forces. As rheological model of solvent and hydrodynamic one of suspended particles, the dipolar fluid of Bleustein-Green [2] and symmetric triaxial dumbbell [1] are used.

The derived constitutive equation for stress is applied to investigation of the effect of deformability of the microstructure elements of solvent on the rheological behaviour of suspension in a simple shear flow. It is obtained that increasing shear velocity for the stiffness of solvent microstructure remaining invariable decreases the apparent suspension viscosity and increases the moduli of the first and second differences of normal stresses as in pseudoplastic viscoelastic fluid. At the same time increasing stiffness of solvent microstructure for shear velocity to be constant leads to decreasing apparent suspension viscosity and moduli of differences of normal stresses in suspension under consideration.

### References

1. Pridatchenko Yu.V. and Taran E.Yu., *Doklady AN Ukr. SSR. Ser.A* (1988) N3, 59.
2. Bleustein J.L. and Green A.E., *Int. J. Engng Sci.*, 5 (1967) 323.

## ВИБРОРЕОМЕТР ВР-04 - ПРИБОР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

*A.K. Терёшин, О.В. Васильева, М.М. Черныш, А.А. Шаграй,  
В.Г. Кулничихин*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеева РАН*

Виброреометр ВР-04 создан совместно с СКБ ИНХС РАН для экспериментальной проверки некоторых предсказаний теории анизотропной вязкоупругости нематических расплавов полимеров [1]. В приборе осуществляются три вида деформации: непрерывный сдвиг с постоянной скоростью и осциллирующий сдвиг в двух взаимно перпендикулярных направлениях – аксиальном и тангенциальном. Прибор позволяет осуществлять режим наложения малоамплитудных колебаний в любом из указанных направлений на непрерывное сдвиговое деформирование. Минимальная скорость вращения 0,015 об/мин. Диапазон частот вынужденных колебаний от  $10^{-3}$  до  $10^2$  Гц. Диапазон измеряемых динамических модулей от  $10^1$  до  $10^6$  Па.

Проведена проверка прибора на стандартных вязкостях и вязкоупругих расплавах изотропных полимеров с известной реологией во всем рабочем диапазоне. Для указанных объектов вязкоупругие характеристики не зависят от режима деформирования.

Вязкоупругие характеристики нематических расплавов жидкокристаллических полимеров: сополимера полиэтилентерефталата с 4-оксибензойной кислотой (ПЭТФ/ОБК) и полиг(олигооксипропилен)-терефталоил-бис-4-оксибензоата (ПООПТОБ) существенно зависят от направления деформирования. При этом динамические модули  $G'$  и  $G''$ , полученные в аксиальном режиме деформирования выше соответствующих значений в тангенциальном режиме. В режиме наложения осциллирующих колебаний на непрерывный сдвиг для ПЭТФ/ОБК наблюдается снижение значений модулей, зависящее от величины и скорости деформации непрерывного сдвига. При этом показатели степени в степенных зависимостях  $G' = f(\omega^\alpha)$  и  $G'' = f(\omega^\beta)$  увеличиваются и стремятся к 0.9-1.1. После прекращения непрерывного деформирования наблюдается постепенное восстановление величин модулей до первоначальных значений. Для нематических расплавов ПООПТОБ в режиме наложения  $G''$  в направлении, перпендикулярном непрерывному сдвигу растет, а в параллельном – снижается. При этом глубина эффекта увеличивается с уменьшением частоты. Модуль накопления в перпендикулярном направлении снижается во всем диапазоне частот, а в параллельном – только при низких частотах.

*I.V.S. Volkov, V.G. Kulichikhin // J. Reol., 34, p. 281 (1990).*

Г. Н. Тимофеева, О. В. Осипова, Н. М. Никитина

**ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРОВИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ПРИБОРОВ В МЕДИЦИНЕ.**

Саратовский государственный университет  
Саратовский медицинский университет. Россия.

В последние годы интерес исследователей сместился от изучения особенностей клинического течения атеросклероза и нарушения обмена липидов к изучению вклада нарушений реологии крови, макро- и микро-гемодинамики в прогрессирование атеросклероза. Ангиологи признают изменения гемореологии факторами риска развития атеросклероза.

Реология крови как "неньютоновской жидкости" складывается из вязкости плазмы /условно ньютоновская жидкость/, количества эритроцитов, их реологии, агрегации эритроцитов, в определенной степени реологии лейкоцитов и состояния сосудистой стенки. Текущесть крови зависит и от гидродинамики сосудов. Так, в артериях и в микроциркуляторном русле превалируют высокие скорости сдвига, в этих зонах наблюдается зависимость вязкости крови от деформируемости эритроцитов. В венозном русле реализуются низкие скорости сдвига и центральное место в патологии занимает агрегация клеток.

В связи с вышеизложенным мы изучали реологию цельной крови и ее составляющих, используя ротационные вискозиметры: Реотест-2 и АКР-2, предназначенный для медицинских целей.

**Сравнительная характеристика приборов:**

Характеристики	Реотест-2	АКР-2
Температурный режим	37 °C	37 °C
диапазон скоростей сдвига	72.9-1212 сек <sup>-1</sup>	10-200 сек <sup>-1</sup>
объем крови	10 мл	0.85 мл
трудоемкость определения	++	+
стоимость прибора	высокая	средняя
определяемые параметры:		
гематокрит	-	-
деформируемость		
эритроцитов	не предусмотрено	расчетный показатель
агрегация	не предусмотрено	расчетный показатель
эритроцитов	-	+
вязкость плазмы	-	

Таким образом, первый отечественный прибор, применяемый в клинической практике для оценки состояния реологии крови у больных с атеросклерозом различной локализации, наряду с уже хорошо известным прибором Реотест-2 отвечает требованиям врачей-клиницистов и может быть использован для целей диагностики атеросклероза и контроля эффективности лечения.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ДИАЦЕТАТА И ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЕДИНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ - МЕТИЛЕНХЛОРИДЕ С ЭТАНОЛОМ**

Тимофеева Г. Н., Шиповская А. Б., Федусенко И. В.

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,  
НИИ Химии СГУ

Россия, 410026, Саратов, Астраханская 83

Как известно, смесь метиленхлорида с этанолом является традиционным растворителем для приготовления прядильных растворов и формования ТАЦ-нитей.

С помощью сорбционно-диффузационного метода нами было установлено, что ДАЦ также способен набухать в парах метиленхлорида с этанолом (90:10) [1,2], и образовывать в нем растворы. Эти результаты послужили толчком к изучению реологических свойств смесей ДАЦ и ТАЦ в едином растворителе.

Установлено, что для концентрированных растворов смесей этих полимеров разного состава характерны обычные кривые течения. Однако на зависимости ньютоновской вязкости от состава имеется минимум, соответствующий меньшему содержанию (~ до 30-40%) ДАЦ в смеси. Дальнейшее повышение ДАЦ в растворе приводит к медленному подъему вязкости.

Отмечено, что повышение доли этилового спирта в метиленхлориде вплоть до 15-20% также улучшает растворимость смесей полимеров и способствует снижению вязкости концентрированных растворов, что позволяет повысить концентрацию полимеров в прядильных растворах.

1. Тимофеева Г. Н., Шиповская А. Б., Севостьянов В. П. Применение промышленных газовых выбросов для активации полимера // Современные химические технологии очистки воздушной среды / Под ред. А. Я. Розовского и др. - Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1992. - С. 77.
2. Взаимосвязь реологических свойств со структурой ацетатов целлюлозы, модифицированных парами различных растворителей / А. Б. Шиповская, И. В. Федусенко, В. П. Севостьянов, Г. Н. Тимофеева // Высокомолек. соед. - 1996. - Т. 38 А, № 1. - С. 1-4.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ  
ПОЛИАКРИЛАМИДА

Л.М.Труфакина, Ю.П.Белоусов

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Вязкоупругие свойства растворов и гелей полиакриламида (ПАА) являются определяющим фактором при оценке их технологичности в процессах нефтедобычи и транспорта нефти. При этом особую актуальность приобретают задачи направленного регулирования вязкоупругих свойств в зависимости от температуры и концентрации исследуемых растворов, а также вопросы прогнозирования возможности получения таких продуктов с заданными свойствами.

В настоящей работе для получения достоверной информации о реологических свойствах гелей исследования проводились низкочастотным вибрационным методом. Механическое сопротивление рассчитывалось по следующей формуле:

$$Z = k I [(1/U) - (1/U_0)]$$

где  $k$  - коэффициент,  $I$  - ток, протекающий по катушке,  $U$  - выходное напряжение в системе,  $U_0$  - выходное напряжение на воздухе. Коэффициент  $k$  находили для каждого случая из экспериментальных данных методом наименьших квадратов, используя данные зависимостей вязкости от напряжения, а также данные, полученные от низкочастотного вибрационного датчика.

Проведены исследования кинетики гелеобразования, вплоть до появления коллапса, на резонансной частоте  $\omega$  для гелей ПАА с исходной концентрацией 1 - 7 %, структурированных 2 % раствором формалина при температурах от 0 до 80 °C.

Эффективную вязкость по данным измерений механического сопротивления рассчитывали:

$$\eta = Z^2 / a^2 \rho$$

где  $a$  - коэффициент, зависящий от формы зонда,

$\rho$  - плотность исследуемых растворов.

Реохимические исследования, выполненные с помощью предложенного метода позволили определить эффективные константы скоростей реакций в широком интервале температур и концентраций, найти оптимальное время гелеобразования, что делает их перспективными для практического применения.

STRUCTURE-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYACRYLAMIDE  
SOLUTIONS AND GELS

L.M.Trufakina, Yu.P.Belousov

Institute of Petroleum Chemistry, Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia

Viscoelastic properties of polyacrylamide (PAA) solutions and gels are considered as a major factor intended to evaluate their technological efficiency at oil production and transportation. Directed regulation of viscoelastic properties depending on temperature and concentration of the solutions studied, as well as prediction to prepare such controlled - property products are the problems of high priority.

The studies were carried out using a low - frequency vibration method to obtain reliable data on rheological properties of gels. Mechanical resistance depends on output voltage in the measuring system and in the air:

$$Z = k I [(1/U) - (1/U_0)]$$

where  $k$  - coefficient,  $I$  - current traversing the coil,  $U$  - output voltage in the system and  $U_0$  - output voltage in the air. In very case, coefficient  $k$  was determined based on experimental data by the method of least squares using the data on the dependence of viscosity on voltage as well, as the measurements of low - frequency vibration sensor.

Studied was the kinetics of gelation up to collapse occurrence at a resonance frequency  $\omega$  for PAA gels, the initial concentration of which was 1 - 7 %. The gels were structurized by 2 % formalin solution at the temperatures in the range of 0 - 80 °C.

Efficient viscosity was calculated based on mechanical resistance measurements:

$$\eta = Z^2 / a^2 \rho$$

where  $a$  - a coefficient depending on probe shape, and  $\rho$  - density of the solutions under study.

Using the method proposed one can determine effective reaction speed constants in a wide range of temperatures and concentrations and find optimal gelation time. Therefore gels are promising for practical use.

Н.Б. Урьев, С.В. Чой

Реологические свойства высококонцентрированных наполненных керамических суспензий

Институт физической химии РАН, Москва

Univ. Iosy, S. Korea

Рассмотрены особенности течения наполненных керамических суспензий. Установлена зависимость величины гистерезиса кривых течения от вида пластификаторов, вводимых в состав дисперсий.

Показано, что кривые течения с неоднозначной зависимостью вязкости от напряжения сдвига характеризуются появлением разрывов сплошности. Установлены условия снижения этого эффекта в результате применения добавок ПАВ-лиофилизаторов.



## ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ВОЗМУЩЕНИЙ И УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕЧЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Л.А.Файтельсон, Э.Э.Якобсон

Институт механики полимеров Латвийской Академии наук

Нами было показано, что неустойчивое сдвиговое течение растворов и расплавов полимеров наступает при скоростях сдвига, при которых пределы  $A \lim_{\omega \rightarrow 0} \psi''(\omega, \dot{\gamma}_m)$ ,

$B \lim_{\omega \rightarrow 0} \psi''_1(\omega, \dot{\gamma}_m)$  и  $B \lim_{\omega \rightarrow 0} \psi'_1(\omega, \dot{\gamma}_m)$  становятся отрицательными [1]. Здесь  $\psi'(\omega, \dot{\gamma}_m) =$

$G'(\omega, \dot{\gamma}_m)/\omega^2$ , а индексы  $||$  или  $\perp$  указывают на направление измерения модуля по отношению к скорости течения. Мы отнесли  $A$  к появлению диссипативной,  $B$  – эластической “параллельной”, а  $B$  – эластической “ортогональной” неустойчивости.

При выдавливании струи через насадок могут налагаться несколько видов неустойчивости, что и определяет известные три основных типа искажений экструдата. Явления на входе в насадок, сжимаемость расплава относятся, по-видимому, к длительным возмущениям, вызывающим реализацию неустойчивости.

Наступление наблюдаемых искажений экструдатов качественно правильно предсказывает анализ жидкости Заремба-Фромма-Де Витта, для которой предел  $A$  наступает при безразмерной скорости сдвига  $\lambda \dot{\gamma}_m = 1.0$ ; ему предшествует предел  $B$  – при  $\lambda \dot{\gamma}_m = 0.577$ , а предел  $B$  – наступает при  $\lambda \dot{\gamma}_m = 1.41$ .

Спектр [2] показывает, что у расплавов монодисперсных полимеров  $\dot{\gamma}_m/\dot{\gamma}_1$  и  $\dot{\gamma}_1/\dot{\gamma}_3$  больше предсказываемых моделью ЗФД. Использование коротационной модели для спектра времен релаксации Рауда сближает прогноз и результаты опыта. Еще большее сближение получено используя коротационную модель и спектр времен релаксации, учитывающий взаимодействие макромолекул, например, Ферри-Ленделя-Вильямса [3]. На рис.1 показаны пределы  $\dot{\gamma}_1$ ,  $\dot{\gamma}_2$  и  $\dot{\gamma}_3$ , вычисленные по модели и экспериментальным данным Марина [4] для полистирола  $\bar{M}_n/\bar{M}_w \approx 1$ ;  $M=160\,000$  при  $T=160^\circ\text{C}$ , а также длительность возмущений  $T$ , выше которой возникают неустойчивости течений типов:  $A$  – вертикальная штриховка,  $B$  – горизонтальная штриховка,  $B$  – наклонная штриховка.  $\lambda_1$  – наибольшее время релаксации.

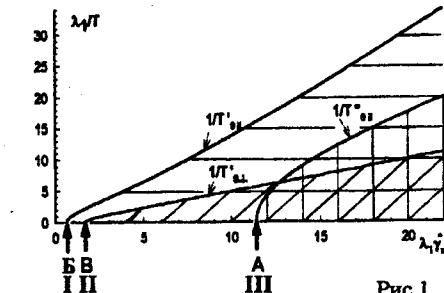


Рис.1.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э. МКМ, 1995, 31(4), 555.
- [2] Vinogradov et al. Polym. Eng. Sci., 1972, 12(5), 323.
- [3] Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963.
- [4] Marin G. Contribution a l'étude des propriétés viscoélastiques en régime linéaire du polystyrène à l'état fondu. Thèse d'Etat, Université de Pau, 1977.

## EFFECT OF DISTURBANCE DURATION ON POLYMER LIQUIDS FLOW STABILITY

L.A.Faitelson and E.Jakobsons

Institute of Polymer Mechanics Academy of Sciences

We have shown, that onset of unstable shear flow of polymer solutions and melts comes at shear rates at which limits  $\mathbf{A} \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'_{||}(\omega, \dot{\gamma}_m)$ ,  $\mathbf{B} \lim_{\omega \rightarrow 0} \psi'_{||}(\omega, \dot{\gamma}_m)$  and  $\mathbf{C} \lim_{\omega \rightarrow 0} \psi'_{\perp}(\omega, \dot{\gamma}_m)$  become negative [1]. Here  $\psi'(\omega, \dot{\gamma}_m) = G'(\omega, \dot{\gamma}_m)/\omega^2$ , and subscripts || and  $\perp$  point to the modulus measurement direction with respect to flow velocity. We have attributed  $\mathbf{A}$  to dissipative instability,  $\mathbf{B}$  - to the elastic "parallel" one and  $\mathbf{C}$  - to the elastic "orthogonal" one.

As polymer melt is squeezed through a nozzle, there may be superposed instabilities of several types, that defines three well-known main types of extrudate distortions. Effects at the nozzle entry and melt compressibility seem to be related to prolonged disturbances, which give rise to instability realization.

An approach of observed extrudate distortions are qualitatively well predicted from the analysis of Zaremba-Fromm-De Witt fluid, for which the limit  $\mathbf{A}$  is fulfilled at dimensionless shear rate  $\lambda \dot{\gamma}_{II} = 1.0$ ; it is preceded with the limit  $\mathbf{B}$  at  $\lambda \dot{\gamma}_I = 0.577$ , and the limit  $\mathbf{C}$  comes at  $\lambda \dot{\gamma}_{III} = 1.41$ .

The experiment [2] shows, that for monodisperse polymers melts  $\dot{\gamma}_{III}/\dot{\gamma}_I$  and  $\dot{\gamma}_{II}/\dot{\gamma}_I$  are greater than they are predicted by the ZFD model. Application of the corotational model with Rouse relaxation times spectrum brings together the prediction and experimental data. Still more concordance is obtained using the corotational model and relaxation times spectrum taking into account the macromolecular interaction, for example Ferry-Lendel-Williams spectrum [3]. On Fig.1 are shown the limits  $\dot{\gamma}_I$ ,  $\dot{\gamma}_{II}$  and  $\dot{\gamma}_{III}$  calculated from the model and experimental data of Marin [4] for polystyrene with  $M_w/M_n \approx 1$ ;  $M=1.6 \cdot 10^5$  at temperature  $t=160^\circ\text{C}$ , and also disturbances duration  $T$  above which such types of flow instability arise:  $\mathbf{A}$  - vertical shading,  $\mathbf{B}$  - horizontal shading,  $\mathbf{C}$  - inclined shading.  $\lambda_1$  - the biggest relaxation time.

### REFERENCES

- [1] Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э. МКМ, 1995, 31(4), 555.
- [2] Vinogradov et al. Polym. Eng. Sci., 1972, 12(5), 323.
- [3] Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963.
- [4] Marin G. Contribution à l'étude des propriétés viscoélastiques en régime linéaire du polystyrène à l'état fondu. Thèse d'Etat, Université de Pau, 1977.

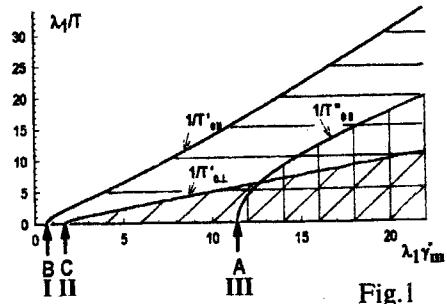


Fig.1

## ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ

ЖЕЛАТИНА + АЛЬГИНАТ НАТРИЯ + ВОДА

И.В.Федусенко, Л.И.Хомутов

Саратовский государственный университет им.Н.Г.Чернышевского

Изучение фазовых превращений в системах полимер 1 + полимер 2 + низкомолекулярная жидкость представляет научный и практический интерес, поскольку эти превращения определяют структуру и физико-химические свойства получаемых на их основе изделий. Особый интерес в плане практического использования в пищевой, медицинской промышленности представляют системы белок+полисахарид+вода. Свойства пищевых композиций, получаемых на базе водорастворимых полимеров, определяются химическим составом, строением макромолекул и структурой их растворов, в связи с чем каждый полимер имеет характерную, достаточно ограниченную область применения. Для расширения ассортимента изделий с различными функциональными и потребительскими свойствами необходим широкий диапазон структур, что может достигаться путем использования многокомпонентных систем.

Изучены реологические свойства системы желатина /Ж/+ альгинат натрия /А/+ вода в зависимости от соотношения Ж и А при суммарной концентрации полимеров 2-4%.

На основании проведенных реологических исследований был получен фрагмент диаграммы состояния системы Ж+А+вода для суммарной концентрации полимеров 3%.

Анализ образующихся фаз показал, что при содержании в смеси альгината натрия в количестве 10% формируются структурные образования, предел прочности которых больше, чем для каждого из индивидуальных компонентов и других соотношений полимеров. В области температур 50-70°C все изучаемые системы термообратимы и их вязкость практически не зависит от напряжения сдвига. В области температур 20-40°C и при содержании А в смеси 5-40% отмечено резкое возрастание вязкости в области напряжений сдвига 25-100 Па·с. В режиме нагрузка-разгрузка наблюдался гистерезис вязкости. Полученные реологические кривые свидетельствуют о возникновении в системе пространственно сшитых термообратимых структур.

Обсуждается возможный механизм взаимодействия полимеров в данной системе.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УСТОЙЧИВОСТИ И РАЗРУШЕНИЯ  
ЖИДКИХ СТРУЙ В РАСПЛАВАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ**

Цебренко М.В., Резанова Н.М., Данилова Г.П., Цебренко И.А.

Государственная академия легкой промышленности Украины  
252011, Украина, Киев, ул. Немировича-Данченко, 2

Выполнено обобщение экспериментальных и теоретических исследований по разрушению жидкого струй одного полимера в массе другого, образующихся при течении расплава смеси полимеров. Показано, что закономерности разрушения жидкого вязкоупругого полимерного цилиндра (волокна) отличаются от известных теоретических предсказаний для ньютоновских жидкостей.

В литературе отсутствуют сведения о явлениях образования и разрушения жидкых струй (волокон) в вязкоупругих полимерных смесях со специфическими взаимодействиями между макромолекулами компонентов на границе раздела фаз. На примере расплавов смесей сополимер этилена и винилацетата - сополиамид (СЭВА/СПА) впервые установлено, что при течении расплава смеси полимеров со специфическим взаимодействием компонентов полимер дисперской фазы может быть принудительно деформирован, в результате чего накапливаются большие эластические деформации. Микроволокна СЭВА, полученные при течении расплава смеси СЭВА/СПА, не разрушаются на капли согласно волновому механизму Рэлея - Вебера - Томотики даже при температурах, намного превышающих их температуру плавления. В таких жидкостях преодолевает процесс релаксации накопленных эластических деформаций, что препятствует разрушению. В результате время жизни (распада) СЭВА резко возрастает, а распад имеет место только при  $T > 160^{\circ}\text{C}$ , в то время как температура плавления СЭВА микроволокон равна  $80^{\circ}\text{C}$ . Механизм влияния специфических взаимодействий на процессы распада связан также с улучшением совместимости компонентов смеси, что ведет к образованию протяженного межфазного слоя и повышению межфазного напряжения.

**RHEOLOGICAL PROPERTIES CHANGES AT THE PHASE SEPARATION BOUNDARY OF POLYMER BLENDS**

Shibanov Yu. D., Radjabov T.M.  
Karpov Institute of Physical Chemistry,  
Vorontsovo Pole 10, 103064 Moscow, Russia

The rheological properties such as steady-state viscosity, storage and loss moduli has been studied across the phase separation boundary of polysulphone/poly(ethylene oxide) (PSP/PEO) blends. This blends have the phase separation boundary with lower critical solution point at concentration near 80 % PEO and intersection point of one with glass transition line.

In one-phase region the flow curves was quasi-newtonian one and the isothermal newtonian viscosity depends strongly on concentration. This dependence has minimum near critical concentration (80 % PEO) and viscosity arises very strongly when concentration approaches to the glass transition line ("concentration glass transition"). The frequency dependences of storage and loss moduli was the same as for a monodisperse homopolymer melts and homogeneous melts of two monodisperse polymers in the terminal region:  $G' \sim \omega^2$ ,  $G'' \sim \omega$ .

At phase separation boundary the flow curves become non-newtonian one. In two-phase region of phase diagram the viscosity has the supplement viscosity anomalous. It is defined by breaking of two-phase percolating structure. The temperature behavior of viscosity is different for 90 % and 60 % PEO blends.

For 90 % PEO the low shear rate viscosity arises step-like at phase separation boundary and one not depends nearly on temperature in two-phase region. The high shear rate viscosity decreases gradually when temperature increases.

For 60 % PEO viscosity increases strongly at phase separation boundary. This increasing is caused by glass solidification of matrix of two-phase blend (reentrant glass solidification) which is brought by existing of intersection point between the phase separation boundary and the glass transition line. In two-phase region the storage modulus has the non-zero low-frequency limit. This limit and the supplement viscosity anomalous was characteristic for systems with the yield point which is caused by existing of two-phase percolating structure. High-frequency value of storage modulus decreases gradually when temperature arises across the phase separation boundary. Low-frequency value decreases gradually with temperature in one-phase region and increases sharply above the phase separation boundary.

Б.А.Мельчикаев, М.П.Забугина, О.В.Васильева

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva РАН

Термотропные жидкокристаллические полизэфиры (ЖК ПЭФ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), п-оксибензойной кислоты (ОБК) и 4,4'-оксикарбоксибифенила (ОКБФ) состава ПЭТФ/ОБК=40/60 и ПЭТФ/ОБК/ОКБФ=40/45/15% мол. соответственно, полученные традиционным методом, являются композиционно неоднородными, что значительно снижает их физико-механические, следовательно, и эксплуатационные характеристики. Для повышения композиционной однородности использовали оригинальную предварительную обработку ПЭТФ и изменили порядок ввода компонентов. Комбинация двух приемов позволила получить высокомолекулярный сополизэфир с практически статистическим распределением звеньев.

Анализ реологического поведения показал существенное влияние указанных приемов синтеза на характер течения и величину вязкости ЖК ПЭФ. Изменение порядка ввода компонентов для обоих сополимеров приводит к снижению вязкости и энергии активации течения ( $E_\eta$ ) во всем диапазоне температур. Предварительная обработка ПЭТФ приводит к росту вязкости обоих сополимеров. Однако, в случае ПЭТФ/ОБК она практически не изменяет характера температурной зависимости вязкости в координатах Аррениуса и  $E_\eta$  при  $T > 220^\circ\text{C}$ . Ниже  $220^\circ\text{C}$  наблюдается снижение  $E_\eta$ , что связано со снижением содержания обогащенной ПЭТФ фракции с 28 до 8-12%. Для ПЭТФ/ОБК/ОКБФ характерно снижение  $E_\eta$  во всем рабочем интервале температур, при этом ее величина близка,  $E_\eta$  полученной при изменении порядка ввода компонентов.

Комбинирование двух приемов синтеза ПЭТФ/ОБК/ОКБФ не приводит к дальнейшему изменению величины  $E_\eta$  и характера температурной зависимости вязкости. При этом абсолютные значения вязкости занимают промежуточное положение между высокими - с предварительной обработкой ПЭТФ, и низкими - с измененным порядком ввода компонентов. В случае ПЭТФ/ОБК наблюдается резкое изменение характера температурной зависимости вязкости по сравнению с традиционным - отсутствует переход при  $220^\circ\text{C}$ ; при  $T < 250^\circ\text{C}$   $E_\eta$  близка к  $E_\eta$  с измененным порядком ввода компонентов. Выше  $250^\circ\text{C}$  в отличие от традиционного наблюдается не снижение, а значительный рост  $E_\eta$ . Значения вязкости при этом существенно выше величин, полученных для ПЭТФ/ОБК как традиционным, так и с использованием одного из приемов синтеза.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ, ВЯЗКОУПРУГИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ЖК-СОПОЛИЭФИРА, НАПОЛНЕННЫХ НИТЕВИДНЫМИ МОНОКРИСТАЛЛАМИ

В.Ф.Шумский, И.П.Гетманчук, В.Ф.Росовицкий, Ю.С.Липатов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Большие потенциальные возможности получения высокопрочных полимерных композиций открываются при использовании в качестве наполнителей усов. Усы представляют собой нитевидные монокристаллы, имеющие механическую прочность, эквивалентную прочности связи между атомами. Совершенство внутренней структуры и поверхности усов обуславливает их чрезвычайно низкую хрупкость при работе с ними по сравнению с поликристаллическими и стеклянными волокнами.

Исследованы реомеханические свойства смесей полиметилметакрилата (ПММА) и ЖК-сополизэфира (СПЭ) полиэтилентерефталата и оксибензойной кислоты (соотношение 4/6), наполненных алюминий-боратными усами  $W_{ab}$  [ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_9(\text{B}_2\text{O}_3)_2$ ], при температурах 190 и  $220^\circ\text{C}$ .

Было установлено, что специфическое волокнообразование дисперской фазы СПЭ в матрице ПММА при капиллярном течении имеет место при  $T > 215^\circ\text{C}$ . Присутствие  $W_{ab}$  в смеси ПММА/СПЭ приводит к образованию более тонких и более однородных по размеру волокон из СПЭ.

На основании проведенных исследований можно констатировать, что комбинированное использование в качестве усиливающих агентов ЖК-СПЭ и алюминий боратных усов приводит к значительному усилению ПММА (при 10%  $W_{ab}$  и 30% СПЭ прочность ПММА возрастает на 30%, а модуль упругости на 110%), при этом перерабатываемость его не ухудшается (вязкость смеси ПММА/30% СПЭ/10%  $W_{ab}$  практически не отличается от вязкости расплава ПММА при  $220^\circ\text{C}$ ). С увеличением концентрации ЖК-СПЭ в бинарной матрице (до 30%) его влияние на механические характеристики тройной смеси ПММА/СПЭ/ $W_{ab}$  становится существенным. Причиной такого заметного влияния может быть преобладающая адсорбция (поверхностная сегregation) ЖК-компоненты на поверхности усов и его дополнительное упорядочение, вероятно, вследствие дополнительного вытягивания нематической фазы в сходимой зоне течения.

Рецензент: А.В. Топчиеев

**Пропитка волокнистых наполнителей вязкопластическими полимерными системами**

С.В.Котомин\*, С.В.Антонов\*\*, Г.В.Куличихин\*\*, М.Л.Кербер\*\*

\*Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Толгчева РАН

\*\*Российский химико-технологический Университет им.Д.И.Менделеева

Пропитка волокнистых наполнителей расплавами термопластов под действием постоянного давления характеризуется как процесс неустановившегося течения с непрерывным снижением по фронту пропитки и во времени напряжения и скорости сдвига в каналах капиллярно-пористой структуры наполнителя.

Изучена пропитка нетканого углеродного материала "войлокарб" расплавами жидкокристаллического(ЖК) сополиэфира Родран и его смесей с полисульфоном. Показано, что на начальном этапе пропитки расплавом ЖК-сополиэфира и его смесями протекает с существенно большей скоростью, чем в случае высоковязкого полисульфона. В дальнейшем вследствие наличия у вязкопластической системы предела текучести пропитка замедляется вплоть до полной остановки на определенной глубине. Для возобновления процесса пропитки необходимо повышение давления или температуры.

В случае полисульфона, характер течения расплава которого близок к ньютоновской жидкости, изменение скорости пропитки во времени соответствует закону Пуазейля и остановки пропитки не происходит.

Для точного определения предела текучести для вязкопластических систем использовали метод плоскопараллельного сжатия (squeezing flow technique), особенностью которого является плавное снижение напряжения и скорости сдвига в образце между пластинами при действии постоянной нормальной нагрузки. Значения предела текучести, определенной этим методом, оказались близкими к величине, рассчитанной из максимальной глубины пропитки волокнистого материала после прекращения течения (100-4000 Па). Изучение процесса течения расплава термопласта в условиях плоскопараллельного сжатия оказалось удобным подходом для моделирования процесса пропитки волокнистых наполнителей вязкопластическими жидкостями.

**Ротационная и капиллярная вискозиметрия расплавов смесей обычных и жидкокристаллических термопластов.**

Е.П.Плотникова\*, Г.В.Куличихин\*\*, И.М.Михайлова\*\*, М.Л.Кербер\*\*

\*Институт нефтехимического синтеза Российской Академии наук

\*\*Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева

Методами ротационной (реогониометр ПИРСП-1 с рабочим узлом конус-плоскость) и капиллярной вискозиметрии (грузовой микровискозиметр МВ-2) исследовали вязкостные свойства расплавов смесей ароматического полисульфона (ПСФ) на основе дифенилолпропана и дихлордифенилсульфона и ЖК-сополиэфира Rodrun, содержащего 20% полиэтилентерефталата и 80% п-оксибензойной кислоты. Основная цель работы состояла в выяснении причин невоспроизводимости данных, получаемых для ЖК-полимеров на приборах с разными схемами деформирования.

Как для исходного ЖК-полимера, так и для смесей с его содержанием более 40%, форма кривых течения существенно различна для температур ниже и выше 290°C. По аналогии с литературными и ранее полученными на сополиэфирах ПЭТФ-ОБК данными изменение формы кривых течения связали с плавлением кристаллитов, обогащенных последовательностями ОБК.

В общем случае наблюдали невоспроизводимость данных, полученных на двух типах приборов, обусловленных двумя причинами: наличием зоны сходящегося течения на входе в капилляр и изменением морфологии потока, зависящим от величины деформации. Первая причина приводит к меньшим величинам вязкости, измеренным на капиллярном приборе. Вторая способствует изменению местоположения кривых течения смесей с содержанием ЖК-компоненты >40% во времени. Если при низких скоростях сдвига и малых деформациях вязкость системы несколько выше вязкости исходного ПСФ, то при больших скоростях и деформациях она приближается к вязкости ЖК-полимера. Более того, со временем может произойти полное совпадение участков кривых течения смесей с соответствующими участками кривой ЖК-полимера.

Анализ морфологии потока после разборки рабочего узла показал, что ЖК-компонент сгруппирован в виде концентрических цилиндров разного радиуса. В таких условиях именно он становится ответственным за вязкостных свойства смесей, хотя не исключена возможность миграции ЖК-расплава и на поверхности конуса и плоскости.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>М. Лаун (Германия)</b>	
Реометрия в режиме плоскопараллельного сжатия для определения вязкости, пристенного скольжения и предела текучести полимерных расплавов	3
<b>В. Гляйссле (Германия)</b>	
Нормальные напряжения при переходных и стационарных течениях в концентрированных суспензиях с вязкоупругой матрицей	4
<b>А. Борзачелло, М. Джирдано, Л. Николаис (Италия)</b>	
Модель пульпрузионного процесса	5
<b>М. Вагнер</b>	
Деформационно-упругие характеристики и нелинейная вязкоупругость полимерных расплавов и каучуков	7
<b>В.М. Ентов</b>	
Одномерная динамика струйных течений полимерных жидкостей	8
<b>А. Малкин (Россия)</b>	
Нелинейность в реологии	9
<b>А. Столин (Россия)</b>	
Структурная реология в технологии СВС	10
<b>Н. Урьев (Россия)</b>	
О механизме формирования негомогенности структуры в процессе сдвиговой деформации структурированных дисперсных систем	11

<b>Х.М. Абдуллаев, В.Г. Куличихин, Д.С. Шерматов</b>	
Влияние фазового состояния расплавов сополиэфиров на структуру и механические свойства полученных из них экструдатов	12

<b>Н.Н. Авдеев, Н.М. Смирнова, Д.К. Новикова</b>	
Особенности реологических и механических свойств двойных и тройных смесей полипропилена с жидкокристаллическими полиэфирами	13
<b>Ю.А. Алтухов, Г.В. Пышнограй</b>	
Нелинейные эффекты в сдвиговых потоках полимерных жидкостей	14
<b>С.В. Анисимова, Д.Н. Емельянов, Б.В. Мясников</b>	
Вязкость пленок сополимеров метакриловой кислоты, адсорбированных на разделе фаз метилметакрилат - вода	15
<b>Е.М. Антипов, С.Е. Кудрявцева, М. Стамм, Е.В. Фишер</b>	
Сравнительный анализ структуры и физико-механического поведения классического ЖК-сополиэфира Vectra A900 и сополиэфира Vectra B950	16
<b>А.Э. Аринштейн, Е.И. Васильченко, С.М. Межиковский</b>	
Теория и эксперимент температурного гистерезиса вязкости.	17
<b>М. Баррако, М.А. Адриа, Р. Торрес, А. Родригес, П. Баго, Д.М. Лопес</b>	
Изменение вязкости плазмы, артериальной и венозной крови.	18
<b>Н.В. Блейшмидт, В.Е. Древаль, Л.К. Голова, Н.В. Васильева</b>	
Реология концентрированных растворов целлюлозы в N-метил-морфолин-N-оксиде	19
<b>Е.К. Борисенкова, Г.Б. Васильев, Д.Р. Тур, С.А. Купцов</b>	
Реологические свойства полифосфазенов, их сополимеров и смесей.	20

		120	
И.П. Бородин, Т.Н. Хазанович Молекулярная теория нелинейных реологических свойств разбавленных растворов полимеров. Двухжидкостная модель	21		
Л.А. Брызгина, М.В. Цебренко Реологические свойства расплавов и структурообразование в смесях полиэтилен-поливиниловый спирт	22		
М. Вагнер (Германия) Кривые течения, полученные в помощью "Реотена" и предомость полимерных расплавов	23		
А.И. Балинов Влияние степени превращения на теплообмен реологически сложных сред	24		
С.И. Белоусов, Е. Сауттер, Ю.К. Годовский, Н.Н. Макарова, В. Пехольд Реология монослоев и самоорганизующихся дискретных полислоев полиорганосилоксанов (в кювете Лангмюра)	25		
Ю.В. Бресткин, Н.Г. Бельникович, З.Ф. Зоолшоев, И.А. Стрелина, Л.А. Нуцьга Динамика полужестких макромолекул при продольном и сдвиговом течениях полуразбавленных растворов	26		
Т. Будтова, Н. Бельникович, С. Агранова, Ю.В. Бресткин, Б. Симонеску, М. Берсая, П. Навар Реология растворов полиметилметакрилата сверхвысокой молекулярной массы	27		
С.И. Владимирова, Ю.В. Кауфман, Т.П. Кравченко, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер Реологические свойства полиолефинов, модифицированных олигомерами различного химического строения	28		
		121	
С.В. Власов, Е.А. Щербакова, В.Н. Кулезнев Формирование структуры сверхтонких пленок из расплава термодинамически несовместимых полимеров	29		
В.Б. Войт, В.В. Глуших Изменение реокинетики гелеобразования КФО в зависимости от степени старения смолы	30		
С.И. Вольфсон, В.И. Кимельблат, И.Г. Чеботарева Применение спектров релаксации давления для решения практических задач технологии переработки полимеров	32		
И.Э. Головичева, Е.М. Гельфанд, Г.В. Пышнограй Стационарное, осесимметрическое решение базового реологического определяющего соотношения	33		
Ю.А. Гамлицкий, М.В. Швачич Вязкоупругие свойства резин в сложном напряженно-деформированном состоянии	34		
Е.С. Гриненко, М.Б. Дубинский, О.Ю. Сабсай, О.А. Лапшова, И.Н. Пономарев, М.Л. Кербер Реологические свойства растворов сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненных карбонильным железом	35		
Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мужжиева Влияние скорости нагружения на адгезионную прочность соединения волокно-полиариленсульфон	36		
С.А. Гордеев, Е.А. Мушина, Ю.Я. Подольский Влияние молекулярной структуры на вязкоупругое поведение полиэтилена средней плотности	37		
Г.Ю. Даляская, А.И. Крашенинников Реология концентрированных суспензий при больших скоростях их деформирования	38		

	122		123	
М.М. Данилова, А.Л. Пешехонова, Т.В. Климанова, А.М. Голубев Исследование реологических свойств модифицированных водных растворов альгината натрия	39		Д.Н. Емельянов, И.Е. Сметанина Структурно-реологические состояния и технологический режим синтеза органического стекла	48
Г.В. Дейниченко Влияние УФ-концентрирования обезжиренного молока на структурно-механические свойства сырных сгустков	40		Л.И. Ершова, З.М. Лиховецкая, Г.Н. Курбанова Взаимосвязь некоторых гемореологических показателей с параметрами гемолиза эритроцитов	49
Г.В. Дейниченко, А.А. Дубинина, Е.Г. Найденова Исследование скрытой коагуляции яичных белков путем определения вязкости системы	41		В.Н. Измайлова, Г.П. Ямпольская, З.Д. Толовская, С.М. Левачев, В.В. Пелех, Б.Н. Тарасевич Реологические свойства межфазных адсорбционных слоев белков и поверхностно-активных полимеров на жидких границах раздела фаз	50
С.Р. Деркач, В.Н. Измайлова, К.В. Зотова Реологические свойства пенных и эмульсионных пленок желатиновых добавками додецилсульфата натрия	42		В.А. Иванов, В.Н. Коноплев, Н.В. Шакиров, В.Ю. Шевляков Исследование течения смазки в волочильном инструменте	51
С. Добковский Приведенные характеристики для полимерных жидкостей в Ненютоновской области	43		Е.И. Иванникова, Ю.А. Варфоломеев Снижение экологической опасности антисептиков для древесины	52
В.Е. Древаль Течение термотропных жидкокристаллических полимеров (ЖКП) и их смесей с термопластами через каналы и волокнистые материалы	44		Е.И. Иванникова, Ю.А. Варфоломеев, В.П. Панов, Т.В. Иванникова Формирование мицел водорастворимых азотсодержащих органических антисептиков для древесины	53
В.Е. Древаль, Э.И. Френкин, Е.В. Котова Зависимость объема от температуры и давления для термотропных ЖК-полимеров и их смесей с полипропиленом	45		Е.И. Иванникова, Ю.А. Варфоломеев, В.П. Панов Токсикологические исследования препаратов, в зависимости от их реологических свойств	54
М.Б. Дубинский Явление "Разрушения расплава" при течении полимеров в коротких каналах	46		Е.И. Иванникова, Ю.А. Варфоломеев, Е.В. Грузинов Экологические преимущества антисептиков для древесинной тары, их технико-экономический анализ	55
С.Д. Евменов, Г.Л. Евменова Влияние процесса деструкции на реологическое поведение разбавленных растворов полимеров	47		Е.И. Иванникова, Ю.А. Варфоломеев, В.П. Панов, Е.Ю. Варфоломеева Утилизация отходов антисептирования высокомолекулярными флокулянтами, их физико-химические и реологические свойства	56

	124	
В.И. Иржак, С.Е. Варюхин, Т.Ф. Иржак Релаксационные свойства физических сеток	57	
	125	
Е.В. Калугина, А.Б. Блюменфельд, А.Л. Наркон, П.А. Астахов Влияние добавок жидкокристаллических полимеров на свойства конструкционных пластмасс	58	
Л.Б. Кандырин, Л.К. Щеулова, А.К. Хомяков, С.Е. Копырина, В.Н. Кулезнев Исследование реокинетики отверждения и свойств смесей ненасыщенных полиэфирных смол "холодного" отверждения	59	
Ю.Н. Карнет, А.С. Лемак, Н.К. Балабаев, Ю.Г. Яновский Реологическое поведение линейных полимеров на основе вычислительных экспериментов методом столкновительной динамики	60	
С.В. Котомин, В.Г. Куличихин Определение предела текучести расплавов ЖК-полиэфиров методом плоскопараллельного сжатия	61	
В.В. Кулебякин, В.А. Мансуров, З.П. Шульман Структурный и температурный факторы в реологии крови	62	
В.Н. Кулезнев, В.Д. Севрук Сдвиговое и продольное деформирование расплавов смесей поликарбоната с полиэтиленом низкой плотности	63	
С.А. Купцов, Э.В. Прут, Е.М. Антипов Особенности структуры полиолефинов, подвергнутых интенсивным внешним воздействиям	64	
З.М. Лиховецкая, Г.Н. Курбанова, Л.И. Ершова, И.А. Тенцова, Н.А. Горбунова, О.П. Плюш Реологические свойства крови при гемофилии	65	
Г.А. Лущейкин, В.Е. Древаль Релаксационные и электрофизические свойства термотропных жидкокристаллических полимеров с мезогенными группами в основной цепи	66	
В.В. Маляр, В.А. Золотарев Релаксационные свойства нефтяных битумов при стекловании	67	
Е.П. Мамуня, В.Ф. Шумский Зависимость реологических свойств и электропроводности от структуры саженаполненных смесей полиэтилен-полипропилен	68	
В.Н. Матвеенко, Е.Д. Кирсанов, С.В. Ремизов Кривые течения сырой высокопарафинистой нефти и модельных концентрированных дисперсных систем с неполярной дисперсионной средой	69	
А.А. Маханек Влияние эффекта Фареуса-Линдквиста на динамический гематокрит	70	
Е.М. Морозова, Т.С. Ялич, Е.Л. Ергунова, А.С. Морозов Роль реологических свойств межфазных слоев в многокомпонентных полимерных системах	71	
В.А. Мячев, Д.Н. Емельянов Объемные диаграммы структурно-физических состояний и вязкость смесей ограниченно совместимых полиалкилметакрилатов	72	
А.П. Науменко, Е.А. Дзюра Особенности механизма ползучести эластомерных композитов, армированных дисперсным и волокнистым наполнителями	73	
Г.В. Несын, С.Г. Храмова, А.В. Илюшников, Е.А. Попов, Н.М. Полякова Изучение процесса денатурации ДНК с помощью эффекта Томса	74	

	126	
Г.В. Несын, И.В. Штин, В.М. Сметанин, В.Н. Манжай, Н.М. Полякова, Л.В. Тимошенко, Н.В. Сотникова Применение эффекта Томса для очистки нефтяного технологического оборудования	75	
	127	
О.В. Nikolaeva, Ю.В. Бресткин, С.Я. Френкель Особенности реологического поведения смесей разбавленных водных растворов метилцеллюлозы и поликарболовой кислоты	76	
П.Ф. Овчинников Математическое описание зависимости вязкости многофазной системы от времени	77	
А.П. Орленева, Б.А. Королев, В.А. Касаинин Реологические свойства концентрированных растворов полиэлектролитов	78	
О.В. Осипова, Л.С. Юданова, Н.М. Никитина Реологические нарушения у больных с атеросклерозом различной локализации и возможности их коррекции	79	
Ю.В. Панина, В.И. Кленин Сравнение реологических свойств систем поливиниловый спирт+глицерин+вода и поливиниловый спирт+ глицерин+ вода+низкомолекулярный жидкий кристалл	80	
А.Л. Пешехонова, Л.Г. Самойлова, О.А. Сдобникова, Т.А. Смуррова Изучение структурных особенностей композиций на основе дикаетата целлюлозы, пластифицированных смесями пластификаторов	81	
А.С. Подольцев, А.А. Маханек Расчет расходно-напорных характеристик в артериях с учетом реологических свойств стенок сосудов	82	
В.Г. Погребняк, А.А. Писаренко, Л.А. Погребняк Течение растворов полимеров в условиях пористой среды - механизм нелинейности фильтрации	83	
В.Г. Погребняк, А.А. Писаренко, С.Я. Френкель Релаксация развернутых в условиях сходящегося потока макромолекул	84	
Е.Ю. Полушкин Зависимость реологических свойств термотропных ароматических полиэфиров от температуры и термической предыстории	85	
О.М. Полушкина, С.Г. Куличихин Реактивное описание процесса радикальной полимеризации, инициируемой окислительно-восстановительной системой	86	
Ю.В. Придатченко, Е.Ю. Таран, В.С. Волков Реология разбавленных суспензий жестких частиц в жидких кристаллах	87	
Л.С. Прис, В.Ф. Попов Плотность топологических ограничений в полимерах с точки зрения теории высокомодульности	88	
А.Н. Прокунин О седimentации частицы вдоль наклонной плоскости в Ньютонах и степенных жидкостях	89	
Г.В. Пышнограй Последовательность реологических определяющих соотношений растворов и расплавов линейных полимеров	90	
Б.В. Радушкевич, А.М. Баран, В.М. Левин Вязкоупругие свойства полифторакрилатов, используемых в качестве отражающей оболочки полимерных оптических волокон	91	
	92	

	128	
Е.В. Ройтман, И.И. Дементьева Влияние глубокой гипотермии на реологические свойства крови при крупных хирургических вмешательствах	93	
	129	
О.Ю. Сабсай Сравнительная реология термопластов и композиций на их базе. (Применительно к процессам переработки)	95	
В.Ф Садыков, А.П. Кондратов, А.Н. Громов Анизотропия самопроизвольных деформаций полиэтилентерефталата, содержащего крейзы, при термообработке или пластификации	96	
Ю.А. Сангалов, М.А. Мусин, Н.Е. Антонова, О.Н. Сабурова, Р.А. Турьянов Реологические полимерные композиции в интегрированной системе защиты лесов	97	
О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова, С.В. Краус, А.Л. Пешехонова Реологические свойства расплавов наполненных пластифицированных диацетатцеллюлозных композиций	98	
Е.В. Славнов, О.И. Скульский, В.М. Тимофеев Метод обработки термомеханических кривых для определения характерных времен релаксации ориентированных гидроэкструдатов при циклическом тепловом нагружении	99	
О.И. Скульский, Е.В. Славнов, В.М. Тимофеев Ориентационные явления и фазовые переходы в жесткоцепных полимерах при гидроэкструзионной переработке	100	
А.М. Столин, А.В. Майзелия, Л.С. Стельмах Сдвиговое течение продуктов горения в процессе СВС-измельчения	101	
Д.Е. Таран Реология суспензий жестких частиц в жидкости с деформируемой микроструктурой	102	
	103	
А.К. Терёшин, О.В. Васильева, М.М. Черныш, А.А. Шахрай, В.Г. Куличихин Виброреометр ВР-04-прибор для исследования анизотропных расплавов полимеров	104	
Г.Н. Тимофеева, О.В. Осипова, Н.М. Никитина Особенности измерения реологических параметров крови с использованием различных приборов в медицине	105	
Г.Н. Тимофеева, А.Б. Шиповская, И.В. Федусенко Реологические свойства концентрированных растворов смесей диацетата и триацетата целлюлозы в едином растворителе - метиленхлориде с этанолом	106	
Л.М. Труфакина, Ю.П. Белоусов Структурно- механические свойства растворов и гелей полиакриламида	107	
Н.Б. Урьев, С.В. Чой Реологические свойства высококонцентрированных наполненных керамических суспензий	108	
Л.А. Файтельсон, Э.Э. Якобсон Длительность возмущений и устойчивость течений полимерных жидкостей	109	
И.В. Федусенко, Л.И. Хомутов Особенности реологического поведения системы желатина+альгинат натрия+вода	110	
М.В. Цебренко, Н.М. Резанова, Г.П. Данилова, И.А. Цебренко Реологические аспекты устойчивости и разрушения жидких струй в расплавах смесей полимеров	111	
Ю.Д. Шибанов, Т.М. Раджабов Изменение реологических свойств смесей полимеров в области границы фазового разделения	112	
	113	

Б.А. Юльчибаев, М.П. Забугина, О.В. Васильева

Реологические свойства композиционно однородных сополимеров ПЭТФ-ОБК и ПЭТФ-ОБК-ОКБФ

130



В.Ф. Шумский, И.П. Гетманчук, В.Ф. Росовицкий, Ю.С. Липатов

Реологические, вязкоупругие и механические свойства смесей полиметилметакрилата и ЖК-сополиэфира, наполненных нитевидными монокристаллами

114



С.В. Котомин, С.В. Антонов, Г.В. Куличихин, М.Л. Кербер

Пропитка волокнистых наполнителей вязкопластическими полимерными системами

115



Е.П. Плотникова, Г.В. Куличихин, И.М. Михайлова, М.Л. Кербер

Ротационная и капилярная вискозиметрия расплавов смесей обычных и жидкокристаллических термопластов

116



117



## CONTENTS

H.M. Laun

Squeezing flow rheometry to determine viscosity, wall slip and yield stresses of polymer melts

3

W. Gleissle

Transient and steady-state normal stresses in concentrated Suspensions with viscoelastic matrix

4

A. Borzacchiello, M. Giordano, L. Nicolais

A model for pultrusion process

5

M.H. Wagner

Stress-strain relations and nonlinear viscoelasticity of polymer melts and rubbers

7

V.M. Entov

One dimensional dynamics of jet flows of polymeric liquids

8

A. Malkin

Nonlinearity in rheology

9

A. Stolin

Structural rheology in the technology of self-propagating high-temperature synthesis

10

N. Uryev

On mechanism of nonhomogeneous structure formation at shear deformation of structurized disperse systems

11

H.M. Abdullaev, V.G. Kulichikhin, D.S. Shermatov

Influence of phase state of copolymers melts on structure and mechanical properties of the extrudates obtained

12

	132	
N.N. Avdeyev, N.M. Smirnova, D.K. Novikova Peculiarities of rheological and mechanical properties of the polypropylene/ LC polyesters blends	13	
Yu. A. Altukhov, G.V. Pyshnograi Nonlinear effects in polymer liquids under shear	14	
S.V. Anisimova, D.N. Emelyanov, B.V. Myasnikov Viscosity of metacrylic acid copolymers films adsorbed on the interphase methylmethacrylate-water	15	
E.M. Antipov, S.E Kudryavtseva, M. Stamm, E.V. Fisher Comparative study of structure and mechanical behaviour of traditional LC-copolyester VectraA900 and copolyesteramide Vectra B9500	16	
A.E. Arinshtein, E.I. Vasilchenko, S.M. Mezhikovsky Theory and experiment of thermal hysteresis of viscosity	17	
M. Barraco, M.A. Adria, R. Torres, A. Rodriguez, P. Bago, J.M. Lopez Viscosity disturbances of plasma and of arterial and venous blood	18	
N.V. Bleishmidt, V.E. Dreval, L.K. Golova, N.V. Vasil'eva Rheology of concentrated solutions of cellulose in N-methylmorpholine-N-oxide	19	
E.K. Borisenkova, G.B. Vasilyev, D.R. Tur, S.A. Kuptsov Rheological properties of polyphosphazenes, their copolymers and blends	20	
I.P. Borodin, T.N. Khazanovitch Molecular theory of nonlinear rheological properties of dilute polymer solutions. Two-liquid model	21	
L.A. Bryzgina, M.V. Tsebrenko Rheological properties of melts and structure formation in blends of polyethylene with polyvinyl alcohol	22	
	133	
M.H. Wagner Rheotens-mastercurves and drawability of polymer melts	23	
A.I. Balinov Influence of conversation degree on heat transfer of complex rheological media	24	
S.I. Belousov, E. Sautter, Yu.K. Godovsky, N.N. Makarova, W. Pechhold Rheology of monolayers and self-organized discrete multilayers of polyorganosiloxanes (on the Langmuir-through)	25	
Yu.V. Brestkin, N.G. Belnikevitch, Z.F. Zoolshoey, I.A. Strelina, L.A. Nudga Dynamics of semi-rigid macromolecules at extension and shear flows of semi-dilute solutions	26	
T. Budtova, N. Belnikevich, S. Agranova, Yu. Brestkin, B. Simionescu, M. Bercea Rheology of ultra-high molecular weight polymethylmethacrylate solutions	27	
S.I. Vladimirova, Yu. V. Kaufman, T.P. Kravchenko, U.Yu. Gorbunova, M.L. Kerber Rheological properties of polyolefines, modified with oligomers of various chemical structure	28	
S.V. Vlasov, E.A. Cherbakova, V.N. Kuleznev Structure formation of super-thin films from the melts of incompatible polymers	29	
V.B. Voit, V.V. Glukhikh The UFO gelation rheokinetics changes under the ageing process	30	
S.I. Volfson, V.I. Kimelblat, I.G. Chebotareva Spectra of pressure relaxation application to solving of polymer processing problems	32	

	134		
I.E. Golovicheva, E.M. Gelfand, G.V. Pyshnograi			
Stationary axisymmetrical solution of the constitutive rheological equation	33		
Yu.A. Gamlitsky, M.V. Shvachich			
Viscoelastic properties of cured rubbers under complex stress-deformation conditions	34		
E.S. Grinenko, M.B. Dubinsky, O.Yu. Sabsai, O.A. Lapshova, I.N. Ponomarev, M.I. Kerber			
Rheological properties of ultra-high molecular weight polyethylene solutions filled with carbonyl iron	35		
Yu.A. Gorbatkina, V.G. Ivanova-Muzhzhieva			
Influence of loading rate on adhesion strength of fiber-polyarylenesulphone contact	36		
S.A. Gordeyev, E.A. Mushina, Yu.Ya. Podolsky			
Influence of molecular structure on viscoelastic behaviour of middle density polyethylene	37		
G.Yu. Dalskaya, A.I. Krasheninnikov			
Rheology of concentrated suspensions at high deformation rates	38		
I.M. Danilova, A.L. Peshekhanova, T.V. Klimakova, A.M. Golubev			
Rheological properties of modified water solutions of sodium alginate	39		
G.V. Deinichenko			
Influence of UV-concentrating of fatless milk on structure-mechanical properties of cheese flocs	40		
G.V. Deinichenko, A.A. Dubinina, E.G. Naidenova			
Investigation of latent coagulation of egg albumin by means of viscosity measurements	41		
	135		
S.R. Derkatch, B.N. Izmailova, K.V. Zotova			
Rheological properties of foamed and emulsified gelatine films with sodium dodecylsulfate additives	42		
S. Dobkowski			
The master dependence for polymer fluid in the non-Newtonian range	43		
V.E. Dreval			
Flow of thermotropic liquid crystal polymers (LCP) and their blends with commodity polymers through capillaries and fibrous materials	44		
E.V. Kotova, V.E. Dreval, E.I. Frenkin			
Dependence of volume on temperature and pressure of thermotropic LC-polymers and their blends with polypropylene	45		
M.B. Dubinsky			
Phenomenon of melt fracture at flow of polymers in short dies channels	46		
S.D. Evmenov, G.L. Evmenova			
Influence of destruction process on rheological behaviour of dilute polymer solutions	47		
D.N. Emelyanov, I.E. Smetanina			
Structure-rheological states and technological regime of acrylic plastic synthesis	48		
L.I. Ershova, Z.M. Likhovetskaya, G.N. Kurbanova			
Relationships of some haemorheological properties with parameters of erythrocytes hemolysis	49		
V.N. Izmailova, G.P. Yampolskaya, Z.D. Tulovskaya, S.M. Levachev, V.V. Pelekh, B.N. Tarasevich			
Rheological properties of liquid interfacial adsorption layers in albumin and surfactant polymers	50		

V.A. Ivanov, V.N. Konoplev, N.V. Shakirov, V.Yu. Shevlyakov

Investigation of lubricant flowing in drawing instrument

E.I. Ivannikova, Yu.A. Varfolomeev, R.G. Kurbanova

Decrease of ecological danger of anticeptics for wood

E.I. Ivannikova, Yu.A. Varfolomeev, V.P. Panov, T.V. Ivannikova

Formation of micelles of water-soluble nitrogen containing  
anticeptics for wood

E.I. Ivannikova, Yu.A. Varfolomeev, V.P. Panov, E.G. Kostina

Toxicological investigation of anticeptic preparations depending of their  
rheological properties

E.I. Ivannikova, Yu.A. Varfolomeev, E.V. Gruzinov

Ecological advantage of antiseptics for wood package and their  
technico-ecological analysis

E.I. Ivannikova, Yu.A. Varfolomeev, V.P. Panov, E.Yu.Varfolomeeva

Utilization of waste materials after wood preservation by high molecular  
weight flocculants and their physical-chemical and rheological properties

V.I. Irzhak, S.E. Varyukhin, T.F. Irzhak

Relaxation properties of physical networks

E.V. Kalugina, A.B. Blumenfeld, A.L. Narkon, P.A. Astakhov

Influence of liquid crystal polymer addition on properties  
of engineering plastics

L.B. Kandyrin, L.K. Sheulova, A.K. Khomyakov, S.E. Kopuirina,  
V.N. Kuleznev

Investigation of rheokinetics of curing and properties of unsaturated polyester  
resins of "cold" curing

Yu.N. Karnet, A.S. Lemak, N.K. Balabaev, Yu.G. Yanovsky

Rheological behaviour of linear polymers on a base of computer experiments  
with the use of collision dynamics method

S.V. Kotomin, V.G. Kulichikhin

Determination of yield stress of LC-polyesters melts by  
the squeezing flow method

V.V. Kulebyakin, V.A. Mansurov, Z.P. Shulman

Structural and temperature factors in the rheology of blood

V.N. Kuleznev, V.D. Sevruk

Shear and extension deformation of polycarbonate low-density  
polyethylene blend melts

S.A. Kuptsov, E.V. Prut, E.M. Antipov

Peculiarities of structure of the polyolefines subjected with intensive  
external actions

Z.M. Likhovetskaya, G.N. Kurbanova, L.I. Ershova, I.A. Tentsova,  
N.A. Gorbunova, O.P. Plyuch

Rheological properties of blood at haemophilia

G.A. Luscheikin, V.E. Dreval

Relaxational and electrophysical properties of thermotropic main-chain  
liquid crystal polymers

V.V. Malyar, V.A. Zolotarev

Relaxation properties of oil bitumens at vitrification

E.P. Mamunya, V.F. Shumsky

Dependence of rheological properties and electric conductivity on structure  
of carbon black filled blends of polyethylene with polypropylene

V.N. Matveyenko, E.D. Kirsanov, S.V. Remizov Flow curves of highly paraffinaceous oil and model systems with non-polar medium	69	138
A.A. Makhanek Influence of Fareus-Lyndkvist effect on dynamical hematocrit	70	
E.M. Morozova, T.S. Yalich, E.L. Ergunova, A.S. Morozov Role of rheological properties of interphase layers in multicomponent polymeric systems	71	
V.A. Myachev, D.N. Emelyanov Three-dimensional diagrams of structure-physical states and viscosity of blends of partially compatible polyacrylates	72	
A.P. Naumenko, E.A. Dzyura Peculiarities of creep mechanism of elastomeric composites reinforced with disperse and fibrillar fillers	73	
G.V. Nesyn, S.G. Khramova, A.V. Ilyushnikov, E.A. Popov, N.M. Polyakova Investigation of DNA denaturation by means of the Toms effect	74	
G.V. Nesyn, I.V. Shtin, V.M. Smetanin, V.N. Manzhay, N.M. Polyakova, L.V. Timoshenko, N.V. Sotnikova Application of the Toms effect for cleaning of oil technological equipment	75	
O.V. Nikolaeva, Yu.V. Brestkin, S.Ya. Frenkel Peculiarities of rheological behaviour of mixtures of dilute water solutions of methylcellulose and polyacrylic acid	76	
P.F. Ovchinnikov Numerical description of time evolution of viscosity for multiphase system	77	
A.P. Orleneva, B.A. Korolev, V.A. Kasaikin Rheological properties of concentrated solutions of polyelectrolytes	78	139
O.V. Osipova, L.S. Yudanova, N.M. Nikitina Rheological disturbances for patients with atherosclerosis of various localization and possibility of their correction	79	
Yu.V. Panina, V.I. Klenin Comparison of rheological properties of systems: ethyl alcohol+glycerol+water and polyvinylalcohol+glycerol+water+low molecular weight liquid crystals	80	
A.L. Peshekhanova, L.G. Samoilova, O.A. Sdobnikova, T.A. Smurova Investigations of structural distinctions of compositions: diacetate cellulose modified by plasticizers mixtures	81	
A.S. Podoltsev, A.A. Makhanek Calculation of pressure-output characteristics in arteries with taking into account of rheological properties of blood vessels epithelium	82	
V.G. Pogrebnyak, A.A. Pisarenko, L.A. Pogrebnyak Flow of polymer solutions through porous medium: the mechanism of non-linear filtration	83	
V.G. Pogrebnyak, A.A. Pisarenko, C.Ya. Frenkel Relaxation of stretched in convergent flow macromolecules	84	
E.Yu. Polushkin Dependence of rheological properties of thermotropic aromatic polyesters on temperature and thermal prehistory	85	
O.M. Polushkina, S.G. Kulichikhin Rheokinetic description of the free radical polymerization under action of redox initiator system	86	

		140
Yu. V. Pridatchenko, E. Yu. Taran, V.S. Volkov Rheology of dilute suspensions of rigid particles in liquid crystals	87	
L.S. Priss, V.F. Popov Density of topological restrictions in polymers as predicted by the theory of rubber-like elasticity	88	
A.N. Prokunin Consideration of particles sedimentation in Newtonian and power-law liquids along inclined plane	90	
G.V. Pyshnogray Succession of constitutive rheological equations for solutions and melts of linear polymers	91	
B.V. Radushkevich, A.M. Baran, V.M. Levin Viscoelastic properties of polyfluoroacrylates used as reflecting cover of polymeric optical fibers	92	
E.V. Roitman, I.I. Dementyeva Influence of deep hypothermia on blood rheology at large surgery actions	93	
O.Yu. Sabsai Comparative rheology of thermoplastics and composites on their base for application to their processing	95	
V.F. Sadykov, A.P. Condratov, A.N. Gromov Anisotropy of spontaneous deformations of polyethylentereftalate containing crazes at heat treatment and plasticizing	96	
Yu.A. Sangalov, M.A. Musin, N.E. Antonova, O.N. Saburova, R.A. Turyanov Rheological polymer compositions in the complex system of forest protection	97	
		141
O.A. Sdobnikova, L.G. Samoilova, S.V. Kraus, A.L. Peshekhanova Rheological properties of melted filled plasticized cellulose diacetate compositions	98	
E.V. Slavnov, O.I. Skulsky, V.M. Timofeev Method of thermomechanical curves treatment for determination of characteristic relaxation times for the oriented hydroextrudates at cyclic thermal loading	99	
O.I. Skulsky, E.V. Slavnov, V.M. Timofeev Orientalional phenomena and phase transitions in stiff-chain polymers at hydroextrusion processing	100	
A.M. Stolin, A.V. Maizeliya, L.S. Stelmakh Shear flow of the combustion products in the self propargating high-temperature synthetic grinding	101	
D.E. Taran Rheology of suspensions of rigid particles in fluid with deformable microstructure	102	
A.K. Tereshin, O.V. Vasil'eva, M.M. Chernysh, A.A. Shakhray, V.G. Kulichikhin The new vibrorheometer VR-04 for investigation of anisotropic polymer melts	103	
G.N. Timofeeva, O.V. Osipova, N.M. Nikitina Peculiarities of the measurements of rheological parameters of blood in medical practice with the use of different apparatuses	104	
G.N. Timofeeva, A.B. Shipovskaya, I.V. Fedusenko Rheological behaviour of concentrated solutions of diacetate cellulose/triacetate cellulose blends in common solvent methylenechloride/ethyl alcohol	105	

L.M. Trufakina, Yu.P. Belousov Structure-mechanical properties of polyacrilamide solutions and gels	106		E.P. Plotnikova, G.V. Kulichikhin, I.M. Mikhailova, M.L. Kerber Rotation and capillar viscometry for melts blends of ordinary and LC-termoplasts	143
N.B. Uriev, S.W. Choi The rheological properties of highly-concentrated suspensions in the ceramic systems	108			117
L.A. Faitelson, E.E. Yakobson Effect of disturbance duration on polymer liquids flow stability	109			
I.V. Fedusenko, L.I. Khomutov Peculiarities of rheological behaviour of the system: gelatin+sodium alginate+water	111			
M.V. Tsebrenko, H.M. Rezanova, G.P. Danilova, I.A. Tsebrenko Rheological aspects on stability and destruction of liquid jets in the melts of polymer blends	112			
Yu.D. Shibanov, T.M. Radzhabov Rheological properties changes at the phase separation boundary of polymers blends	113			
B.A. Yulchibaev, M.P. Zabugina, O.V. Vasil'eva Rheological properties of liquid crystal copolymers of PET/HBA and PET/HBA/CHB with improved compositional homogeneity	114			
V.F. Shumsky, I.P. Getmanchuk, V.F. Rosovitsky, Yu.S. Lipatov Rheological, viscoelastic and mechanical properties of polymethylmethacrylate LC-copolyester blends filled with fibrillar monocrystals	115			
S.V. Kotomin, S.V. Antonov, G.V. Kulichikhin, M.L. Kerber Impregnation of fibrous materials by viscoplastic polymer systems	116			