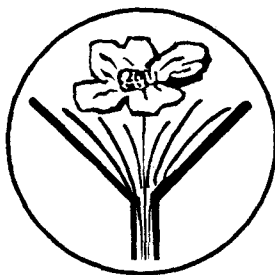


Vinogradov Society of Rheology
Russian Academy of Sciences
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis

XX SYMPOSIUM ON RHEOLOGY

COLLECTION OF ABSTRACTS



May 22-27
2000
Karacharovo, Russia

В сборнике помещены тезисы докладов 20 Симпозиума по реологии, организованного Реологическим Обществом им. Г.В.Виноградова и Институтом нефтехимического синтеза Российской Академии наук. Тематика докладов охватывает широкий круг актуальных проблем реологии полимеров, дисперсных и биомедицинских систем.

Сборник представляет интерес как для научных работников, так и для исследователей, занимающихся прикладными аспектами реологии: врачей-практиков, инженерно-технического персонала, связанного с переработкой и формованием полимерных материалов, композитов и т. д.

Ответственный редактор,
профессор

В.Г. Куличихин

Редактор-составитель,
кандидат технических наук

Л.И. Иванова

The collection of Abstracts of 20th Symposium on Rheology organized by Vinogradov Society of Rheology and Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences comprehends the extended set of actual problems of rheology of polymers, dispersed and biomedical systems.

This collection may be interesting for academical scientists, as well as for researches dealing with applied aspects of rheology: doctors of medicine and engineers involved to processing and forming of polymers, composites, etc.

Editor-in-chief,
Professor

V.G. Kulichikhin

Editor, PhD

L.I. Ivanova

Модифицированная реологическая модель Покровского-Виноградова: численный эксперимент для течений со свободной поверхностью

Ю.А.Алгухов, Г.В.Пышнограй

*Кафедра высшей математики,
АлтГТУ им. И.И.Ползунова, Барнаул, Россия*

Известен целый ряд легко реализуемых экспериментов, в которых проявляется качественное отличие течения полимерной жидкости от течения ньютоновской жидкости: полимерная жидкость поднимается по вращающемуся стержню, разбухает при выходе из трубки, принимает выпуклую форму поверхности при течении по желобу, свободная поверхность над вращающимся диском в цилиндрическом сосуде принимает выпуклую форму над центром диска и т.п. При нестационарных течениях полимеров в довольно простых условиях также наблюдаются необычные эффекты. Такие эксперименты могут быть выбраны в качестве тестовых для проверки работоспособности реологических моделей, используемых при математическом моделировании широкого класса технологических процессов переработки полимеров.

Для моделирования трехмерных течений полимерных сред в работе использовалась модифицированная реологическая модель Покровского - Виноградова, которая успешно применялась при описании как стационарных вискозиметрических течений, так и простых типов нестационарных течений:

$$\frac{d\xi_{ij}}{dt} - \nu_{ik} \xi_{kj} - \nu_{jk} \xi_{ki} = -\frac{1}{\tau} \left(\xi_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) - \frac{3\beta}{\tau_0} \left(\xi_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) * \left(\xi_{kj} - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right),$$

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \frac{3\eta_0}{\tau_0} \left(\xi_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right),$$

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + (\kappa - \beta)D}, \quad D = \frac{\tau_0}{\eta_0} (\sigma_{ii} + 3p),$$

где p - давление; t - время; σ_{ij} и $\nu_{ik} = \partial v_i / \partial x_k$ - тензор напряжений и градиентов скоростей; ξ_{ik} - тензорный внутренний параметр; η_0 и τ_0 - начальные (при $\nu_{ik} = 0$) значения сдвиговой вязкости и времени релаксации; κ и β - параметры анизотропии подвижности - параметры реологической модели.

На основе этой модели проведено численное исследование течения полимера в следующих условиях:

- 1) течение в цилиндрическом сосуде с вращающейся верхней крышкой;
- 2) течение в цилиндрическом сосуде с вращающимся дном и свободной поверхностью;
- 3) течение полимера в прямоугольном желобе;
- 4) истечение свободной струи из цилиндрического канала.

Для всех рассмотренных течений в исследованном диапазоне параметров, характеризующих полимерную систему и режимы течения, полученные результаты не противоречат известным экспериментальным данным и качественно соответствовали экспериментально наблюдаемым особенностям поведения полимерных систем. Разработанные при численном моделировании алгоритмы далее могут быть использованы далее как для проверки адекватности иных реологических моделей полимерных сред, так и в дальнейшей работе по уточнению реологической модели поведения полимерных систем, применимой в технологических условиях получения и переработки полимеров.

Работа поддержана грантом РФФИ 99-15-96014.

Ж.Ю. Алябьева, С.М. Сороколетов, П.Х. Джанашия
**ВЛИЯНИЕ КУРСОВОГО ПРИЕМА РАЛОФЕКТА - 200 НА
 МИКРОЦИРКУЛЯЦИЮ И СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ
 БОЛЬНЫХ САХАРНЫМ ДИАБЕТОМ**

Российский Государственный медицинский университет

В литературе в последнее время встречаются работы о связи реологических свойств крови (РСК) и микроциркуляции (МЦ) с функциональной активностью различных органов, в том числе с функциональной активностью сетчатки. Ралофект-200 (пентоксифиллин), является классическим дезагрегантом и «золотым стандартом», с которым сравнивают действие других дезагрегантов. Группе из 20 больных сахарным диабетом 2 типа (СД 2) имеющих препролиферативную стадию диабетической ретинопатии исследовали РСК (на ротационном агрегометре-вискозиметре системы Захарченко в модификации Джанашия), провели осмотр глазного дна, исследовали остроту зрения, светочувствительность сетчатки. Для оценки функции сетчатки и эффективности лечения у больных с диабетической ретинопатией проводили статическую компьютерную периметрию. Использовали периметр «Humphrey field analyser», модель 610Б, содержащем 2 дисковогода 5 1/4', встроенный монохромный монитор, матричный принтер. Применяли пороговый тест 30—2. Исследовали липидный спектр крови и гликемический профиль.

После двухнедельного применения ралофекта -200 в суточной дозе 800 мг динамика на уровень гликемии или липидный спектр крови – нет. Отмечена выраженная положительная динамика в показателях РСК. Уровень Ht до терапии и после - не изменился, отмечалось снижение предела текучести (с 0.064 ± 0.01 до 0.054 ± 0.012), снизилась кажущаяся вязкость (с 23.38 ± 2.12 до 19.87 ± 2.1), снизилась кессоновская вязкость (с 6.31 ± 0.51 до 5.18 ± 0.49), отмечалось значительное снижение коэффициента агрегации эритроцитов (с 0.95 ± 0.05 до 0.76 ± 0.04) и снижение гидродинамической прочности эритроцитарных агрегатов (с 92.62 ± 3.5 до 86.3 ± 2.1).

У 12 человек отмечена положительная динамика в показателях характеризующих функцию сетчатки – повышение светочувствительности, центральной светочувствительности и улучшение флюктуации. У некоторых больных на фоне выраженной положительной динамики в одном глазу – не отмечалось практически никакой динамики в другом. Отмечена незначительная положительная тенденция повышения остроты зрения.

Т. о., отмечена положительная связь между улучшением РСК на фоне приема дезагреганта ралофект -200 и улучшением функциональных свойств сетчатки (в цифровом выражении).

Р-V-T Характеристики и структура смесей полиэтилентерефталата с ЖК-сополиэфиром

Аль-Итави Х. И. *, Френкин Э. И. **, Котова Е. В. **, Бондаренко Г. Н. **, Шклярчук Б. Ф. **,
Кулезнев В. Н. *, Купцов С. М. **

* Московская государственная академия тонкой химической технологии
им М. В. Ломоносова. 117571 Москва, проспект Вернадского 86

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

Переработка полимеров в большинстве случаев происходит при высоких давлениях (Р) и температурах (Т). Существует достаточно много работ по зависимости объема (V) от давления и температуры. Однако Р-V-T характеристики смесей полимеров остаются слабо изученными. Настоящая работа посвящена изучению зависимости $V=f(P,T)$ полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и его смесей с жидкокристаллическим сополиэфиром (ЖКП) на основе оксисбензойной кислоты и ПЭТФ в широком интервале концентрации. Исследования проводили при температурах до 350 °С, отвечающих стеклообразному, кристаллическому и расплавленному состояниям ПЭТФ и давлениях до 150 МПа.

Установлено, что добавление к ПЭТФ до 75% ЖКП почти не меняет $T_{пл}$ термопласта при первом цикле нагрев-охлаждение, но приводит к сильному снижению температуры кристаллизации. С ростом давления $T_{пл}$ и $T_{кр}$ ПЭТФ линейно возрастают из-за уменьшения свободного объема. По тем же причинам, снижается и термическое расширение смеси, особенно в области плавления и выше $T_{пл}$ ПЭТФ. Найдено, что добавление ЖКП к ПЭТФ приводит к снижению коэффициента термического расширения (α) ПЭТФ, особенно в области предплавления и существования его расплавов. Такое поведение обусловлено более низкими значениями α ЖКП по сравнению с α ПЭТФ.

Исследование смеси ПЭТФ/ЖКП методами ИКС, интерференционной микроскопии и ДСК показали, что нагрев до $T_{пл}$ ПЭТФ сопровождается его химическим взаимодействием с ЖКП на границе раздела фаз, а также частичным (до 10%) растворением ЖКП в ПЭТФ. В результате взаимодействия снижается содержание кристаллической фазы ПЭТФ. Именно эти факторы определяют, по-видимому, дополнительное снижение $T_{кр}$ ПЭТФ в присутствии ЖКП.

Polymer Melts Flow and Interfacial Interaction at Impregnation

S.V. Antonov, M.L. Kerber
Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow

S.V. Kotomin and V.G. Kulichikhin
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Moscow
e-mail svk@ips.ac.ru

Impregnation (or infiltration) of fibrous materials by polymer melts in applied rheology is often considered as a flow through a system of inert microchannels. Low flow rate in this process determines a low shear rate on the walls of fibrous microchannels, but highly developed surface of such channels provides strong interaction with macromolecules causing additional deviation from Newtonian behavior.

Our studies proved that interfacial interaction between polymer melts and surface of microchannels is of great importance in impregnation of most fibrous fillers, particularly for aramide and carbon fibres.

Orientalional phenomena are also connected with the nature of the fibre material and the most pronounced for melts of liquid crystalline copolyesters and their blends with commodity thermoplastics.

The sensitive indication of above mentioned interaction is apparent activation energy of flow (or infiltration), which happened to be a specific characteristic of impregnation for each pair polymer melt - fiber and considerably differs from that for a flow of the same melt in macrochannels, i.e. in capillary viscometer.

Correlation between surface energy of the fiber, wettability and apparent activation energy of infiltration for some pairs thermoplastics- fibres at impregnation is established.

SMALL-SCALE STRUCTURE OF RIGID POLYMERIC CHAIN AND SUPRAMOLECULAR FORMATIONS IN POLYMERIC SYSTEMS

Arkadii E. Arinstein

*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS,
Kosygina 4, 117977 Moscow, Russia;
Moscow State University of Technology "STANKIN",
Vadkovskii per. 3, 103055 Moscow, Russia*

It's shown that in rigid-chain polymeric systems there can be nontrivial local supra-molecular formations, the structure and properties of which can under certain conditions influence essentially upon the macroscopic properties of all system as a whole.

In concentrated rigid-chain polymeric systems (melts) the existence of anisotropic fragments of a chains (Kuhn segments) reduces to the appearance of orientational-ordered regions consisting of Kuhn segments of various chains. The scale of these locally-ordered regions is determined by length of a Kuhn segment and by length of chains. It turned out, that in these formations the orientations of Kuhn segments of various chains fluctuate and these fluctuations accumulate with increasing of the distance from singled-out Kuhn segment.

This effect is completely similar to the persistent mechanism of a rigid polymeric chain flexibility when the orientations correlation of units which are on the some distance from each other with accumulation of fluctuations of orientations of the neighbor chain units is completely lost (persistent length). It is possible also to introduce for these locally-orientated regions a distinctive scale on which the anisotropy is conserved while on the larger scales the orientations correlation of Kuhn segments of various chains vanishes. Thus, though there are in a system locally anisotropic regions, the orientation of a average direction of a local anisotropy varies smoothly from a point to a point of a system (there is no boundary between two neighbor locally oriented regions) and the system as a whole is isotropic.

If the distinctive linear size (length of correlation) of locally-anisotropic regions does not exceed the length of Kuhn segment of a polymeric chain, their presence will not have an effect on the macroscopic properties of a polymeric melt. Otherwise (when the correlation length of a local anisotropy exceeds the length of Kuhn segment of a polymeric chain) the presence of these anisotropic formations should have an effect on the macroscopic properties of a polymeric melt. As a result, one can observe, for example, well known effect of crystalline liquid (mesomorphic) ordering of a polymeric system.

МЕЛКОМАСШТАБНАЯ СТРУКТУРА ЖЕСТКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

А.Э. Аринштейн

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
117977 Москва, ул. Косыгина 4;
Московский государственный технологический университет "СТАНКТИ",
103055 Москва, Вадковский пер. 3а*

Показано, что в жесткоцепных полимерных системах могут возникать нетривиальные локальные надмолекулярные структуры, строение и свойства которых при определенных условиях могут существенным образом влиять на макроскопические свойства всей системы в целом.

В концентрированных жесткоцепных полимерных системах – расплавах наличие анизотропных участков цепи приводит к возникновению ориентационно-упорядоченных областей, состоящих из сегментов Куна различных цепей. Масштаб таких локально упорядоченных областей определяется длиной сегмента Куна и длиной цепей. Оказалось, что ориентация сегментов Куна различных цепей в таких образованиях флуктуирует и, по мере удаления от какого-либо выделенного сегмента Куна, эти флуктуации накапливаются.

Этот эффект совершенно аналогичен персистентному механизму гибкости в жесткой полимерной цепочке, когда, с накоплением флуктуаций ориентаций соседних звеньев цепи, полностью теряется корреляция в ориентациях звеньев, удаленных вдоль цепи на некоторое расстояние (персистентная длина). Для локально ориентированных областей также можно ввести характерный масштаб, на котором анизотропия сохраняется, а на больших масштабах корреляция в ориентациях сегментов Куна различных цепей пропадает. Таким образом, хотя в системе имеются локально анизотропные области, ориентация среднего направления локальной анизотропии плавно меняется от точки к точке системы (граница между двумя соседними локально ориентированными областями отсутствует), и в целом система оказывается изотропной.

Если характерный линейный размер (длина корреляции) локальных анизотропных областей не превышает длину сегмента Куна полимерной цепи, то их наличие не будет сказываться на макроскопических свойствах полимерного расплава. В противном случае (когда длина корреляции локальной анизотропии превышает длину сегмента Куна полимерной цепи) наличие таких анизотропных образований должно сказаться на макроскопических свойствах полимерного расплава, например, может приводить к хорошо известному эффекту жидкокристаллической упорядоченности полимерной системы.

Exact solution to the problem of pressure-driven Fabc-Jeffreys flow in a slit

S.N.Aristov and O.I.Skul'skiy

Institute of Continuous Media Mechanics, 1 Korolyov Street, 614013 Perm, Russia

The objective of this work are twofold: to find analytical solutions to the equation of motion for the 6-constant generalized Jeffreys model in terms of one-dimensional flow approximation; to select from the available set of solutions physically valid versions using the results of stability theory for viscoelastic flows.

The integration of the momentum conservation equations yields expressions for velocity profiles, flow curves, effective viscosity, the first and second derivatives of normal stresses. The velocity profiles and flow curves have been obtained in a parametric form, in which velocity gradient is taken as a parameter. The analysis has shown that in a certain range of the model parameters the solution is multivalued, the velocity profiles have tangential discontinuities and the flow curve shows hysteresis.

Баев В.М.

Государственная медицинская академия (г.Пермь, Россия)

Целью исследования был анализ состояния реологии у практически здоровых людей разного возраста в зависимости от индивидуальных особенностей организма.

Методы. Исследование одномоментное, аналитическое, по типу "случай-контроль".

Метод подбора участников - добровольцы.

Критерии включения в исследование - практически здоровые люди в возрасте старше 17 лет. Критерии исключения из исследования - любое острое заболевание.

Методы лабораторной диагностики. Венозную кровь брали утром натощак. Вязкость цельной крови (ВЦК), вязкость плазмы (ВП) и сыворотки (ВС) определяли ротационным вискозиметром АКР-2 (НИИФХМ МЗ РФ, Москва) при скоростях сдвига 200, 100, 50, 20 сек⁻¹.

Метод сбора социальной информации. Специально разработанная анкета с вопросами, к которым прилагается набор возможных вариантов ответов.

Статистические методы. Однофакторный дисперсионный анализ. Критерий Стьюдента. Множественный метод сравнения - критерий Стьюдента с поправкой Бонферрони. Коэффициент линейной корреляции Пирсона и Спирмена.

Основные результаты. В исследование было включено 515 мужчин и 520 женщин в возрасте от 17 до 94 лет.

Описаны региональные особенности реологических свойств крови, сопутствующие течению некоторых распространенных заболеваний, связанных с поражением сосудов. Дан анализ региональных особенностей взаимосвязи активных действий образа жизни и реологических свойств крови (характер питания, прием алкоголя, курение, физическая тренировка тела). Проанализированы взаимоотношения между реологическими свойствами крови и характером трудовой деятельности человека. Впервые дана оценка реологических свойств крови у людей с распространенными хроническими инфекциями и признаками поражения кожи, ее придатков и слизистых. Впервые проведен анализ реологических свойств крови у лиц, имевших в течение жизни хирургическое вмешательство под общим наркозом, у лиц со злокачественными заболеваниями в семейном анамнезе. Отмечена взаимосвязь между состоянием гемореологии и некоторыми признаками, изменяющими качество жизни (частота острых респираторных заболеваний, частая общая заболеваемость, беспокоящее хроническое заболевание).

Таким образом, выявлена связь показателей гемореологии с основными параметрами индивидуальности человека в популяции здоровых людей в различные возрастные периоды. Полученные данные могут быть использованы для профилактики заболеваний, в основе которых лежат повреждающие факторы образа жизни.

CHARACTERISING THE VISCOELASTIC FLOW REGIMES OF POLYMER MELTS IN EXTENSION: A COMPARISON BETWEEN METHODS

V. C. Barroso and J. M. Maia
Department of Polymer Engineering

University of Minho
4800 Guimarães, PORTUGAL

Tel: +351-53-510245

Fax: +351-53-510249

e-mail: vbarroso@eng.uminho.pt, jmaia@eng.uminho.pt

Polymers are viscoelastic materials and, therefore, it is of crucial importance to know their behaviour in extensional flows in order to optimise and model correctly the thermal-mechanical history that the materials undergo in industrial processes. When characterising the viscoelastic behaviour of polymer melts in extension, monitoring the stress growth coefficient, in constant extension rate experiments, is usually the preferred method. A second possible method, but not often used due to the difficulties associated with data acquisition at very high rates of extension over a very short period of time, is that of stress relaxation after a step-extension experiment. The present work tries to overcome (or, at least, minimise) this shortcoming and study the degree of complementarity between the two methods, for several polymer melts. The apparatus used in this work is of the well-known Meissner type and consists of a modification made to a TA Instruments Weissenberg Rheogoniometer. Due to the very fast response time of the built-in software, it is possible to perform different types of experiments in extensional uniaxial flow, namely the study of the stress growth response under a constant strain rate and stress relaxation after a step-extension experiment. Several thermoplastic materials (polyisobutylene and different blends of blow-moulding grade polyethylenes) were studied, a non-linear strain measure (that makes use of the Finger strain tensor) being used to describe the stress relaxation response and the results compared with those obtained from the most usual method. A comparison between stress relaxation experiments both in shear and in extension is also made and a possible correlation between both is studied to try to establish a link with the deviation from linear viscoelastic behaviour.

Оценка кинетики структурообразования суспензий методом измерения реологических и электрических характеристик

Бару Р.Л., Соболев А.А., Урьев Н.Б.

Институт физической химии Российской академии наук
117915, Москва, Ленинский просп., 31

Разработана методология изучения кинетики структурообразования и деструктурирования дисперсий токопроводящих частиц в диэлектрической среде в условиях воздействия сдвига и вибрации, основанная на одновременном измерении реологических и электрических (сопротивление и емкость) характеристик суспензий. Измерения электрических характеристик проводили в режиме низковольтного (2 В) сигнала переменного тока (100 – 10000 Гц). Это позволило в отличие от известных измерений сигналом постоянного тока нивелировать различного рода поляризационные эффекты на электродах.

Эффективность этой методологии проиллюстрирована на примере исследования кинетики разрушения структуры при вибрации и сдвиге суспензии окисленной сажи (содержание кислорода 19,7%) в вазелиновом масле и восстановления ее структуры после отключения внешнего механического воздействия. Разрушение структуры суспензии при вибрации и сдвиге сопровождается увеличением ее электросопротивления соответственно на 3 и 2 порядка величины. Приведены результаты измерения кинетики восстановления исходных значений электросопротивления после отключения вибрации и сдвига. Установлено, что сдвиговая деформация после воздействия вибрации значительно ускоряет восстановление исходных значений электросопротивления и емкости в суспензии. Это явление обосновано изменением ориентации жестких агрегатов разрушенной при вибрации структуры под воздействием сдвиговой деформации.

В специальной серии опытов установлено, что низковольтный измерительный сигнал переменного тока не влияет на реологические характеристики суспензии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 00-15-97327 и № 00-03-32282.

О ВЛИЯНИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ДО И ПОСЛЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШИННЫХ РЕЗИН

Басс Ю.П., Гамлицкий Ю.А., Сахаров М.Э., Власко А.В.

ГУП НИИШП, Москва

В соответствии с требованиями отечественных и зарубежных стандартов при проведении физико-механических испытаний необходимо только что изготовленные резиновые смеси (после обработки на вальцах или каландре) выдерживать перед их вулканизацией не менее двух часов, а после вулканизации перед испытаниями – не менее шестнадцати часов. Эти требования не позволяют проводить оперативный контроль качества сырья и материалов в рамках шинного или резинотехнического производства, что является существенной помехой при частых рецептурных переходах или смене номенклатуры выпускаемой продукции. Кроме указанной практической стороны вопроса, существует научный аспект, связанный с выявлением причин введения таких временных ограничений и последствий при их изменении в сторону сокращения.

Проведен большой объем механических испытаний резиновых и резинорезиновых систем, широко используемых в шинной промышленности, с целью изучения свойств при сокращении промежутков времени между изготовлением резиновых смесей и их вулканизацией и между вулканизацией и испытаниями. Статистически достоверно показано, что уменьшение указанных промежутков до 3 – 5 минут, т.е. выполнение операций вулканизации и испытаний практически без пауз не приводит к заметному изменению значений измеряемых показателей. Это показано для условных напряжений при одноосном растяжении от 3% до разрыва, разрывного удлинения, показателя раздира, твердости по Шору, малоциклового усталостного утомления. Для выявления предполагаемых причин установления временных ограничений провели испытания резиновых смесей с ускорителями вулканизации, которые использовались в те годы, когда вводились стандарты. Отличие этих ускорителей в том, что резиновые смеси имели короткий индукционный период при вулканизации, что могло привести к замедлению процесса релаксации и, как следствие, к существенной анизотропии свойств вулканизированной пластины. Однако, несмотря на двукратное уменьшение индукционного периода, коэффициент анизотропии остался без изменений. Несмотря на то, что причины установления в стандартах временных ограничений не были выявлены, практически показано, что можно сокращать указанные временные промежутки без изменения норм контроля при проведении испытаний.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ГЕТЕРОСОПОЛИАМИДОВ В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

*В.Н. Белоненко, **О.В. Сидоров, *Ю.Э. Беляев, **С.В. Сидоров
*ВНИИГАЗ, **МГТУ им. А.Н. Косыгина

В настоящее время большое внимание уделяется процессам получения высокопрочных волокон из растворов, так как температура плавления некоторых волокнообразующих полимеров выше их температуры разложения. Наибольший интерес представляет высокоскоростное формование. В этом случае нужно либо повышать концентрацию полимера в растворе, либо увеличивать скорость подачи прядильного раствора через фильеру. Большое значение при этом играют реологические свойства раствора, которые определяются как концентрацией, так и образованием структур в нем. С целью изучения процесса возможного формования при использовании гидроэкструзии с противодавлением (ГЭПД) исследовалось поведение растворов гетероциклических сополиамидов, во-первых, на наличие фазовых и мезоморфных переходов при повышенных давлениях, а, во-вторых, реологические свойства при ГЭПД. Первая часть исследований была выполнена с использованием системы Микро-PVT, разработанная во ВНИИГАЗе [1], вторая часть – на оптической ячейке PVT с ручным нагружением и компьютерным съемом информации в МГТУ.

1. Для изотропного 2% раствора поли-*n*-бензамида (ПБА) в диметилацетамиде (ДММА) с LiCl при повышении давления до 12 кбар при комнатной температуре наблюдали, как считают авторы [2], переход в мезоморфное состояние в районе 3,2 кбар, которое в течение суток сохранялось и после снятия давления. Мы исследовали чистый ДММА и ДММА/LiCl и установили, что в чистом ДММА имеется фазовый переход при 3 кбар (рис. 1), который сдвигается с добавлением LiCl к 4 кбар с уменьшением скачка (рис.2). Здесь верхняя кривая – нагружение, нижняя – разгрузка, а гистерезис объясняется реологией и кинетикой процесса фазовых переходов.

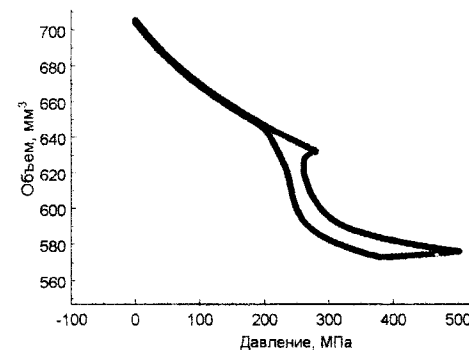
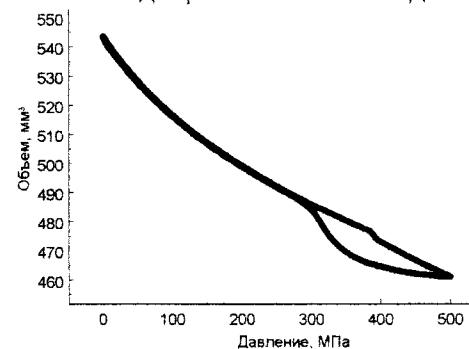


Рис. 1 Диаграмма сжатия чистого ДММА



Измерение PVT зависимостей проводилось в изотермических условиях при температуре 30 °С, начальный объем образца был равен 0,6 см³, диапазон давлений 0,1÷500 МПа.

Рис. 2. Диаграмма сжатия ДММА/LiCl

Точность измерения температуры составляет $\pm 0,05^\circ\text{C}$, максимальная относительная погрешность измерения объема и давления в использовавшемся в экспериментах диапазоне изменения этих параметров составляет 0,2 %. При повышении скорости изменения давления происходит уменьшение и сглаживание

скачка объема при фазовом переходе. Аналогичным образом исследовались растворы с концентрацией 1.12 и 4.38 % сополиамида на основе поли-*n*-фенилтерефталамида и полиамидбензимидазола (СПА) в ДММА/LiCl. При добавлении в этот растворитель СПА происходит сдвиг фазового перехода с увеличением концентрации в сторону больших давлений и уменьшение скачка перехода, что наглядно представлено на рис. 3.

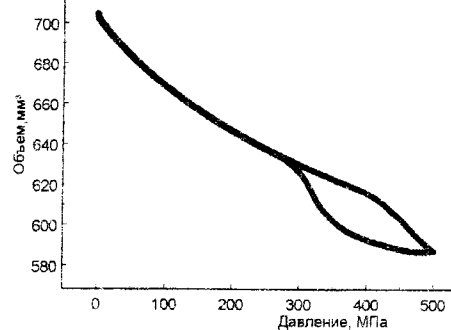


Рис. 3. Диаграмма сжатия 1,12 % раствора СПА в ДММА/LiCl

Это, по-видимому, связано с образованием кристаллосольватов, которые нарушают дальний порядок в системе ДММА/LiCl при фазовом переходе [3]. Повышение скорости нагружения также приводило к распыливанию и сглаживанию фазового перехода. Таким образом, повышение концентрации СПА и увеличение скорости нагружения приводит к сдвигу и рас-

пыливанию фазового перехода.

2. Мы исследовали реологические свойства растворов СПА с различными концентрациями 1.12, 2.07, 3.047 и 4.38 % при давлении 100, 200, 300 и 400, 450 МПа в специальной ячейке. Эта ячейка внутри разделялась неподвижной металлической перегородкой с цилиндрическим отверстием 0,5 мм и длиной 2 мм. В каждом из отделений был свой датчик давления. По светорассеянию и поглощению было подтверждено наличие фазовых переходов в соответствующих точках диаграммы сжатия. По снятым диаграммам сжатия в каждом отделении можно было судить о гидростатичности при разных давлениях. Было установлено, что вблизи и за точкой фазового перехода вязкость сильно возрастает, и кривые давление-время для двух отделений ячейки значительно разнятся по времени. Кроме того, растворы вдали от фазовых переходов также приблизительно описываются уравнением Тейта.

Для количественной оценки использовали другой режим нагружения. Сначала давление в ячейке доводили до одного из вышеприведенных уровней, а затем в отделении с поршнем быстро повышали давление на 50 атм. По изменению давления в каждом из отделений можно было определять протекание раствора через отверстие. В результате экспериментов было установлено, что с повышением давления время установления равновесия возрастает. Однако какой-либо простой зависимости обнаружено не было. Это связано с тем, что объемы протекающей через отверстие жидкости изменялись с изменением давления. Зависимость же времени установления равновесия в зависимости от первоначальной концентрации в растворе можно аппроксимировать степенной функцией. Вязкость растворов можно аппроксимировать экспоненциальной функцией удельного объема.

Литература:

1. В.Н. Белоненко, Е.К. Бюнау, В.Г. Николашев и др. // ПТЭ, 1998, №2, с. 166
2. М.М. Иовлева, С.И. Бандурян и др. // Высокомолек. соед, 1989, Т.31Б, №4, с. 243
3. Н.А. Иванова, М.М. Иовлева, С.И. Бандурян и др. // Высокомолек. соед, 1985, Т.27Б, №4, с. 298

Выражаем благодарность Щетинину А.М. и Журавлевой А.И. из ВНИИПВ за предоставленные растворы.

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

S.I.BELOUSOV, D.I. KOROSCHKIN, Y.K.GODOVSKY.

Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul. Vorontzovo Pole 10, Moscow 103064, Russia, tel. (095)9174330(119), fax. (095)9742450, belousov@cc.nifhi.ac.ru

Some novel linear and cycloliner 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 π/a -isotherms. Each step correspond to the formation of new discrete self-organized monolayer lying on the preceding layer. For more than ten samples a linear dependence of the pressure jump value of steps versus isotropization temperature has been found. The effects of chemical structure, side substituents, molecular mass, temperature, various rate regimes of film deformation, and chain flexibility on the pattern of surface pressure isotherms was studied. 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. Methods of canal and torsion pendulum surface viscosimetry were 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 π/a -isotherms. The model suggested was confirmed by these data.

Work supported by INTAS Foundation (grant Call97-0485), RFFI (grant 98-03-33376).

REGULARITIES OF THE MATRIX-FIBRILLAR MORPHOLOGY FORMATION UNDER THE POISEUILLE FLOW CONDITIONS IN A TWO-COMPONENT POLYMER MELT

S.I. Belousov, D. I. Korochnik, and Yu. K. Godovsky

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow 103064 Russia
Tel. (095) 917-4330(1-19), fax. (095) 974-2450, E-mail: korochnik@cc.nifhi.ac.ru

The design of a multicomponent polymer systems is one of the most effective tools used to obtain materials with desired properties. By jointly using various mixing procedures and the physicochemical modification methods, it is possible to create materials which combine the properties of initial components or even surpass them in their mechanical characteristics. In particular, manufacturing of the fibers from emulsion melt of two-polymer blends is a method of modification of synthetic fibers that is being developed worldwide. Fundamental investigations of the processes involved in all technological stages of the fiber formation from polymer blends are necessary for scientific substantiation of the design of such materials and for the prediction of their properties.

The flow of a polymer melt or solution through a cylindrical hole is the main stage of fiber formation. If the fiber is formed from a polymer blend, different phase structures may be obtained. The factors which may influence their type are as follows: viscoelasticity of the components, interphase surface tension, sizes of dispersed phase particles, concentration of the components, flow type, thermodynamic compatibility of the components, and shear rate. Several types of phase morphology may be obtained, including ordinary dispersions, microemulsions in dispersed phase particles, matrix structures with two continuous phases, ring-shaped layered dispersed phases, and matrix-fibrillar structures.

In this report process of transformation from the drop morphology to the fibrillar morphology in the flow through a cylindrical channel was studied. The model which allows controlled modification of the morphology of fibers obtained from the blend on the basis of properties of blend components was proposed. The presence of a boundary on the K - W_e plot (where K is ratio of viscosities of the matrix and drop, and W_e is the Weber number: $K = \eta_{dr}/\eta_m$, $W_e = \sigma/(\eta_m \dot{\gamma} r)$; here σ is the static interphase tension, η_{dr} and η_m are the effective viscosities of drop and matrix, $\dot{\gamma}$ is shear rate, and r is the particle size) between the regions of existence of these morphologies was theoretical predicted and experimentally confirmed using the results for three polycarbonate/polypropylene blends compositions. This dependence has the form of a curve with hyperbolic character and asymptotes with respect to K and W_e values. On the basis of these experimental results, it was concluded that the proposed model of transformation from drop morphology to fibrillar morphology may be used for the prediction of structures.

Work supported by Russian foundation for basic research (grant 98-03-33376)

MOLECULAR DYNAMICS SIMILATIONS OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SIMPLE FLUIDS IN STRONG ADSORPTION FIELDS

A.A. Berlin¹, N.N. Sinelnikov¹, M.A. Mazo¹, N.K. Balabaev², Yu.K. Tovbin³

¹Institute of Chemical Physics RAS, Kosygin str. 4, Moscow 117977, Russia

²Institute of Mathematical Problems of Biology RAS, Pushchino, 142292, Russia

³Karpov Institute of Physical Chemistry, Vorontsovo Pole Str. 10, Moscow, 103064 Russia

An adsorption field affects on molecular properties of fluid system near solid surfaces and/or in porous bodies. Some properties one component fluid in pores have been already studied. In the given work, structural, mechanical and thermodynamical properties of two-component fluid mixture in slit-like pore have been simulated by NVT and NPT molecular dynamics. Interaction between the fluid particles is governed by hard sphere or Lennard-Jones potentials. A relative difference in particles size of fluid components is varied from 0 to 0.3. Pore walls are presented as two crystalline layers of Lennard-Jones particles, which are in thermal equilibrium with the fluid mixture. The walls temperature is controlled using collisional dynamics. The Berendsen algorithm is used too to simulate the NPT ensemble. The spacing between split pore walls is varied from 4 to 10 diameters of particles. Periodic boundary conditions are employed in the directions transverse to the walls.

Changes of mixture structure and aggregate states (fluid - melting) have been considered. Simultaneous arising of self-diffusion and turning to zero of shear modulus and yield limit identifies transition from solid to liquid state. Structure of a solid mixture depending on the pore size and the ratio between of the sizes of fluid particles and pore walls has been analyzed. Mechanical characteristics of solids (such as bulk and shear modules, yield point, dilatation under shear) have been calculated.

The study was sponsored by the Russian Foundation of Fundamental Research (project number 99-03-33386)

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE PHYSICO-CHEMICAL FACTORS UPON THE CREEP OF THE BIOPOLYMERS OF THE EYE SCLERA

A.I.Bessonov*, E.D.Shchukin**, V.N.Ismailova**, N.I.Larionova**, M.M.Krasnov***,
A.N.Gurov***, and G.N.Afanas'eva*.

* Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,

Leninskii pr. 31, Moscow, 117915, Russia

** Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, 119899, Russia

*** State Research Institute of Eye Diseases, Russian Academy of Medical Sciences,

ul. Rossolivo 11, Moscow, 111902, Russia

The irreversible stretchig (creep) of the eye sclera, which causes a high degree of myopia, has been experimentally studied. Observations of the development of strains in the sclera under a constant loading allow to determine the typical components of these processes corresponding to known rheological models. These are: the initial reversible part, involving elastic deformations (fast elasticity) followed by a decelerated viscoelastic aftereffect (slow elasticity, which is also a reversible process), viscoelastic, plastic, or elastoplastic flows (irreversible processes) and, finally, the rupture. Both drastic acceleration and considerable deceleration of creep are observed in the presence of certain enzymes. The creep of different connective tissues, which is caused by static and cyclic mechanical stresses (gravity force, intraeye blood pressure, etc.), may reveal itself by many age-related and pathological changes in the human organism. Authors hope that investigations in this field and the discovery of appropriate inhibitors may help to replace surgery (eye, cosmetic, etc.) by preventive therapy.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТО- РОВ НА ПОЛЗУЧЕСТЬ БИОПОЛИМЕРОВ СКЛЕРЫ ГЛАЗА

А.И.Бессонов*, Е.Д.Щукин**, В.Н.Измайлова**, Н.И.Ларионова**.

М.М.Краснов***, А.Н.Гуров***, Г.Н.Афанасьева*.

* Институт физической химии РАН, 117915, Москва, Ленинский пр., 31.

** Московский государственный университет, 119899, Москва, Воробьевы горы.

*** НИИ глазных болезней РАМН, 111902, Москва, ул. Россолимо, 11.

Экспериментально изучено необратимое растяжение (ползучесть) склеры глаза, являющееся причиной высокой близорукости. Наблюдения процессов развития деформаций в склере под действием постоянной нагрузки позволяют различить типичные составляющие этих процессов, отвечающие известным реологическим моделям. Это - начальная обратимая часть - упругие деформации (быстрая эластика), затем - замедленное вязкоупругое последствие (медленная эластика, также обратимая), упруго-вязкое, пластическое или упругопластическое течение (необратимая часть), - вплоть до разрыва. Как резкое ускорение, так и значительное замедление ползучести отмечено в присутствии определённых ферментов. Ползучесть различных соединительных тканей, вызываемая статическими и циклическими механическими напряжениями (сила тяжести, внутриглазное давление и др.), может проявляться во многих возрастных и патологических изменениях в организме человека. Авторы выражают надежду, что исследования в этой области и отыскание соответствующих ингибиторов смогут заменить хирургию (глазную, косметическую и пр.) профилактической терапией.

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ТЕОРИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ: АНАЛИЗ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

В.Л. Боднева*, И.П. Бородин**

* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

** Костромской государственный технологический университет, Кострома, Россия

Недавно был предложен новый подход к проблеме гидродинамических взаимодействий в разбавленных растворах гибкоцепных полимеров, основанный на пространственном крупномасштабном описании динамики макромолекул [1,2]. Подход содержит замкнутую систему кинетических уравнений: 1. Уравнение Смолуховского для функции распределения коллективных переменных - координат центров инерции субцепей (КЦИС), на которые разбивается макромолекула. В этом уравнении, в отличие от диффузионного уравнения для модели шариков, конвективный член содержит возмущенное полимером поле скоростей растворителя, а коэффициент диффузии - скаляр, в пределе сильного разбавления не зависящий от КЦИС. 2. Уравнение для поля скоростей растворителя, содержащее силу, действующую на растворитель со стороны полимера. 3. Выражение для этой силы, зависящей от степени отклонения функции распределения КЦИС от равновесной.

Здесь предлагается приближенный метод для вычисления полимерного вклада в реологические свойства разбавленного раствора, в котором исходная система кинетических уравнений сводится к уравнениям гидродинамики разбавленного многокомпонентного раствора в общем растворителе. Для иллюстрации метода вычислены коэффициент поступательного трения f макромолекулы, ха-

рактеристическая вязкость $[\eta]$ раствора, тензор инерции полимерного клубка в сдвиговом потоке в линейном приближении по скорости сдвига. Теоретические результаты сопоставлены с экспериментальными данными для θ -растворов в области молекулярных масс $\sim 10^5 - 10^6$. Сравнение показывает, что с помощью теоретических соотношений можно получить правильные результаты для $[\eta]$ из экспериментальных данных для f и обратно. Обсуждаются пути усовершенствования метода в связи с более полным учетом пространственных корреляций в макромолекуле.

1. Borodin I.P., Khazanovich T.N.// Abstract Proc. IUPAC. 3rd Int. Symp. Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. S.-P. 1999. P. O-005. Macromolecules Symp., submitted.

2. Бородин И.П., Хазанович Т.Н.// этот сборник.

NEW MODEL FOR SLOW DYNAMICS OF FLEXIBLE POLYMERS IN FLOWING SOLUTIONS.

I.P. Borodin and T.N. Khazanovich*

Kostroma State Technological University, Kostroma, 156005, Russia.

*Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, 117977, Russia.

Slow (large-scale) motions of macromolecules are responsible for the rheological properties of polymer solutions. The existing molecular theories of such slow motions of flexible polymers are based on the bead-spring model [1,2]. These theories are very complicated, since they have to take into account such long-range interactions as the hydrodynamic and excluded volume interactions.

Here we propose an approach based on division of polymer chains into N subchains consisting of $M \gg 1$ monomers each as usual and on spatial averaging over lengths that are large compared to the subchain gyration radius and small compared to macromolecular size. Such spatial coarse-graining allows us to dispense with the bead concept. Our model assumptions are mainly formulated using the language of slow and fast variables, i.e. using the language of the irreversible thermodynamics.

It is assumed that the diffusion coefficient of the oligomer chain of M monomers in the solution of the same mass concentration in the same solvent as our polymer solution scales as

$$D = D_0/M.$$

This equation permits to consider the subchain center of mass positions $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$ as slow variables. The other slow variable is the solvent velocity field. The kinetic equations of the model for extremely diluted solutions are derived under these assumptions and few others which are introduced for simplicity of presentation. The first of these equations is the diffusion equation for the probability distribution in the $3 \times N$ configurational space of $\mathbf{X}_N = \{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N\}$.

$$\frac{\partial W(t, \mathbf{X}_N)}{\partial t} + \sum_{m=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_m} [\mathbf{v}(\mathbf{x}_m, t) W(t, \mathbf{X}_N)] = D \sum_{m=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_m} \cdot \mathbf{W}_0 \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_m} \frac{W(t, \mathbf{X}_N)}{W_0(\mathbf{X}_N)} \quad (1)$$

where $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ is the velocity of solvent flow at the point $\mathbf{x}$ and $W_0(\mathbf{X}_N)$ is the equilibrium distribution. Eq. (1) have to be completed by the equation for solvent velocity of the Navier-Stokes type

$$\rho_s (\partial \mathbf{v} / \partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) = - \nabla p_s + \eta \Delta \mathbf{v} + \mathbf{F}_{sp}, \quad \text{div} \mathbf{v} = 0 \quad (2)$$

where ρ_s , p_s and η are the density, pressure and viscosity of the solvent supposed to be incompressible and the $\mathbf{F}_{sp}$ is the force acting on the solvent by the polymer:

$$\mathbf{F}_{sp}(t, \mathbf{x}) = \int d\mathbf{X}_N W(\mathbf{X}_N, t) \sum_{m=1}^N \delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x}) \mathbf{F}_m \quad (3)$$

where

$\mathbf{F}_m(\mathbf{X}, t) = -k_B T \partial / \partial \mathbf{x}_m \ln [W(t, \mathbf{X}_N) / W(\mathbf{X}_N)]$ is the 'nonhydrodynamic force' [1] acting on the m -th subchain (k_B and T being the Boltzmann constant and the temperature).

The main difference between kinetic equations of the bead-spring model and those presented here is in eq. (3). In the case of point beads the former one gives [1] instead of eq. (3)

$$\mathbf{F}_{sp}(t, \mathbf{x}) = \sum_{m=1}^N \delta(\mathbf{x}_m - \mathbf{x}) \mathbf{F}_m. \quad (4)$$

To evaluate the rheological properties one must calculate the stress tensor of polymer solution. It follows from the model assumptions that polymer contribution into stress tensor component has the form:

$$\sigma_{\alpha\beta} = n_p \int d\mathbf{X}_N W(t, \mathbf{X}_N) \sum_{m=1}^N \frac{\partial A}{\partial \mathbf{x}_{m\alpha}} \mathbf{x}_{m\beta}$$

where n_p is the number of macromolecules in unit volume and the "entropic" potential

$$A(\mathbf{X}_N) = -k_B T \ln W_0(\mathbf{X}_N). \quad (5)$$

In fact, eq. (5) has the same form as the known Kramers expression [2] for the bead-spring model.

The problem now is comparison with experiment. In the approach proposed all the information about structure and interactions in macromolecule is contained in the equilibrium distribution $W_0(\mathbf{X}_N)$.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research under grant N^o 99-03-33462.

References

1. M. Doi, S.F. Edwards, *Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon, Oxford 1986
2. R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Vol. 2. *Kinetic Theory*, 2nd Edn, J. Wiley & Sons, New York et al. 1987.

Новая модель медленной динамики гибких полимеров в текущих растворах.

И.П. Бородин, Т.Н. Хазанович*

Костромской государственной технологической университет, Кострома,
156005.

Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва. 117977.

Медленные (крупномасштабные) движения в макромолекулах определяют собой реологические свойства полимерных растворов. Существующие молекулярные теории таких медленных движений в гибкоцепных полимерах основаны на модели бусин-пружин. Эти теории очень сложны, так как необходимо учитывать дальние взаимодействия, как гидродинамические, так и потенциальные.

Здесь мы предлагаем подход, основанный на обычном разделении полимерных цепей на N субцепей, состоящих из $M \gg 1$ мономеров каждая, и пространственном усреднении на длинах, больших по сравнению с размерами субцепей, и малых по сравнению с размерами макромолекулы. Такое пространственное огрубление позволяет обойтись без введения бусин. Наши модельные предположения формулируются на языке медленных и быстрых переменных, т.е. на языке необратимой термодинамики.

Предполагается, что коэффициенты диффузии олигомерных цепей из M мономеров в растворе той же концентрации и в том же растворителе, как и рассматриваемый раствор, убывают с увеличением M по закону

$$D = D_0/M.$$

Это соотношение позволяет считать координаты центров масс субцепей $x_1, \dots, x_N$ медленными переменными. Другой медленной переменной будет считаться скорость течения растворителя. При этих предположениях и некоторых других, вводимых для простоты, выведены кинетические уравнения предложенной модели для случая предельно разбавленного раствора. Первое из этих уравнений - это диффузионное уравнение в $3N$ - мерном пространстве конфигураций $X_N = \{x_1, \dots, x_N\}$.

$$\frac{\partial W(t, X_N)}{\partial t} + \sum_{m=1}^N \frac{\partial}{\partial x_m} [v(x_m, t) W(t, X_N)] = D \sum_{m=1}^N \frac{\partial}{\partial x_m} \cdot W_0 \frac{\partial}{\partial x_m} \frac{W(t, X_N)}{W_0(X_N)} \quad (1)$$

где $v(x, t)$ - скорость течения растворителя в точке x и $W_0(X_N)$ - равновесное распределение. Уравнение (1) должно быть дополнено уравнением для скорости течения типа Навье-Стокса

$$\rho_s (\partial v / \partial t + v \cdot \nabla v) = - \nabla p_s + \eta \Delta v + F_{sp}, \quad \text{div} v = 0 \quad (2)$$

где ρ_s , p_s и η - плотность, давление и вязкость растворителя, предполагаемого несжимаемым и F_{sp} - сила действия полимера на растворитель:

$$F_{sp}(t, x) = \int dX_N W(X_N, t) \sum_{m=1}^N \delta(x_m - x) F_m, \quad (3)$$

где

$F_m(X, t) = -k_B T \partial / \partial x_m \ln [W(t, X_N) / W(X_N)]$ - "негидродинамическая сила", действующая на m -ую субцепь (k_B и T - постоянная Больцмана и температура).

Основное различие между кинетическими уравнениями модели бусин-пружин и предлагаемой здесь заключается в уравнении (3). Для точечных бусин первая приводит к

$$F_{sp}(t, x) = \sum_{m=1}^N \delta(x_m - x) F_m. \quad (4)$$

Проблема теперь заключается в сравнении с экспериментом. Нужно иметь в виду, что в предлагаемом подходе вся информация о строении макромолекул и взаимодействиях в них содержится в равновесном распределении $W_0(X_N)$.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по гранту N° 99-03-33462.

Non-linear rheology of polymer blends

M. Bousmina

Chemical Engineering Department, CERSiM
Laval University, G1K 7P4, Quebec, Canada
e-mail: Bousmina@gch.ulaval.ca

While the main features of linear rheology of emulsions are now quite well understood (increase in elasticity and long time process at low frequencies, non-linear rheology (high deformation flow) still an open complex problem that involves transient regimes with non-obvious relationships between flow and structure. Even for a mixture of two purely Newtonian fluids, it is very difficult to predict the final morphology (particle size distribution and state of dispersion) in connection with the magnitude of deformations and stresses involved during flow. This difficulty arises even under well-controlled flows such as simple steady shear. During flow, the particles elongate, rupture and coalesce generating a time dependent complex pattern.

For about 60 years until just recently (Doi and Otha 1991) and although its practical concern, our insight into this close coupling between flow and structure (the flow affects the morphology and the morphology evolution affects the flow) was still very limited since the earlier work of Taylor (1932, 1934) about flow-drop deformation relationship in dilute emulsions. Taylor treated the problem in its simplest form by analyzing the deformation and drop stability under simple shear of a single Newtonian drop dispersed in a Newtonian homogeneous medium.

Different efforts have been subsequently deployed to extend Taylor analysis to different types of flow and to concentrated emulsions where under hydrodynamic and steric stresses; the particles coalesce and break-up in a very complex fashion. Taylor's theory was restricted to first-order deformation (slightly deformed droplets) and was then extended by several authors to account for large amplitude of deformations either for dilute emulsions or for moderately concentrated emulsions.

Highly concentrated emulsions were generally treated by some kinetic theories making a balance, in a similar fashion to the chemical reaction equations, between the rate of break-up and the rate of coalescence. The problem in this way is very complicated and one has to deal with the film drainage between particles, which is very difficult to handle even for two neighboring drops.

Our insight into the coupling between the flow and the structure has gained a step forward since the Doi-Otha theory (1991). Instead of considering various colliding drops with different interfaces, Doi-Otha made a jump in the physics of concentrated emulsions and considered mixtures made of two components with a complex interface well distributed in the bulk. Conceptually, the interface can be considered as a third phase characterized by its total surface area and by its orientation in the flow field. The problem seen in this way does not require a given length scale for the structure.

STRUCTURAL CHANGES IN ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMETHYLMETHACRYLATE SOLUTIONS IN THE SHEAR AND ELONGATIONAL FIELDS

T. Budtova, N. Bel'nikovich, Z. Zoolshoev

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

The flow of very high molecular weight polymer solutions seems to demonstrate peculiar trends, as it was reported in some recent publications [1,2]. The reason of the "strange behaviour" was not clear: is it induced by flow instabilities in such ultra high molecular weight solutions or is it a consequence of the intrinsic properties of such a polymer under flow? In our work we tried to answer this question. We studied the flow of ultra high molecular weight polymethylmethacrylate ($M = (1.4 - 1.9) \times 10^7$) (PMMA) solutions in shear and longitudinal fields and compared with the flow of polystyrene (PS) of a similar molecular weight.

At very low polymer concentrations ($<0.05\%$) the flow in the shear field is Newtonian for both polymers. The increase of the polymer concentration leads to the chain entanglements and the appearance of a non-linear regime on the flow curve. The increase of the shear rate for semi-dilute PS solutions is accompanied by the decrease of viscosity, which is typical for many linear polymers. For semi-dilute PMMA solutions the viscosity first also shows a shear thinning effect but then at a shear rate of about 10^2 s^{-1} the viscosity increases. A similar "unexpected" behaviour was observed for the flow of semi-dilute PMMA solutions in the elongation field: first the viscosity increases in the same way as for PS solutions and then the viscosity decreases. After performing elongation experiments the relative viscosity of PMMA solution decreases.

The reason of the observed phenomena is the intermolecular interactions of polymer chains leading to the formation of associates in PMMA solutions at rest and their break during flow. The formation of hydrogen-bonded associates in PMMA solutions has been reported in literature [3]. We showed that the shear flow of PMMA semi-dilute solutions at 80 °C is classical but after decreasing temperature up to 25 °C the flow curve has a minimum again. The

influence of shear and elongation fields on PMMA solutions is different: while shear field does not completely destroy them (they recover at rest), the longitudinal field leads to the destruction of associates. The viscosity of polystyrene polystyrene solutions did not change after elongation experiments and it showed the same trends at elevated temperatures as at room temperatures. Thus it is not the flow instabilities which induce a "strange behaviour" during flow of ultra high molecular weight polymer solutions but specific properties of PMMA macromolecules.

Authors are grateful to the Russian Foundation of Basic Research, grants N 99-03-33321 and 98-03-33250 for the financial support of this work.

1. M.Bercea, P.Navard, "Shear rheology of semidilute poly(methyl methacrylate) solutions", *Macromolecules*, **26**, 7095 (1993)
2. C.Ioan, M.Bercea, J-L.Vernet, B.Simionescu, "Flow properties of ultrahigh-molecular-weight poly(methyl methacrylate) in semidilute solutions", *Polym.-Plast.Technol.Eng.*, **38(2)**, 255 (1999)
3. N.G.Belnikevich, L.Mrkvichkova, O.Quadrat, "Stereo complexes in solutions of syndio- and isotactic poly(methyl methacrylate) mixtures: 1. Aggregation time and character of aggregated particles in different solvents", *Polymer*, **24**, 713 (1983).

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF POLYMERS AND POLYMER BLENDS ALONG A TWIN SCREW EXTRUDER

J. A. Covas¹, A. V. Machado¹, M. van Duin²

¹Department of Polymer Engineering, University of Minho, 4800 Guimarães, Portugal

²DSM Research, P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, The Netherlands

Introduction

Chemical modification and blending of existing polymers are attractive methods of developing new materials for specific applications with an improved properties/cost balance. Modified polymers and polymer blends are commonly prepared by mechanical mixing of their components in the molten state. The performance of the materials produced is determined, amongst others, by the final chemical structure and morphology generated. Rheology has been used not only to monitor the degree of conversion in the case of reactive systems [1], but also to establish the relationship between morphology and flow conditions [2,3]. Apparently, the analysis of the preparation stage of the new materials, which could provide further insight into the relevant physico-chemical phenomena, remains to be carried out. This is probably associated with the practical difficulty in collecting reliable samples. This work aims at understanding the evolution of the rheological behaviour during modification of polyolefins and blending of PA-6/EPM and PA-6/EPM/EPM-g-MA along an extruder.

Experimental

Various polyolefins (PP, EPM and PP) were modified with different concentrations of peroxide and blends of PA-6/EPM/EPM-g-MA (with varying MA contents) were prepared in a Leistritz modular corotating twin screw extruder, using uniform screw geometry (with three kneading zones) and operating conditions. In both cases, samples were taken along the extruder by means of a special sampling device [4] and quenched in liquid nitrogen. The operation took less than five seconds. A frequency sweep from 4×10^{-3} to 40 Hz was performed for each sample in a TA Instruments Weissenberg rheometer, with parallel-plate geometry at 200 or 230 °C.

Results and Discussion

PE is relatively stable when processed by itself under the processing conditions selected. However, when 0.1 phr peroxide was added both the viscosity and the storage modulus increase significantly upon melting as a result of branching/crosslinking. Figure 1 shows the evolution of dynamic viscosity of PP along the extruder when it is processed without and with 0.1 phr peroxide. In the absence of peroxide the viscosity decreased along the screw, i.e., some degradation occurred under these processing conditions. However, this decrease is much more important particularly in the melting zone when 0.1 phr DBHP is added.

Figure 2 shows the dynamic viscosity curves along the screw length and at the extrudate of the 80/20, w/w blend of PA-6 and EPM, respectively. A decrease in viscosity along the extruder was observed, which could be attributed either to changes in the dispersed phase particle size or particle size distribution, or to flow induced orientation [2,3,5].

In the case of a reactive PA-6/EPM-g-MA blend (Figure 3), differences between the curves are clear at lower frequency range. The decrease in viscosity between locations A and B is accompanied by changes in morphology [6]. Further downstream, both the chemical conversion and the morphology are practically constant. When PA-6 homopolymer was processed and characterized under identical conditions a significant decrease in viscosity along the extruder is observed. Therefore, matrix degradation seems to account for the blend viscosity decrease along the extruder.

Conclusions:

Significant differences in viscosity were observed depending on the structure of the polyolefin being tested. In the presence of peroxide branching/crosslinking and/or degradation occur along the extruder. The linear viscoelastic behaviour of non-reactive and reactive blends along the extruder is related to changes in morphology and/or formation of the in-situ compatibilizer. Matrix degradation explains the relatively low viscosity levels of the blends, when compared with those of the original materials.

References:

- [1] – R. J. M. Borggreve and R. J. Gaymans, *Polymer*, **30**, 63 (1989).
- [2] – M. Bousmina and R. Muller, *Rheol. Acta*, **35**, 369 (1996).

- [3] - S. Kitade, A. Ichikawa, N. Imura, Y. Takahashi and I. Noda, *J. Rheol.*, **5**, 1039 (1997).
 [4] - A. V. Machado, J. A. Covas, and M. van Duin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 135 (1999).
 [5] - L. Nielsen, *Polymer Rheology*, Marcel Dekker, New York, 1977.
 [6] - A. V. Machado, J. A. Covas, and M. van Duin, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1311 (1999).

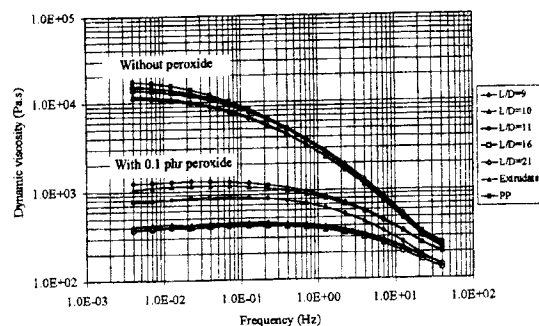


Figure 1 – Viscosity curves of PP without and with 0.1 phr peroxide collected from various locations along the screw and from the extrudate.

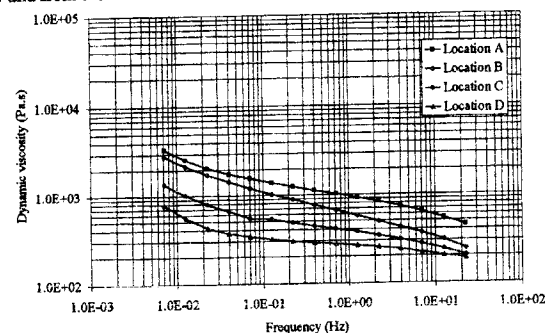


Figure 2 – Viscosity curves of PA-6/EPM (80/20 w/w) blend samples collected from various locations along the screw and from the extrudate.

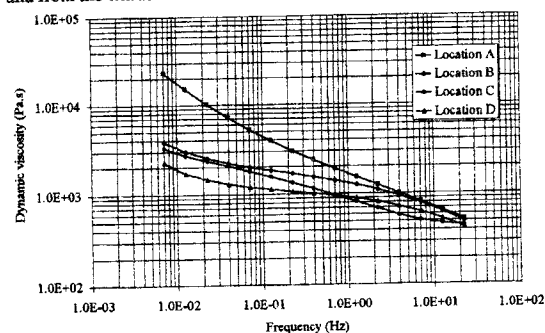


Figure 3 – Viscosity curves of PA-6/EPM/EPM-g-MA (80/0/20 w/w/w) blend samples collected from various locations along the screw and from the extrudate.

П.Х. Джанашия, С.М. Сороколетов, Н.М. Алимурзаева
ДИНАМИКА ПАРАМЕТРОВ ГЕМОРЕОЛОГИИ ПРИ КУРСОВОМ ПРИМЕНЕНИИ ПИЩЕВОЙ ДОБАВКИ АЛЛИКОР
 Российский Государственный медицинский университет

Обследовано 56 больных ИБС с сопутствующим сахарным диабетом (СД) 2 типа и 20 практически здоровых лиц. Из 56 больных ИБС стенокардия I ФК была у 5 мужчин и 4 женщин, II ФК соответственно у 29 и 18, постинфарктный кардиосклероз у 26, нарушения сердечного ритма у 14 пациентов. Длительность СД до 1 года была у 11, от 1 до 5 лет у 13, от 5 до 10 лет у 10, свыше 10 лет у 21.

Из обследованных было 34 мужчины (60.7 %) и 22 женщины (39.3 %) в возрасте от 53 до 73 лет (средний возраст 65.9 ± 4.22 лет).

До начала исследования, через 1 месяц (12 чел.), через 3 мес. (56 чел.) и через 6 месяцев (20 чел.) на ротационном агреометре-вискозиметре (модификация П.Х. Джанашия) исследовались показатели гемореологии: η_t , вязкость цельной плазмы, кессоновская вязкость (КСВ), коэффициент агрегации эритроцитов (АЭ), время образования крупных и мелких агрегатов, гидродинамическая прочность АЭ, деформируемость эритроцитов (ДЭ), а так же проводилась биомикроскопия бульбарной конъюнктивы.

В таблице представлена динамика параметров РСК на фоне курсового применения алликора в суточной дозе 600 мг (по 300 мг утром и вечером). Исходно у больных было увеличение КСВ на фоне высоких показателей предела текучести, повышение АЭ,

повышение гидродинамической прочности АЭ. На фоне месячного курса алликора нет статистически значимых изменений РСК.

Далее отмечено постепенное снижение уровня Нt в крови в течение первых 3-х месяцев с $0,47 \pm 0,02$ до $0,43 \pm 0,03$ ед. После 6 месяцев приема алликора, отмечались не достоверности снижение уровня Нt до $0,42 \pm 0,02$ ед.

Благоприятные тенденции на показатели гидродинамической прочности Эр. агрегатов отмечены через 3 месяца приема. До начала исследования параметр составлял в среднем $49,28 \pm 5,1$, а через 3 месяца был равен $41,25 \pm 5,4$ и через 6 месяцев составлял $38,68 \pm 5,8$.

Выявлено исходное повышение уровня АЭ ($121 \pm 8,1$). Через 3 месяца лечения у всех больных отмечалось постепенное снижение АЭ до $105 \pm 6,4$, и через 6 месяцев лечения АЭ снизилась $98 \pm 5,6$ - минимальная достоверность ($p < 0,05$).

Установлено, что ДЭ является наиболее характерным нарушением РСК. Выявлено значительное исходное снижение ДЭ в сыворотке крови больных ИБС с сопутствующим СД ($6,57 \pm 0,32$). Через 3 месяца приема алликора, показатель ДЭ достиг уровня $7,54 \pm 0,41$, а через 6 месяцев приема алликора он увеличился до $8,03 \pm 0,49$.

При изучении динамики изменения показателей уровня ДЭ у больных можно отметить, что указанное лечение в течение 6 месяцев сопровождается достоверным повышением ДЭ ($p < 0,05$).

Выводы: Месячный курс приема алликора не приводит к значимым изменениям РСК. К концу 3 месяца приема алликора, по большинству исследуемых параметров, получены только благоприятные тенденции. Отмечено снижение Нt, АЭ, и гидродинамической прочности Эр. агрегатов, а также увеличение ДЭ. Достигли статистической значимости только снижение АЭ (повышение образования как мелких, так и крупных агрегатов), а повышение ДЭ стало достоверно только к концу 6 месяца лечения. Существенное улучшение РСК отмечено к концу 6 месяца приема алликора (ДЭ, АЭ, гидродинамическая прочность Эр. агрегатов). Прием алликора не изменяет достоверно уровень Нt.

Изменение параметров РСК на фоне приёма алликора.

№ п/п	Реологические параметры	Контроль (здоровые)	До Исследов.	После 3-х мес.	После 6-ти мес.
1.	Гематокрит	0,42	$0,47 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,02$
2.	Агрегация эритроцитов	$89 \pm 6,8$	$121 \pm 8,1$	$105 \pm 6,4$	$98 \pm 5,6$
3.	Время образ. мелких агрегатов	$7,12 \pm 0,53$	$7,12 \pm 0,46$	$6,99 \pm 0,51$	$7,34 \pm 0,45$
4.	Время образ. крупн. агрегат.	$59,4 \pm 5,5$	$47,57 \pm 5,4$	$38,58 \pm 6,1$	$51,68 \pm 4,6$
5.	Деформир. эритроцитов	$8,5 \pm 0,61$	$6,57 \pm 0,32$	$7,54 \pm 0,41$	$8,03 \pm 0,49$
6.	Гидродин. Прочность агрег.	$36,28 \pm 6,1$	$49,28 \pm 5,1$	$41,25 \pm 5,4$	$38,68 \pm 5,8$

П.Х. Джанашия, С.М. Сороколетов, И.Ю. Гуртовенко
**ЗНАЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
 КРОВИ ПРИ САХАРНОМ ДИАБЕТЕ**

Российский Государственный медицинский университет

Актуальность сахарного диабета (СД) бесспорна и определяется высокой медико-биологической и социальной значимостью заболевания. Несмотря на существенные успехи диабетологии, патофизиологии и фармакологии привели к увеличению продолжительности жизни больных СД и трансформации клинической картины, с увеличением количества осложнений (прежде всего сосудистых и тромботических).

Общепризнанно, что компенсация СД по углеводному обмену (УО) является базовым принципом терапии заболевания и лежит в основе диетотерапии, инсулинотерапии и применения пероральных сахароснижающих препаратов. Декомпенсация СД и дисметаболический синдром неизбежно приведут к поражению макро- и микроциркуляторного русла и ухудшению РСК.

Доказано, при компенсации СД по УО может идти прогрессирование заболевания и развитие его осложнений.

Поднимается вопрос о поиске путей и методов вторичной профилактики СД, прежде всего профилактики развития сосудистых и тромботических осложнений. Одним из механизмов развития диабетических ангиопатий является нарушение РСК, реализующееся в сосудистую патологию через ухудшение микроциркуляции и развивающиеся метаболические нарушения.

За период 1994-1999 годов, на базе клиники и кафедры терапии ФУВ РГМУ обследовано 420 больных. Работа выполнена в 3 взаимосвязанных этапа, но имеющих самостоятельное значение.

Цель исследования :

исследование значимости РСК в прогрессировании течения СД и совершенствование методов коррекции РСК у больных СД.

Анализ собственных данных свидетельствует, что РСК являются ранним, динамичным и чувствительным параметром изменений метаболического и функционального характера (на ранних стадиях) или органического (на более поздних). Наличие гипергликемии, а так же осложнений в виде макро- и микроангиопатии и повышение свертывающего потенциала крови – типично для СД. Путем проведения многофакторного анализа показано, что СД является независимым фактором риска нарушения РСК. Изменения РСК при СД могут носить различный характер. При декомпенсации заболевания РСК нарушаются в 100 % случаев. Тяжесть изменений РСК коррелирует с тяжестью заболевания и наличием ряда осложнений (макро- и мик-

роангиопатий, недостаточностью кровообращения, артериальной гипертензией) и не коррелирует с возрастом больных. Создана шкала, названная нами “Нежис”, позволяющая по клинико-лабораторным показателям, в отсутствие оборудования для изучения РСК, установить больных с гипервязкостным синдромом требующих направленной коррекции РСК.

Установлено, что стабилизация в стационаре СД по углеводному обмену, в большинстве случаев, не приводит к самопроизвольной стабилизации РСК. Этот факт уже требует проведения специальных мер направленной коррекции РСК.

Уточнены наиболее значимые параметры РСК, изменяемые при СД.

На 2 этапе исследования изучено влияние на РСК и уточнены показания к проведению коррекции РСК различными методами лечения (различные варианты сахароснижающей терапии, плазмаферез, подсадка островковых клеток поджелудочной железы, применение капсул АЭС ЖКТ) и лекарственными средствами (мевакор, доканол, ралофект-200, танакан, фосфолип, эвион, энергостим). Доказана связь нарушенных свойств РСК с функциональной активности сетчатки (улучшение светочувствительности, определяемой по методу компьютерной периметрии, на фоне применения пентоксифиллина) и остротой зрения (улучшалась на фоне 6 месячного приема алликора, вместе с улучшением микроциркуляции).

На 3 этапе исследования проведен проспективный клинико-лабораторный анализ 2 групп больных с СД 2 типа – получавших и не получавших терапию корригирующую нарушенные РСК на протяжении 2 лет. Получены данные о появлении в группе больных СД длительно получавших реологически направленную терапию меньшего процента сосудистых осложнений (достоверно чаще прогрессировала диабетическая ретинопатия).

Т.е., изменения РСК, будучи сами величиной физической, при длительном или резком изменении, сами приводят к появлению органических (структурных) изменений.

Сделан вывод о связи РСК, измененных при СД, с отдаленным прогнозом заболевания – появлением ангиопатий и заключение о необходимости целенаправленного исследования и коррекции РСК при СД, как одном из способов вторичной профилактики СД.

Предложен вариант поэтапной схемы обследования РСК при СД, с учетом различных патогенетических механизмов нарушения РСК при СД, его осложнений и сопутствующих заболеваний.

П.Х. Джанашия, С.М. Сороколетов, И.Ю. Гуртовенко
**ВАРИАНТ СХЕМЫ ОБСЛЕДОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ
 СВОЙСТВ КРОВИ (РСК) ПРИ САХАРНОМ ДИАБЕТЕ (СД)**

Российский Государственный медицинский университет

Широкий спектр гемореологических сдвигов при СД в макро- и микроциркуляторном русле, большое количество предложенных тестов для их оценки, а так же отсутствие у практических врачей четких представлений о наиболее значимых параметрах РСК, диктует необходимость создания единой схемы обследования больных СД с позиции детального исследования РСК.

Предложенный нами поэтапный комплекс инструментальных и клинико-лабораторных исследований позволяет установить наличие и степень компенсации РСК, предположить их ведущий механизм, оценить риск развития ближайших (функциональных и тромботических) или отдаленных (органических, прежде всего - сосудистых) осложнений ухудшения РСК при СД.

Только поэтапная комплексная схема обследования позволяет индивидуально и патогенетически обоснованно подойти к коррекции нарушенных изменений РСК при СД.

1 ЭТАП (МИНИМАЛЬНЫЙ, ОБЯЗАТЕЛЬНЫЙ)

ОБЩИЙ АНАЛИЗ КРОВИ (В ТОМ ЧИСЛЕ РАЗМЕРЫ ЭРИТРОЦИТОВ) + ГЕМАТОКРИТ + ВЯЗКОСТЬ ПЛАЗМЫ И ВЯЗКОСТЬ ЦЕЛЬНОЙ КРОВИ, АГРЕГАЦИЯ И ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ ЭРИТРОЦИТОВ.

ПРИ ПОВЫШЕНИИ ВЯЗКОСТИ ПЛАЗМЫ – ИССЛЕДОВАНИЕ УРОВНЯ ФИБРИНОГЕНА, БЕЛКОВОГО И ЛИПИДНОГО СПЕКТРОВ КРОВИ.

ПРИ ПОВЫШЕНИИ ВЯЗКОСТИ ЦЕЛЬНОЙ КРОВИ – ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ, КАЖУЩЕЙСЯ И КЕССОНОВСКОЙ ВЯЗКОСТИ КРОВИ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ЭРИТРОЦИТАРНЫХ АГРЕГАТОВ, pH КРОВИ И ЕЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ СОСТАВ, ГЕМОКОАГУЛОГРАММА (С АГРЕГАЦИЕЙ ТРОМБОЦИТОВ).

2 ЭТАП

ОЦЕНИВАЮТ СОСТОЯНИЕ МИКРОЦИРКУЛЯТОРНОГО РУСЛА, СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДТРАНСПОРТНОЙ ФУНКЦИИ КРОВИ (pH, pCO₂ и т.д.), СТЕПЕНЬ НАРУШЕНИЯ РСК.

3 ЭТАП

ПРОВОДЯТ ОЦЕНКУ ТЕЧЕНИЯ САХАРНОГО ДИАБЕТА, УСТАНОВЛИВАЮТ ЕГО ОСЛОЖНЕНИЯ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЗАБОЛЕВАНИЯ, КОТОРЫЕ СПОСОБНЫ ПОТЕНЦИРОВАТЬ ИЛИ ВЫЗЫВАТЬ НАРУШЕНИЯ РСК (МАКРО- И МИКРОАНГИОПАТИИ, НАРУШЕНИЯ НАСОСНОЙ ФУНКЦИИ СЕРДЦА, ПОВЫШЕННЫЙ УРОВЕНЬ АД И Т.Д.).

4 ЭТАП

УТОЧНЯЮТ ВЕДУЩИЕ МЕХАНИЗМЫ НАРУШЕНИЯ РСК НА МАКРОЦИРКУЛЯТОРНОМ И МИКРОЦИРКУЛЯТОРНОМ УРОВНЕ.

ПРОВОДЯТ ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ПОДБОР И ПРОВЕДЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ТЕРАПИИ, ОСУЩЕСТВЛЯЮТ КОНТРОЛЬ ЗА ИЗМЕНЕНИЕМ РСК И ВОЗМОЖНЫМ ПОЯВЛЕНИЕМ ОСЛОЖНЕНИЙ ОТ ПРОВОДИМОЙ ТЕРАПИИ.

**Релаксационные характеристики резиноволокнистых
 композитов**

Дзюра Е.А., Волков Д.В.

Научно-инновационная компания "ЭЛКО",
 г.Днепропетровск, Украина

Изучение релаксационных характеристик резиноволокнистых композитов (РВК) явилось достаточно актуальным в связи с их применением в посадочной части массивных высокоэластичных (МВЭ) шин. Необходимость длительного (более двух лет) удерживания массивной шины на ободе за счет механического сцепления потребовало создания специальных резин, армированных короткими волокнами, в которых взаимодействие между каучуковой матрицей и волокнистым наполнителем обеспечивалось посредством химических промоторов адгезии.

В работе изучались три типа РВК, отличающиеся видом полиамидных волокон и типом химических промоторов адгезии: неапретированные короткие полиамидные волокна (l = 5 - 7 мм) в сочетании с химическим промотором - метафениленбисмалеимидом (МФБМ); дробленные полиамидные обрезиненные отходы шинного корда (l = 10 - 25 мм) в сочетании с резотропином (РУ-1); дробленные полиамидные волокна из изношенных шин (l = 3 - 10 мм) в сочетании с МФБМ или РУ-1. Измерялись начальные напряжения при сжатии и растяжении, а также релаксационные характеристики этих материалов.

Показано, что с увеличением адгезионного взаимодействия между армирующими волокнами и резиновой матрицей растет начальное напряжение при заданной деформации. По интенсивности падения напряжения во времени получены коэффициенты релаксации напряжений, которые позволили прогнозировать величины упругого поджатия массивной шины к ободу в течение трех лет.

РВК первых двух типов, где обеспечивается достаточно высокое химическое взаимодействие между армирующим элементом и резиновой матрицей, обеспечивают удерживание шины на ободе в течение трех лет. В то же время, применение для армирования дробленых полиамидных волокон из изношенных шин, поверхность которых дезактивирована, дает слабое начальное упругое поджатие шины к ободу. Такие армирующие волокна не могут без дополнительной специальной обработки их поверхности применяться в РВК для посадочной части МВЭ шин.

Установлено, что на коэффициент релаксации напряжений определяющее влияние оказывает резиновая матрица.

Влияние высокого давления на свойства и структуру бинарных смесей полипропилена с аморфным и жидкокристаллическим полимерами

Древаль В. Е., Куличихин В. Г., Аль-Итави Х. И., Шклярчук Б. Ф., Антипов Е. М.

117912 Москва, Ленинский проспект 29,

Институт нефтехимического синтеза им А. В. Топчиева РАН.

Одной из важнейших характеристик полимеров и их смесей является зависимость их удельного объема (V) от давления (P) и температуры (T). Для смесей несовместимых полимеров характеристика P - V - T практически не изучена. Не исследовано и влияние высоких давлений на структуру, и переходы в полимерных смесях.

Работа посвящена изучению P - V - T характеристик и структуры смесей полипропилена (ПП) с аморфным поликарбонатом (ПК) и жидкокристаллическим (ЖКП) сополимером полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с оксисбензойной кислоты при давлениях до 300 МПа и температурах до 300 °С, охватывающих разные релаксационные и фазовые состояния компонентов смеси. Установлено, что при всех составах смесей с ростом T последовательно проявляются переходы, обусловленные началом размораживания подвижности в кристаллической фазе ПП, расстеклованием фазы ЖКП, обогащенной ПЭТФ, и плавлением ПП. Эти переходы практически не зависят от состава смесей. Коэффициент термического расширения α и сжимаемость β смесей резко возрастают в области $T_{пл}$ ПП из-за его постадийного плавления. Увеличение P уменьшает термическое расширение, сжимаемость и скачок объема при плавлении, а также повышает температуру переходов из-за уменьшения свободного объема компонентов смеси. Зависимость P - V - T расплавов изученных смесей может быть успешно описана уравнением Тейта, исходя лишь из параметров этого уравнения для компонентов смеси.

Рентгеноструктурные и ДСК исследования показали, что при охлаждении расплава ПП под давлением выше 50 МПа он переходит из α -моноклинной в более легкоплавкую γ -триклинную модификацию. Этот порог давления снижается при добавлении к ПП второго полимерного компонента. Однако большое количество ПК или ЖКП снижает содержание γ -фазы из-за ее частичного разрушения под влиянием механических перенапряжений на границе раздела фаз компонентов смеси, резко различающихся термическим расширением в области температур кристаллизации ПП. Изменение соотношения α и γ фаз в ПП должно, по-видимому, влиять и на механические характеристики смеси.

РЕОКИНЕТИКА ВУЛКАНИЗАЦИИ СМЕСЕЙ КАУЧУКОВ.

Емельянов С.В.^{*}, Древаль В.Е.^{**}, Юловская В.Д.^{*}, Шершнёв В.А.^{*}

^{*}Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова.

117571 Москва, проспект Вернадского, 86.

^{**}Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

117912 Москва, Ленинский проспект, 29.

Смеси каучуков находят широкое применение для производства резиновых и резинотехнических изделий. Существующие технологические методы оценки процесса вулканизации не позволяют четко фиксировать слабые сетчатые структуры, возникающие, например, при гелеобразовании. В настоящей работе использовали реокинетический метод, который обладает рядом преимуществ. За процессом вулканизации наблюдали по изменению значений динамических модулей упругости (G') и потерь (G'') на реометре ПИРСР с рабочим узлом конус-плоскость. В соответствии с представлениями Винтера появление геля-точки совпадает с моментом времени, при котором тангенс угла механических потерь $\tan \delta = G''/G'$ не зависит от частоты действующей силы.

В работе использовали смеси синтетического цис-1,4-полиизопрена (СКИ-3) с полибутадиеном, содержащим 78 % 1,2-звеньев, а также смеси последнего с полихлоропреном с привлечением серносульфенамидной вулканизирующей группы, обладающей продолжительным индукционным периодом. Наблюдали пересечение кривых $G' = f(t)$ и $G'' = f(t)$, что отражает переход системы из вязкотекучего в высокоэластическое состояние. При этом тангенс угла механических потерь практически не зависит от частоты деформирования, что соответствует появлению геля-точки. Полученные результаты подтверждаются опытами по растворению или набуханию исследованных систем на разных стадиях их вулканизации в смеси толуол-этанол. Для составов СКИ-3/ПБ или ПХП/ПБ, в которых матрицей являются СКИ-3 или ПХП, скорость нарастания значений модуля упругости такая же, как для индивидуального СКИ-3 или ПХП. Увеличение доли в смесях медленно сшивающегося ПБ приводит к характерному изменению хода кривой $G' = f(t)$. Наблюдается два участка, первый из которых, по видимому, соответствует сшиванию СКИ-3 или ПХП, второй – ПБ. Положение геля-точки зависит от состава и реакционной способности компонентов смеси. По интенсивности нарастания значений модулей G' и G'' при вулканизации оценивали скорость формирования плотности химической сетки поперечных связей.

Работа поддержана министерством образования РФ. Грант № 98-8-2.2-90.

Реология процесса гетерофазного синтеза
полиакрилатных дисперсий.

ЕМЕЛЬЯНОВ Д.Н.

Дисперсионная полимеризация в неводных средах отличается использованием в качестве стабилизаторов дисфильных полимеров. Стабилизаторы создают на поверхности растущих полимерных частиц стерический барьер, закрепляясь "якорным блоком" (нерастворимом в среде) на частицах. Растворимый же блок макромолекулы стабилизатора находится в дисперсионной среде и обеспечивает органодисфильность поверхности полимерных частиц дисперсии. При полимеризации, в ходе выделения нерастворимой дисперсионной фазы полимера, стабилизатор адсорбируется на поверхности полимера. Изучен процесс адсорбции на модели полимеризующегося метилметакрилата (ММА) — суспензии порошка ПММА — в органической среде (растворе) стабилизаторов блочного и привитого типа. Чем ближе система к равновесию, тем медленнее идет адсорбция. После установления равновесия, адсорбция перестает зависеть от времени. С увеличением концентрации стабилизатора предельная адсорбция возрастает до постоянного значения. Для эффективности стабилизатора необходим определенный баланс между растворимым и нерастворимым блоками. Если якорный блок слишком мал, то стабилизатор не адсорбируется. Если нарушен в сторону преобладания якорного блока, то стабилизатор существует преимущественно в форме мицеллярных агрегатов и не адсорбируется на частицах. Начальный процесс зарождения частиц ПММА сопровождается их флокуляцией из-за недостатка свободных молекул стабилизатора. Лучшим для целей стабилизации соотношением полимерных якорных и растворимых блоков стабилизатора является соотношение 1:1. Т.О., несбалансированность якорного блока с растворимым вызывает укрупнение размера частиц и снижает устойчивость дисперсии. Изучен процесс полимеризации ММА в средах различной полярности. Необходимая полярность среды достигалась смешением растворителей. Скорость полимеризации определяется полярностью среды, природой стабилизатора и условиями перехода гомогенной системы в гетерогенную. Чем лучше осадительная способность среды, тем быстрее идет процесс полимеризации. На начальной стадии полимеризации вязкость быстрее увеличивается в средах с большей осадительной способностью. Набухание частиц и растворение низкомолекулярных фракций ПММА в среде приводит к повышению вязкости в конце реакции.

Эритродиерез и изменения реологии крови при наследственном гемохроматозе

Л.И.Ершова, Н.А.Горбунова, З.М.Лиховецкая, С.П.Щербинина,
Г.Н.Курбанова, Д.А.Шмаров

Гематологический научный центр РАМН, Москва

С целью выявления изменений и взаимозависимости показателей эритродиереза и реологии крови при наследственном гемохроматозе (НГХ) исследованы асимптотическая вязкость крови, плазмы, деформируемость, агрегация, суммарная кислотная резистентность эритроцитов, их прегемолиз и регенерация, показатели цитотометрии, строматолита, гемолитической активности сыворотки крови. При обследовании больных НГХ установлены увеличение резистентности эритроцитов при относительном преобладании их высокостойких популяций (индекс корреляции-и.к. 0,8-0,9) вследствие деструкции и элиминации из циркуляции, а также, возможно, усиленной регенерации, высокой деформируемости эритроцитов при их, как правило, повышенной способности к агрегации, в частности, в определенной степени определяющейся увеличенной вязкостью плазмы (и.к.=0,4). При компьютерной цитотометрии у больных наблюдался умеренный макроцитоз; их количество варьировало от 2 до 27 %, что значительно превышает норму. В случае значительного сдвига эритрограммы вправо до 10 мин. (контроль 5-5,5 мин) отмечено выраженное повышение регенерации эритроидного ростка костного мозга (до 60 % высокостойких форм эритроцитов) при качественно неполноценной структуре белков эритроцита, что регистрируется снижением их деформируемости в 10-15 раз. Обращает на себя внимание исходно низкие цифры кислотной устойчивости эритроцитов у женщин с вышеуказанной патологией (на 100-120 %мин) без внутрисосудистого компонента эритродиереза и увеличении до 34 % низкостойких форм эритроцитов, что сопровождается, как правило, повышением функции мононуклеарных фагоцитов с последующей элиминацией старой популяции эритроцитов. Изменение интенсивности эритродиереза, повреждение эритроцитов на уровне микроциркуляции у больных гемохроматозом может играть определяющую роль в проявлении нарушенного обмена железа, как первичного звена патогенеза, и последующего гемосидероза тканей.

THE LIMITS OF USE OF THE POSTULATE OF STICKING

L.A.Faitelson, E.Jakobsons

Institute of Polymer Mechanics, Riga, LATVIA

Absence of slipping on interfacial surface between solid wall and flowing liquid or gases is confirmed in many experiments by determination of viscosity of liquids (wettable and non-wetttable working surfaces of the viscometer) and gases in viscometers of different constructions and sizes. Significant, that results of viscosity measurements are not affected by little roughness of surface of wall. Absence of slipping that is one of basic conditions of viscometry.

The postulate of sticking is also proven in traditional rheometry of high-molecular liquids - there is an abundance of data about rheological functions of polymer solutions and melts, on which determination the postulate of sticking is used. For all that, begining with definite shear rate at wall $\dot{\gamma}_w^*$ there are watched distortions of extruderates and melt fracture, which shows, that there are slipping and melt removal from the walls of nozzle. It was shown, that on $\dot{\gamma}_w \geq \dot{\gamma}_w^*$ in melt (or in concentrated solution), near the walls of nozzle, there are forming huge supermolecular flow units, which are responsible for slipping and failure of the extrudate [1-3].

There are a lot of mediums, which structure already, before rheometric measurements, contains associates, domains, aggregates of particles and so on, in a word, flow units, which considerably exceed by size Brownian particles (the molecules of low-molecular liquids, particles in colloidal solutions). If concentration of non-Brownian ("big") particles exceed the critical concentration, near to it's percolation treshold, there is forming percolation cluster and postulate of sticking fails and slipping along the wall occurs. On definite value of shear stress σ_1 and related shear rate $\dot{\gamma}_1$ the percolation cluster, usually weak, destroys, and sticking on wall renews. But, if there is used rheometer, which walls has definite roughness, then slipping is possible to prevent, and σ on low values of $\dot{\gamma}$ is a lot higher, then in rheometer with smooth walls. When $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_1$, then shear stress measured in rheometers with smooth and rough boundary surfaces, are equal.

The referred is illustrated by experimental results.

1. Faitelson L.A., Ciprin M.G.- *Mechanika Polymerov.*- 1971.- V.8.- P.546 (in Russian).
2. Faitelson L.A. *Mechanika Kompozitnich Materialov.*- 1995.- V.31.- P.101 (in Russian).
3. Galeski A., Ploszajski J., Faitelson L.A., Kryszewski M.- *Polymer Bullitin.*- 1982.- V.7.- P.283.

ПРЕДЕЛЫ ПРИМЕНИМОСТИ ПОСТУЛАТА ПРИЛИПАНИЯ

Л.А.Файтельсон, Э.Якобсонс

Институт механики полимеров, Рига, Латвия

Отсутствие относительного движения в месте соприкосновения твердого тела и жидкости или газа подтверждено многочисленными опытами по определению вязкости жидкостей (смачивающих и не смачивающих стенки вискозиметра) и газов в вискозиметрах различных конструкций и размеров. Примечательно, что результаты измерения вязкости не чувствительны не только к материалу рабочих узлов вискозиметра, но и к мелким шероховатостям поверхности твердой стенки. Отсутствие проскальзывания - одно из основных условий в вискозиметрии.

Постулат прилипания подтверждается и в традиционной реометрии высокомолекулярных жидкостей - накоплен огромный массив данных о реологических функциях растворов и расплавов полимеров, при определении которых использован постулат прилипания. Однако, начиная с некоторой скорости сдвига у стенки $\dot{\gamma}_w^*$ наблюдаются искажения и разрывы экструдатов, что связано со скольжением и отрывом расплава от стенок насадка. Было показано, что при $\dot{\gamma}_w \geq \dot{\gamma}_w^*$ в расплаве (или концентрированном растворе) у стенок насадка формируются огромные надмолекулярные единицы течения, которые и обуславливают скольжение [1 - 3].

Имеется множество сред, в составе которых изначально, перед началом реометрических измерений, уже содержатся ассоциаты, домены макромолекул, агрегаты частиц и т.п., одним словом, единицы течения значительно превосходящие по размерам молекулы низкомолекулярных жидкостей, сегменты макромолекул полимерных жидкостей, частицы в коллоидных растворах, т.е. броуновские частицы. Если концентрация неброуновских («больших») частиц превышает критическую, соответствующую их порогу перколяции, образуется перколяционный кластер и постулат прилипания «перестает работать», происходит скольжение текущей среды по твердой стенке. При некотором значении напряжения σ_1 и номинальной скорости сдвига $\dot{\gamma}_1$ перколяционный кластер, обычно весьма слабый, разрушается и «прилипание» к стенке восстанавливается. Если же используется реометр, стенки которого имеют заданную шероховатость, то скольжение/проскальзывание удастся предотвратить, и σ при малых значениях $\dot{\gamma}$ существенно больше, чем в реометре с гладкими стенками. Когда $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_1$, то напряжения сдвига, определенные в реометрах с гладкой и шероховатой граничной поверхностью, одинаковы.

Сказанное иллюстрируется примерами.

1. Файтельсон Л.А., Циприн М.Г. *Механика полимеров.*- 1971.- Т.8.- С.546.
2. Файтельсон Л.А. *Механика композитных материалов.*- 1995.- Т.31.- С.101.
3. Galeski A., Ploszajski J., Faitelson L.A., Kryszewski M.- *Polymer Bullitin.*- 1982.- V.7.- P.283.

Клиническая ценность гемореологических показателей и классификация тяжести гемореологических расстройств.

Н.Н.Фирсов*, Т.В.Коротаева**, М.А.Вышлова**

*Российский государственный медицинский университет

** НИИ Ревматологии АМН РФ

Макрореологические параметры крови определяются той реологической моделью, которая выбрана автором. Наиболее употребительной является модель Кессона $\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{k\dot{\gamma}}$, которая дает всего 2 константы τ_0 и K . К- Кессоновская вязкость аналогична τ_0 и зависит от вязкости плазмы (η_m), гематокрита (Ht)

и деформируемости эритроцитов (D), то есть $K = \frac{\eta_m}{(1-D \cdot Ht)^n}$. Этот

параметр является комплексным и поэтому практический анализ его затруднен. Предел текучести $\tau_0 = A \cdot (Ht - 0,05)^3$ при гематокрите 0.4 и сохранении дискондности клеток точно определяет прочность агрегатов. Система микрореологических параметров крови: T_1 – время образования линейных агрегатов, $\beta [c^{-1}]$ – гидродинамическая прочность агрегатов, $I_a(2.5)$ – прочность особо крупных агрегатов достаточно полно уточняет вискометрические показатели. Изучение нормальной донорской крови 100 мужчин и 100 женщин позволили определить среднее квадратичное отклонение (σ) каждого из параметров при гематокрите 0.4. Опираясь на значение σ , нами предложена классификация тяжести изменения каждого из параметров макро и микрореологии крови.

Параметр	N	I	II	III
	< 0.05	0.05- 0.075	0.075-0.1	>0.1
	<4.0	4.0-4.8	4.8-5.6	>5.6
	>7.7	7.7-5.8	5.8-4.5	<4.5
	<3.5	35-47	47-60	>60
	<(-15)%	(-15)-(-4.5)	(-4.5)-6.5	>6.5

Современные проблемы в агрегометрии цельной крови.

Н. Н. Фирсов*, И. В. Сирко*, А. В. Приезжев**

* Российский государственный медицинский университет

**МГУ им. М. В. Ломоносова

Методом регистрации интенсивности обратного светорассеяния от слоя цельной крови (1 мм) в Кузтовском потоке определялось агрегационное состояние крови после остановки потока (спонтанная агрегация) и при различных скоростях сдвига от полной агрегации до полной дезагрегации. Показано, что кинетика спонтанной агрегации может быть представлена суммой двух экспонент с характерными временами T_1 и T_2 , причем оба процесса независимы. Однако в патологических случаях кривые спонтанной агрегации деформируются и появляются “мгновенные” компоненты и длительные задержки процесса, которые не могут быть объяснены существующими теориями гравитационного перемещения агрегатов. Возможность представления кривой спонтанной агрегации эритроцитов в виде гиперболы на протяжении 90% всей амплитуды позволило сформулировать простую модель интенсивности светорассеяния в процессе агрегации. Кривая изменения светорассеяния при увеличении скорости сдвига от 0 до 500 c^{-1} спрямляется в полулогарифмической системе координат, выделяя в норме однородный процесс с константой β , а в патологии два процесса с константами β_1 и β_2 . При тяжелой патологии с гиперагрегацией наблюдается аномальное поведение при скоростях сдвига $\dot{\gamma} = 2,5 c^{-1}$: увеличение агрегации, задержка дезагрегации до значений скорости сдвига 50 c^{-1} и более. Эти явления не находят своего объяснения в реологических теориях и не коррелируют с вискозиметрическими кривыми течения.

Контактный адрес: Россия. 117571, Москва, ул. 26 Бакинских комиссаров, д.1, корп.1, кв.48, Фирсову Н.Н., Тел (095) 433-07-78 (д), (095) 246-75-69 (ф), (095) 246-05-80 (р)

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОСТОГО СДВИГА

Гамлицкий Ю.А.

ГУП НИИШП, Москва

Рассмотрено деформирование однородного изотропного несжимаемого тела в виде суперпозиции чистого λ_y и простого γ сдвигов. Записаны выражения для направлений ψ главных осей и величин удлинений по главным осям Λ_1 и Λ_2 (главных удлинений) в зависимости от λ_y и γ :

$$\operatorname{tg} \psi_{1,2} = \gamma + \frac{\alpha^2 - 1 - \gamma^2 \pm \sqrt{(\alpha^2 - 1 - \gamma^2)^2 + 4\alpha^2 \gamma^2}}{2\gamma}, \quad \alpha = \frac{1}{\lambda_y}$$

$$\Lambda_{1,2}^2 = \frac{\operatorname{tg}^2 \psi' + 2 \cdot \lambda_y \cdot \gamma \cdot \operatorname{tg} \psi' + \lambda_y^2 (\gamma^2 + 1)}{1 + \operatorname{tg}^2 \psi'}, \quad \operatorname{tg} \psi' = (\operatorname{tg} \psi - \gamma) \lambda_y$$

Получены выражения для Λ_1 , Λ_2 и ψ в частном случае простого сдвига ($\lambda_y = 1$):

$$\operatorname{tg} \psi_{1,2} = \frac{\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 + 4}}{2}, \quad \Lambda_1 = \operatorname{tg} \psi_1, \quad \Lambda_2 = \operatorname{ctg} \psi_1$$

Далее рассмотрен вопрос о нормальном деформировании тела, на которое действуют сдвиговые (касательные) напряжения. Очевидно, что величину λ_y можно определить из условия равенства нулю производной потенциала резины по направлению y . Из того, что любой потенциал может быть записан с требуемой точностью суммой или произведением членов вида

$$C_i \cdot (\Lambda_1^{n_i} + \Lambda_2^{n_i} + \Lambda_3^{n_i}),$$

следует, что необходимо и достаточно приравнять нулю производную от последнего выражения. Получены выражения, связывающие величины чистого и простого сдвигов:

$$\lambda_y = \sqrt{\frac{\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 4}}{2}}, \quad \gamma = \lambda_y^2 - \frac{1}{\lambda_y^2}$$

Показано, что в случае рассматриваемого вида нагружения деформированное состояние является одноосным растяжением, при котором $\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda_3 = \Lambda^{0.5}$. Важным следствием является вывод о независимости величины нормальной деформации от вида потенциала, описывающего упругие свойства материала.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИН

Гамлицкий Ю.А., Швачич М.В., Мудрук В.И.

ГУП НИИШП, Москва

Известно, что резины, наполненные техническим углеродом, плохо описываются упругими потенциалами, предложенными для ненаполненных резин (например, уравнениями Муни-Ривлина, Огдена, Валаниса, Черных, Виноградова и Малкина, Бидермана и др.). Можно назвать три основных причины этого. 1) Все потенциалы строились на основе принципа универсальности, т.е. к ним предъявлялись требования описания эксперимента во всей области деформирования вплоть до разрушения. Однако известно, что во всех резинотехнических изделиях, работающих в условиях усталостного нагружения, максимальные деформации не превышают 50 – 100 %. 2) Отсутствуют простые экспериментальные методы, позволяющие с требуемой точностью определять квазиупругие свойства материала при малых деформациях в условиях сложного напряженно-деформированного состояния (НДС). 3) Вид потенциалов определялся, как правило, вкусами авторов, а не строгими методами механики или физики больших деформаций. Данная работа посвящена описанию алгоритма построения уравнений состояния на основе некоторых общих закономерностей, присущих всему классу изотропных несжимаемых эластомеров. Известно, что зависимость дифференциального модуля резины E при одноосном нагружении от относительного удлинения $\epsilon = \lambda - 1$ состоит из трех характерных участков. Первый отличается значительным падением модуля (в 3 – 5 раз для механически кондиционированных образцов (тренированных) и в 7 – 10 раз для образцов, растягиваемых в первый раз после вулканизации). Во второй области модуль практически не меняется, в третьей вновь растет.

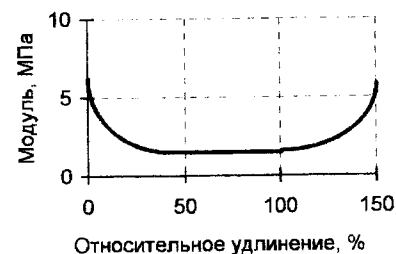


Рис. 2 Зависимость $E(\epsilon)$ при одноосном растяжении

Если учесть, что в условиях эксплуатации резины, как правило, не подвергается деформациям, превышающим 50%, то подъемом зависимости $E(\epsilon)$ в правой части графика можно пренебречь. Далее записываются выражения, имеющие характерный для деформационной зависимости модуля вид. Дважды интегрируя это выражение, получим плотность энергии деформации для одноосного растяжения. Такой

подход, в основе которого лежит рассмотрение модуля, а не напряжения или энергии, представляется более точным, т.к. ошибки при

дифференцировании экспериментальных зависимостей проявляются существенно более сильно, чем при интегрировании. Следующий шаг состоит в том, чтобы предложенный принцип построения уравнений состояния распространить на сложное НДС. Для этого необходимо перейти от ϵ в качестве аргумента к инвариантам. Реализация изложенного подхода позволила построить ряд трехпараметрических уравнений состояния, которые существенно точнее воспроизводят эксперимент в указанной выше области деформаций, чем известные потенциалы. Приведем четыре полученных потенциала:

$$U^{(1)}(J) = E_1 \frac{J^2}{2} + \frac{E_2 - E_1}{E_3^2} \left[|E_3 J + 1| \cdot (\ln |E_3 J + 1| - 1) \right] + \frac{E_2 - E_1}{E_3^2}$$

$$U^{(2)}(J) = E_1 \frac{J^2}{2} + \frac{E_2}{E_3} \ln |1 + E_3 J|$$

$$U^{(3)}(J) = \frac{1}{2} \left[E_1 J^2 - E_2 \left(J + \frac{1}{1 + E_3 J} - 1 \right) \right]$$

$$U^{(4)}(J) = E_3 \frac{J^2}{2} + \frac{E_1}{E_2} J + \frac{E_1}{E_2^2} e^{-E_2 J} - \frac{E_1}{E_2^2}$$

$$J_n = \sqrt{\lambda_1^n + \lambda_2^n + \lambda_3^n - 3}$$

Приведено описание оригинального приспособления для экспериментального определения квазиупругих свойств в условиях произвольного сложного НДС. Дан пример расчета параметров потенциалов.

THE STEADY ANNULAR EXTRUSION OF A NEWTONIAN LIQUID AT HIGH REYNOLDS NUMBERS

Georgios Georgiou

Department of Mathematics and Statistics, University of Cyprus, P.O. Box 20537, 1678 Nicosia, CYPRUS

E-mail: georgios@ucy.ac.cy; Tel.: +357 2892208; Fax: +357 2892210

John Tsamopoulos

Department of Chemical Engineering, University of Patras, 26500 Patras, GREECE

E-mail: tsamo@chemeng.upatras.gr; Tel.: +3061 997203; Fax: +3061 993255

ABSTRACT

We study the steady extrusion of a Newtonian liquid through an annular die and its development outside and away from the die, under the influence of gravitational and surface tension forces. The finite element method is used for the simulations. The positions of the inner and outer free surface profiles are calculated simultaneously with the other unknown fields, i.e., using full-Newton iteration. The effects of three relevant parameters, i.e., the Reynolds, the Stokes and the capillary numbers, on the shape of the annular film are studied for various values of the inner to the outer diameter ratio. The results at high Reynolds numbers are compared with existing numerical and asymptotic results.

ЛИНЕЙНАЯ ВЯЗКОУПРУГОСТЬ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОЛИСТИРОЛОМ. ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ И МАЛЫХ ДОБАВОК ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ.

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

Институт химии высокомолекулярных соединений

НАН Украины, 02160, Киев, Украина

Важным параметром, характеризующим взаимодействие между различными фазами полимерных смесей, является межфазное натяжение между расплавами компонентов смеси. Существующие методы измерения межфазного натяжения между различными низковязкими жидкостями непригодны для полимерных расплавов вследствие их высоких вязкостей. Для смесей расплавов несовместимых полимеров более приемлемым является реологический метод Шольца-Граблинга-Мюллера, а именно: измерение динамических механических характеристик в области линейной вязкоупругости при малых амплитудах синусоидальных деформаций.

В докладе представлены результаты исследования динамических механических характеристик смесей ПММА/ПС с малыми добавками аэросила (2 вес.%) и талька (5 вес.%). Зависимости модулей накопления и потерь от частоты $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ измеряли на механическом спектрометре Rheometrics в частотном диапазоне от 10^{-2} до 10^1 с⁻¹ при 200°C. Для ненаполненных смесей показано удовлетворительное согласие измеренных $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ с теоретическими предсказаниями для эмульсий ньютоновских жидкостей (модель Чои-Сховолтера) и вязкоупругих жидкостей (модель Пальерна) во всем частотном диапазоне при использовании в качестве подгоночного параметра значения межфазного

натяжения $\alpha=1,5$ мН/м и размера капелек дисперсной ПС-фазы $R=1$ мкм (R определяли по морфологическим данным, полученным с помощью фазово-контрастной оптической микроскопии).

Значение α может быть также оценено из взвешенного спектра времен релаксации $\tau H(\tau)$. Исходя из экспериментальных зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для ПММА, ПС и смесей ПММА/ПС (8 и 16 вес.% ПС) и используя соотношение между этими зависимостями и $H(\tau)$ (Ферри, Чогл), рассчитывали $H(\tau)$ при помощи компьютерной программы NLREG, основанной на методе нелинейной регуляризации Тихонова. Сравнение зависимостей $\tau H(\tau) = f(\lg \tau)$ для компонентов и их смесей показывает появление в случае смесей дополнительного хорошо развитого пика в области больших τ . Характерное время релаксации τ_1 , соответствующее этому дополнительному пику, и принималось во внимание при расчете α ($\alpha=1,5$ мН/м для смеси ПММА + 16% ПС и $\alpha=1,7$ мН/м для смеси ПММА+8% ПС).

Что касается наполненных смесей ПММА/ПС, то в настоящее время трудно делать какие-либо разумные выводы о влиянии малых добавок дисперсных наполнителей на межфазное натяжение. Осложняющими факторами при этом являются, во-первых, уменьшение размера ПС-включений в случае талька, во-вторых, заметное увеличение жесткости смесей, что приводит к неудовлетворительному согласию экспериментальных и теоретических зависимостей $G'(\omega)$ для таких систем в области низких частот и, в-третьих, мы пока не знаем характер распределения использованных наполнителей в смесях.

Влияние скорости нагружения на поведение границы раздела волокно - биполимерная матрица.

Ю.А. Горбаткина, Т.В. Бранцева*, М.Л. Кербер*

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

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва.

Ранее было исследовано как меняется сдвиговая адгезионная прочность τ соединений волокно - полимерная матрица при изменении скорости нагружения. Было показано, что в соответствии с термофлуктуационной теорией прочности зависимость τ от скорости роста напряжения $\dot{\epsilon}$ линейна в полулогарифмических координатах:

$$\tau = C_1 + C_2 \lg \dot{\epsilon}. \quad (1)$$

Коэффициент C_2 характеризует релаксационные свойства границы раздела.

Справедливость соотношения (1) была показана для систем, в которых матрицей служили либо термореактивные (сетчатые), либо термопластичные (линейные) полимеры.

В последние годы большое внимание привлекают биполимерные матрицы, состоящие из термореактивных полимеров, модифицированных теплостойкими термопластами (полисульфонами, полиэфиркетонами, поликарбонатами). С ними связывают надежды на получение композиционных материалов, обладающих не только высокой прочностью, но и высокой вязкостью разрушения, хорошими трещиностойкостью и постударными характеристиками. Поскольку свойства композитов зависят не только от свойств армирующего наполнителя и матрицы но и от свойств границы раздела между ними, то изучение адгезионной прочности в соединениях волокно - биполимерная матрица стало актуальной задачей. В данной работе при различных скоростях нагружения исследована адгезионная прочность в системах, где матрицей служит смесь эпоксидной смолы ЭД-20, отверждаемой триэтаноламинтитанатом, с полиариленсульфоном ПСК-1. В качестве подложек использовались стальная проволока диаметром $d = 150$ мкм и капроновые волокна диаметром $d = 150 - 200$ мкм. Оказалось, что при постоянной скорости нагружения зависимость τ от концентрации W

ПСК-1 описывается кривой с максимумом. И в соединениях со стальной проволокой, и в соединениях с полиамидным волокном максимум наблюдается при $W = 8\%$. Изменение скорости приложения нагрузки вида кривых не меняет. Релаксационные свойства границы раздела, как и ее прочность, зависят от состава смеси: на кривой $C_2 - W$ также имеется максимум. При этом

наиболее прочные соединения оказались и наиболее чувствительными к скорости приложения нагрузки. Кривые $C_2 - W$ для соединений полимерных смесей с волокнами различной природы практически совпадают. Отсюда следует, что релаксационные свойства границы раздела определяются прежде всего свойствами полимерной матрицы.

AMORPHOUS CRYSTALLINE POLYMERS SURFACE ENERGY ALTERATION IN PROCESS OF DEFORMING

A.N. Gromov

Polymers surface energy defines their following essential characteristics: moistening, adhesion, adsorption and absorption capacity. Further in theory it reflects the surface and interface layers' structure at the macro level, and finally the macromolecular chains interaction dynamics.

The j_t general surface energy and its components, such as polar j_t^r and dispersion j_t^d alteration was studied using dispersion deforming method. The surface energy parameters were determined by Owens and Wendt equation using the following test liquids: water, glycerin, polyethylene glycol, phthalic dyoctyl. As object of research polymer films of 0,1 – 0,2 mm thick were used (PELD, PELD treated in smoulder discharge; PETF, PA-6, F-4, F-3M and copolymers of tetrafluoroethylene and tetrafluoroethyl ether (F-50); perfluoro-methylvinyl ether (F-10); perfluoro-methylvinyl ether and hexafluoropropylene (F-100). All these polymers have one common feature, they are all amorphous crystal structures.

The derived data of the given polymer film samples surface energy are given in Table 1.

The table analysis shows that the data we've derived are rather close to the literary ones [1]. Furthermore, the tetrafluoroethylene copolymers general j_t surface energies and its components proved to be almost equal to the correspondent values of F-4 surface energy.

Data of general surface energy and its components alteration in process of amorphous crystal polymer films discrete deforming up to destruction are given in Table 2.

Table 1.

Experimental and Literary Data of Polymer Films Surface Energy
in process of Deforming $\epsilon=0$

Material	Experimental Data, mJ/m ²			Literary Data [1] j_t , mJ/m ²
	j_t^r	j_t^d	j_t	
PELD	22,6	13,0	35,6	32,6
PELD, sm.d.	27,0	15,2	42,2	-
PETF	34,8	10,9	45,7	45,2
PA – 6	30,2	14,8	45,0	48,3
F-3 M	25,0	14,4	39,4	32,6
F-4	9,0	16,8	25,8	19,4
F-10	8,8	15,4	24,2	-
F-50	9,3	15,7	25,0	-
F-100	8,9	16,8	25,7	-

Table 2.

Polymer Films Δj_t , Δj_t^r , Δj_t^d Alteration in Process of Deforming

Material	Δj_t^r , %	Δj_t^d , %	Δj_t , %
PELD	+117	-69	+48
PELD, sm.d.	+25	-33	+4
PETF	-23	+19	-13
PA-6	-18	-6	-14
F-3M	-54	+97	-10
F-4	+370	-88	+78
F-10	+410	-68	+104
F-50	+330	-50	+90
F-100	+350	-68	+80

Analyzing the derived data we can make 2 conclusions. First: the polar polymers' general surface energy decreases in the process of deforming on 10 – 13%; the non-polar polymers' general surface energy increases on 48 – 100%. Second: In all cases the general tendency of surface energy alteration is determined by alteration of surface energy polar component, irrespective the polymer polarity.

1. D.V. Van Krevelen. The Polymers' characteristics and chemical structure. M., Chemistry, 1976.

Moscow Military university radionational chemical and biological defence

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ

А.Н. Громов

Поверхностная энергия полимеров определяет такие важные свойства полимеров как смачиваемость, адгезию, способность к адсорбции и абсорбции. В теоретическом плане отражает на макроуровне строение и структуру поверхностных и межфазных слоев и, в конечном счете, динамику взаимодействия макромолекулярных цепей.

Методом дискретного деформирования было изучено изменение общей поверхностной энергии j_τ и ее составляющих: полярной j_τ^p и дисперсионной j_τ^d . Параметры поверхностной энергии определялись по уравнению Оуэнса и Вендта с использованием тестовых жидкостей: вода, глицерин, полиэтиленгликоль, диоктилфталат.

В качестве объектов исследования использовались полимерные пленки толщиной 0,1...0,2 мм (ПЭНП; ПЭНП, обработанный в тлеющем разряде; ПЭТФ; ПА-6; Ф-4; Ф-3М и сополимеры тетрафторэтилена и: перфторпропилового эфира (Ф-50); и перфторметилвинилового эфира (Ф-10); и перфторметилвинилового эфира и гексафторпропилена (Ф-100). Все эти полимеры объединяет то, что они являются аморфно-кристаллическими структурами.

В табл. 1 приведены полученные нами значения параметров поверхностной энергии исходных образцов полимерных пленок.

Анализ таблицы показывает, что полученные нами значения достаточно близки к литературным данным [1]. Кроме того поверхностная энергия сополимеров тетрафторэтилена по общим значениям j_τ и ее составляющим оказались практически равным соответствующим значениям поверхностной энергии Ф-4.

Таблица 1

Экспериментальные и литературные значения поверхностной энергии полимерных пленок при деформации $\epsilon=0$

Материал	Экспериментальные данные			Литературные данные /1/ j_{Γ} , мДж/м ²
	j_{Γ^P} , мДж/м ²	j_{Γ^D} , мДж/м ²	j_{Γ} , мДж/м ²	
Полиэтилен НП	22,6	13,0	35,6	32,6
Полиэтилен НП тл.разр.	27,0	15,2	42,2	-
Полиэтилентерефталат	34,8	10,9	45,7	45,2
Полиамид-6	30,2	14,8	45,0	48,3
Ф-3М	25,0	14,4	39,4	32,6
Ф-4	9,0	16,8	25,8	19,4
Ф-10	8,8	15,4	24,2	-
Ф-50	9,3	15,7	25,0	-
Ф-100	8,9	16,8	25,7	-

В табл.2 приведены данные по изменению поверхностной энергии и ее составляющих при дискретном деформировании аморфно-кристаллических полимерных пленок до разрушения.

Таблица 2

Изменение j_{Γ} , j_{Γ^P} и j_{Γ^D} полимерных пленок при деформировании

Материал	Δj_{Γ^P} , %	Δj_{Γ^D} , %	Δj_{Γ} , %
1	2	3	4
ПЭНП	+117	-69	+48
ПЭНП тл.разр.	+25	-33	+4
ПЭТФ	-23	+19	-13
ПА-6	-18	-6	-14
Ф-3М	-54	+97	-10
Ф-4	+370	-88	+78

1	2	3	4
Ф-10	+410	-68	+104
Ф-50	+330	-50	+90
Ф-100	+350	-68	+80

Анализируя данные табл.2, можно сделать два вывода. Первый: у полярных полимеров общая поверхностная энергия при деформировании уменьшается на 10...13%, у неполярных - увеличивается на 48...100%. Второй: во всех случаях определяющим в общей тенденции изменения поверхностной энергии является изменение полярной составляющей поверхностной энергии независимо от полярности полимера.

1. Д.В.Ван Кревелен. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

Москва, Военный университет РХБ защиты

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ФЕНОЛ- УРЕТАНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ.

Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Балашов И.Н., Казаков С.И.

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

Методами вискозиметрии, ДСК, динамического механического анализа исследовали процесс отверждения фенолуретановой композиции. Исследования проводили при температурах ниже температуры стеклования полностью отвержденной системы. Показано, что зависимость вязкости от степени превращения удовлетворительно описывается уравнением вида:

$$\ln \eta = a + k (\beta / (1 - \beta))$$

Временные зависимости конверсии, полученные различными методами, описываются уравнением второго порядка, однако константы этого уравнения для методов ДСК и ДМА не совпадают. Если сравнивать изменение конверсии, полученное методом ДСК и ДМА, то оказывается, что ДСК не показывает изменение степени превращения вскоре после момента гелеобразования. В тот момент, когда степень превращения по ДСК практически не меняется, модуль продолжает расти и температура стеклования в процессе отверждения изменяется очень значительно. Это свидетельствует о нечувствительности метода ДСК при высоких степенях превращения. Если система стеклется в процессе отверждения, невозможно определить степень превращения на последних стадиях процесса отверждения также методом ДМА по изменению модуля упругости, т.к. не выполняется главное условие применимости этого метода: материал должен находиться в высокоэластическом состоянии. Поэтому на последних стадиях процесса отверждения, вероятно, целесообразно, определять степень превращения по методу, предложенному Гиллхемом: по зависимости степени превращения от температуры стеклования.

The Theory and Relaxation Spectra of Polymer Networks - Dynamic Moduli and Viscosity

Yu. Gotlib, A. Gurtovenko

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bolshoi Prospect 31, V. O., St. Petersburg, 199004, Russia

The dynamic properties of mesh-like polymer networks are considered using the cubic network of multisegmental "bead and spring" Rouse chains. The normal mode treatment is used. Rigorous expressions for the mean-square displacements of elements of the Gaussian network (junctions and non-junction beads) are obtained. The autocorrelation functions of chain vectors between neighboring non-junction beads (subchain vectors) and of end-to-end chain vectors between neighboring junctions are calculated. The time dependence of relaxation modulus of a network is also considered. Contributions of intra- and interchain relaxation processes to various local dynamic characteristics of Gaussian network are compared. The time behavior of dynamic quantities obtained is estimated for different scale motions. It is shown that the relaxation of regular polymer networks consisting of long multisegmental Gaussian chains can be considered as superposition of four different types of relaxation processes. These are the relaxation of network chains with fixed junctions, the relaxation of chains with free ends, the relaxation processes in the intermediate region of spectrum, and interchain cooperative network motions.

The extension of this theory on macroscopic viscoelastic characteristics is presented. Viscoelastic dynamic behavior of the polymer network stretched by external stress creating the longitudinal velocity gradient in effective viscous medium is studied. Rigorous expressions for the dynamic modulus of elasticity, relaxation modulus, and dynamic viscosity of a network are obtained. The comparison of contributions of intra- and interchain relaxation processes to viscoelastic dynamic characteristics of a Gaussian network is made. The possibility of simplified describing viscoelastic dynamic properties of a network by means of the combined consideration of coarse-grained network model and melt consisting of uncross-linked chains is proved.

The dynamic network model taken into account the friction relative to incompressible effective viscous medium, the hydrodynamic interactions of a network with the effective viscous medium, and the interchain friction is considered. Two

collective network relaxation spectra arise. The first relaxation spectrum corresponds to the network motion relative to immobile effective viscous medium, the effective medium does not take part in this motion. The second relaxation spectrum includes the combined viscous motion of the network and the effective viscous medium because of long-range hydrodynamic interactions. This relaxation spectrum is finite and narrow for infinitely large network. The symmetry of this motion is in concordance with that of incompressible effective viscous medium. The existence of interchain friction leads to the narrowing of both types of relaxation spectra.

Dynamic model of a heterogeneous polymer network system is considered. The heterogeneous polymer network is presented as an ensemble of chains or domains of different sizes. As a first approximation these chains or domains are treated independently from each other. The domain approach proposed may be also used for describing dynamics of composite polymer system formed by regions consisting of elastically active chains, which are embedded in the hard matrix. The relaxation modulus of a heterogeneous network system is considered. The heterogeneous polymer network systems which consist of domains having three- and two-dimensional internal network structures are considered. It is shown that the heterogeneity introduced into network model according to the above domain approach leads to the stretched exponential type of time dependence of relaxation modulus instead of power-law long-time dependence predicted by previous theories dealing with regular networks. The general form of number distribution function of chain segments in domains, which obeys exponential decay, and the temperature dependence of relaxation times are also discussed. The problem of origin of the different types of time dependencies in the relaxation phenomena (stretched exponent, power law, etc) is discussed.

It is a pleasure to acknowledge the financial support of Russian Foundation of Basic Research (grant 99-03-33313) and Russian Federal Program "Integration" (grant 326.38).

References

1. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A., *Macromol. Theory Simul.*, v. 6, p. 523 (1997).
2. Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya., *Macromolecules*, v. 31, p. 5756 (1998).
3. Gotlib Yu.Ya., *Macromol. Chemie. Macromol. Symposia*, v. 146, p. 81 (1999).

HIGH-FREQUENCY TORSIONAL-VIBRATIONAL RELAXATION OF POLYMER CHAINS. MODEL OF ELASTICALLY-COUPLED ROTATORS.

Gotlib Yu.Ya., Toshchevnikov V.P.

Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Russia, 199004, St. Petersburg, Bolshoi pr. 31, vova@imc.macro.ru

The low-frequency relaxation properties of polymer systems with different structure and topology was developed in previous theories with use the "bead-and-spring" Rouse model [1,2]. This model describes low-frequency motions when macromolecules are subjected to considerable bending and stretching deformations. It cannot account, however, for the high-frequency motions, when the main conformation of the polymer chain at the first approximation is immovable. "Bead-and-spring" model gives the power-type time dependence of the relaxation modulus both for the single chains and for polymer networks. At the same time, a lot of works show the stretched-exponent time law for different physical quantities [3]. Therefore, the theoretical approaches predicting this type of time dependence are of great interest.

The theory of high-frequency relaxation properties of polymers is developed in the present work for a single polymer chain and also for the finite parts of chain. The model of elastically coupled rotators moving in the viscous medium [4] is used. The time dependence for autocorrelation function of orientational order parameter of chain segments and autocorrelation function averaged over all elements in the chain are calculated.

It is shown that the time dependence of autocorrelation function averaged over all elements in the chain is determined by a few characteristic times corresponding different types of intra-molecular motions. At the small times ($t < \tau_{\min}$) where $\tau_{\min}$ is the smallest relaxation time of the chain the autocorrelation function decreases with exponential law $\sim \exp[-t/\tau_1]$. The value τ_1 is the time of rotational diffusion up to angle equal approximately to 0.7 radian. At the times between $\tau_{\min}$ and the greatest rotational relaxation time of the polymer chain $\tau_{\max}$ there is a broad time region when the autocorrelation function changes with the stretched exponent time law $\sim \exp[-(t/\tau_2)^{1/2}]$. The characteristic time τ_2 is the relaxation time for effective rigid element of the chain which describes the torsional rigidity of the chain. At the long times ($t > \tau_{\max}$) the autocorrelation function changes with exponential law $\sim \exp[-2t/\tau_{\max}]$. The magnitude of autocorrelation function inside each time region is determined by the relationship between the length of the chain and the length of effective rigid element of the chain.

The results of present work may be applied for describing dynamic birefringence, mechanical relaxation (relaxation modulus), polarized luminescence, NMR etc.

This work was carried out with the financial support of Russian Foundation of Basic Research (grants 99-03-33313 and 96-15-97401), Russian Federal Program "Integration" (grant 326.28) and INTAS project 99-1114.

REFERENCES.

- [1] Ferry J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed.; John Wiley and Sons: New York, 1980.
- [2] Doi M.; Edwards, S.F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1986.
- [3] Ngai K.L., "Universal Patterns of Relaxations in Complex Correlated Systems", p.89. in *Disorder Effects on Relaxational Processes*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [4] Gotlib Yu.Ya., Darinsky A.A., Svetlov Yu.E., *Physical kinetics of macromolecules*, "Khimiya", Leningrad, Russia, 1986.

Двухфазная модель турбулентных течений разбавленных растворов полимеров

А.Г.Гроссман

Кафедра прикладной математики,
АлтГТУ им. И.И.Ползунова, Барнаул, Россия

При некоторых, пока не вполне выясненных условиях, введение в турбулентный поток малых добавок высокополимеров или поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводит к существенному снижению уровня турбулентности и, как следствие, к резкому снижению гидродинамического сопротивления. При этом наблюдаются некоторые различия в структуре турбулентных течений растворов полимеров и ПАВ. Возможной причиной этих различий может оказаться существование в растворах высокополимеров стабильных надмолекулярных структур – полимерных сеток, которые обнаруживаются в мгновенно замороженных образцах разбавленных растворов полимеров.

В связи с этим в работе рассматривается новая реологическая модель разбавленного раствора высокополимера в низкомолекулярном растворителе, в рамках которой этот раствор рассматривается как двухфазная среда, одной из фаз которой является ньютоновская жидкость, моделирующая растворитель, а другой – вязкоупругий континуум, моделирующий высокоэластическую сетку, состоящую из отдельных достаточно крупных несвязанных сегментов. Жидкая фаза переносит эти сегменты, деформируя их и легко просачиваясь сквозь них из-за разреженности сетки. Математическая модель по своей структуре подобна моделям двухфазных сред типа жидкость – твердые частицы, в которых фазы взаимодействуют посредством межфазного трения. Основной особенностью модели является то, что вязкоупругая фаза описывается реологическим уравнением состояния типа уравнения Максвелла – Олдройда с верхними конвективными производными, время релаксации в котором связывается с характерным размером сегментов сетки и может значительно превосходить характерное раузовское время релаксации для макромолекулярных клубков. Кроме того, на твердых границах потока для вязкоупругой сеточной фазы представляются физически допустимыми любые краевые условия – от прилипания до проскальзывания.

В работе анализируются результаты применения этой модели к простейшим ламинарным течениям и приводится простейший вариант разработанной на ее основе полуэмпирической двухфазной k, ε, P - модели турбулентности.

Математическое моделирование течений растворов и расплавов линейных полимеров. Теория и численный эксперимент

А.С.Гусев, С.А.Зинович, Г.В.Пышинограй

Кафедра высшей математики, АлтГТУ им. И.И.Ползунова,
Барнаул, Россия

Течения полимерных сред рассматриваются на основе суспензии не взаимодействующих упругих гантелей в анизотропной среде. Получено уравнение для функции распределения, описывающей относительную диффузию бусинок гантели. После осреднения получается замкнутое уравнение для корреляционных моментов функции распределения, которые определяют напряжения, возникающие в суспензии при течении. В этом случае поведение полимерной системы характеризуется четырьмя параметрами: начальной сдвиговой вязкостью, начальным временем релаксации и двумя параметрами наведенной анизотропии. Так как зависимость этих параметров от молекулярных характеристик полимера (концентрации и длины макромолекул) известна, можно исследовать влияние полидисперсности полимерного образца на его реологические свойства. После осреднения вискозиметрических функций по молекулярно – массовому распределению получено, что для зависимости стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига начало нелинейного участка смещается в сторону меньших скоростей сдвига, что наблюдается в экспериментах. На основе полученной реологической модели были исследованы различные типы течений: наложение на стационарный сдвиг малых осциллирующих колебаний в параллельном и ортогональном сдвигу направлениях. Показано, что в случае параллельного сдвига происходит запаздывание колебаний среды относительно вынуждающих колебаний, величина которого растет с ростом частоты. Однако в этом случае

имеются критические значения скорости сдвига, при которых наблюдалось опережение колебаний деформируемой среды относительно вынуждающих колебаний, чего не наблюдается для ортогонального наложения.

Работа поддержана грантом РФФИ 99-15-96014.

ОЦЕНКА РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА В УСЛОВИЯХ ГЕЛИОГЕОФИЗИЧЕСКИХ ВОЗМУЩЕНИЙ.

Ионова В.Г., Смирнов Е.В., Демина Е.Г.,
Канониди Х.Д., Сергеев Н.П., Сазанова Е.А.

*Научно-исследовательский институт неврологии РАМН, г. Москва;
Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения
радиоволн РАН, г.Троицк, Московской обл.; Клиническая больница РАН,
г. Троицк, Московская обл.*

Целью данной работы явился анализ особенностей гемореологических сдвигов в условиях гелиогеофизических возмущений у здоровых людей и больных с ранними проявлениями хронической цереброваскулярной патологии (ХЦВП). Анализировались гемореологические характеристики 261 мужчин, обследованных при скрининге неорганизованного мужского населения в г. Москве за период с октября 1984 г. по декабрь 1985 г. в спокойные дни и в периоды гелиогеофизических возмущений.

Характер изменения вязкости крови (ВК), уровня гематокрита (Ht), концентрации фибриногена (ФГ), способности эритроцитов и тромбоцитов к агрегации у обследуемого контингента мужчин в возрасте 40 ÷ 64 лет (из которых 115 были здоровы и 146 - с ХЦВП) рассматривался в соответствии с данными о состоянии гелиогеофизической обстановки (активные процессы на Солнце, магнитные и ионосферные возмущения). Из исследования исключались лица с наличием сахарного диабета, цирроза печени, нефротического синдрома и заболеваний крови.

Клинические признаки ХЦВП характеризовались наличием комплекса характерных субъективных жалоб, без признаков органического поражения головного мозга у пациентов с атеросклерозом (АТ) или в сочетании АТ с артериальной гипертензией. Установлено, что как у здоровых, так и у больных мужчин гемореологические характеристики имеют тенденцию к росту в дни гелиогеофизических возмущений. В спокойные дни у здоровых мужчин в большинстве случаев наблюдались нормальные величины изучаемых показателей. В условиях гелиогеофизических возмущений у них существенно возрастает способность эритроцитов ($p < 0,001$) и тромбоцитов ($p < 0,001$) к агрегации. Однако, несмотря на увеличение числа случаев с повышенными

показателями Ht и ФГ, средние значения вязкости крови остаются в пределах нормы.

У больных с ХЦВП в спокойные дни так же большинство показателей не отличалось от нормы, за исключением более высоких значений ФГ, составивших $2,64 \pm 0,17$ г/л ($p < 0,05$). При развитии гелиогеофизических возмущений у больных, так же как и у здоровых, отмечается рост агрегационной активности тромбоцитов ($p < 0,002$). Как оказалось, степень повышения агрегации эритроцитов (АЭ) при этом как у здоровых, так и у больных была одинаковой ($29,4 \pm 6,5$ % и $29,5 \pm 13,0$ %). Однако число случаев с такими показателями АЭ у больных в 3 раза меньше, чем среди здоровых, а количество больных с низкими величинами АЭ становится вдвое больше, чем в спокойные дни. Концентрация ФГ у больных с ХЦВП еще выше, чем в спокойные дни ($2,89 \pm 0,15$ г/л, $p < 0,05$), что сопровождается достоверным ростом вязкости крови ($p < 0,05$).

Таким образом, в условиях гелиогеофизических возмущений гемореологические сдвиги у больных с ХЦВП отличаются не только от значений их параметров в спокойные дни, но и от характера гемореологических изменений в этих условиях у здоровых людей. Приведенные данные позволяют заключить, что возможно одним из значимых механизмов воздействия магнитосферных возмущений на организм человека являются их эффекты на состояние реологических свойств крови. У здоровых людей представленные выше гемореологические сдвиги, коррелирующие с активацией геоэффективных процессов на Солнце, по-видимому, носят функциональный, адаптивный характер. Тогда как у больных с ХЦВП, развившейся на фоне патологии магистральных артерий головы атеросклеротического генеза и артериальной гипертензии развивающиеся под действием гелиогеофизических факторов функциональные адаптивные гемореологические сдвиги могут приобретать патологический характер, способствуя как процессам атерогенеза, так и активации гемостатического потенциала в сосудистой системе. Установленные факты воздействия гелиогеофизических характеристик на реологические свойства крови следует учитывать при разработке мер профилактики для защиты организма человека от рассмотренных негативных эффектов окружающей среды.

Реологические свойства крови и факторы риска инсульта у больных с цереброваскулярными заболеваниями.

В.Г.Ионова, В.Е.Смирнов, Ю.Я.Варакин, Г.В.Горностаева, Е.Г.Демина
НИИ неврологии, Москва

Анализировались 475 больных с начальным проявлением хронической цереброваскулярной патологии (ХЦВП) в возрасте 40-64 лет, выявленных в процессе скрининга неорганизованного мужского населения Тушинского района г.Москвы.

Признаки ХЦВП наблюдались у 198 больных атеросклерозом и у 389 пациентов с артериальной гипертензией (АГ).

Исследовались следующие показатели: вязкость цельной крови (ВК), гематокрит (Ht), фибриноген (ФГ), деформационные свойства эритроцитов - ДЭ Hb (%) и - ДЭ вр.ф. (сек), агрегационная способность эритроцитов (АЭ) и тромбоцитов (АДФ-АТ), адреналин-АТ, ристомин-АТ), а также параметры липидного состава сыворотки крови.

При учете возрастного фактора выявлено, что у больных с ХЦВП без АГ старше 60 лет по сравнению с более молодыми существенно выше показатели АДФ-АТ, Адрен-АТ, Рист-АТ. Однако у больных этой группы не установлено зависимости изучаемых показателей от неблагоприятной наследственности, наличия ИБС и курения.

В случаях с ХЦВП+АГ, отягощенной наследственностью, ухудшается ДЭ. Так ДЭ - Hb (%) и ДЭ вр.ф. (сек.) у них составили соответственно 93% и 92 сек. По сравнению с лицами, у которых этот фактор отсутствовал ДЭ-Hb-84%, ДЭ вр.ф.-87 сек. ($p < 0,05$). Наличие ИБС у больных с ХЦВП+АГ сопровождалось существенным и достоверным повышением Ht ($p < 0,05$ %) ФГ ($p < 0,01$), АЭ ($p < 0,05$), ДЭ вр.ф. ($p < 0,001$) и ДЭ (Hb) составила 90% по сравнению с данными больных без ИБС. У курящих пациентов по сравнению с некурящими достоверно была повышена ВК ($p < 0,02$). Уменьшалась ДЭ Hb ($p < 0,001$) и увеличивался показатель ДЭ вр.ф. ($p < 0,01$).

Сопоставление изучаемых данных в зависимости от уровня артериального давления показало отсутствие существенных различий в группах больных ХЦВП с нормотензией, пограничной АГ и "строгой" АГ. У больных с ХЦВП+АГ обнаружено ухудшение гемореологических показателей в случаях, где выявлялись дисциркуляторные расстройства в МАГ, особенно при наличии окклюзии или стеноза артерий. При наличии функциональной недостаточности кровотока отмечено повышение Ht ($46,4 \pm 0,85$ %, $p < 0,01$). В случаях окклюзии или стеноза МАГ выявлено существенное повышение АТ (АДФ-АТ - $61,7 \pm 7,3$ %, ($p < 0,01$), рист.-АТ - $93,4 \pm 24$ % ($p < 0,05$ %).

При изучении взаимосвязи гемореологических характеристик и показателей липидного обмена у лиц с ХЦВП выявлено, что при наличии у больных гиперлипотеидемии II а типа, характеризующейся преобладанием ЛПНП, имеет место повышение АЭ и снижение ДЭ как по сравнению с

типом гиперлипопротеидемии, т.е. с преобладанием ЛПОНП. При сочетанном повышении ЛПНП и ЛПОНП (липопротеидемия II б типа) обнаружены наиболее значимые изменения реологических свойств крови.

Корреляционный анализ данных подтвердил, что состав липидов и липопротеидов крови определенным образом может влиять на реологические свойства крови. Повышение уровня липидов и атерогенных липопротеинов способствует повышению ВК, ухудшению деформационных свойств эритроцитов. Кроме того, снижение уровня ЛПВП, а также утрата их коррелятивных связей с показателями ДЭ в группах больных с ХЦВП указывает на определенное участие липидов и липопротеинов сыворотки крови в регуляторных механизмах, влияющих на реологию крови.

Выявленные закономерности изменений гемореологических параметров при наличии ряда факторов риска инсульта, расширяют наши представления о патогенетических механизмах, лежащих в основе развития ХЦВП и дают основания для профилактического применения средств корректирующих реологию крови у лиц наиболее предрасположенных к инсульту.

RHEOLOGY OF PARTICLE FILLED POLYMERS: THEORY AND COMPARISON WITH EXPERIMENT

A. I. Isayev

Institute of Polymer Engineering

The University of Akron

Akron, OH 44325-0301, U.S.A.

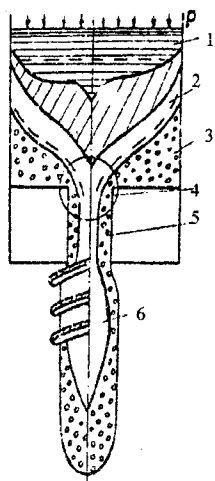
E-mail: aisayev@uakron.edu

Generally, four main approaches have been proposed in literature to describe the rheological behavior of polymer-filler mixtures with particles having low aspect ratios. The first approach, phenomenological in nature, expresses rheological behavior of the mixture using the concept of the yield surface below which the mixture acts as a solid and above which as a viscous or viscoelastic fluid. The limit between these two regions of behavior is generally given in terms of a Von Mises criterion. The second approach, more recent, is based on irreversible thermodynamics and continuum mechanics leading to a closed set of equations intended to describe rheological behavior. In this case, a network theory is utilized dealing with a representation of the phenomena occurring on a microscopic scale to explain the macroscopic stress response to a rate of deformation. The third approach is based on the thermodynamics of quasi-linear irreversible phenomena in which the yield stress appears without introducing a specific yield criterion. Here, it is assumed that the mean stress tensor is a sum of a mean stress, due to matrix flow around flocs of particles and a mean stress in the flocs, due to particle-particle interactions. The particle mode is considered to be elastic and ruptures above a critical elastic energy stored in the flocs. The fourth approach considers that particle-filled polymers form two independent networks. The matrix network is due to the segments of polymer chains between particles. The second network is due to the polymer chains strongly adsorbed on the particle surfaces. The probabilities of creation and loss of both networks during flow are governed by an earlier developed constitutive equation for a polymer network. In the present paper, these existing approaches will be reviewed and a rheological model will be proposed based on a double network created by the entangled polymer matrix and the adsorbed polymer. The presence of such an adsorbed network is evident in our microscopic observation of highly interactive filler-matrix mixtures which would indicate that the polymer in such systems is present in three different forms: (i) moving freely as a coil; (ii) adsorbed to one particle thus forming a brush; (iii) adsorbed on two separate particles creating a bridge. Behavior of both networks during flow is described by a Giesekus viscoelastic constitutive equation. The production of entropy during flow of the mixture is linked to the structure of the mixture self-consistent with the thermodynamics of chemical interactions and fluid mechanics. The transient start-up shear stresses at various shear rates and the shear stress relaxation after cessation of flow and the storage and loss moduli at different amplitudes and frequencies are obtained on nanocomposites of polystyrene filled with fumed silica nanoparticles. The experimental data are compared with the numerical results of the present theory. In addition, the theory is applied to the classical steady-state data obtained by Vinogradov et al.(1972) for polyisobutylenes filled with carbon black particles.

Схема течения полимеров в формующих каналах
Иванов А.В.
ООО "Фирма "Полиэдр", Москва, производство РТИ

В работе на капиллярном и шелевом вискозиметрах исследовались реологические характеристики каучуков, резиновых смесей и пластмасс при следующих сочетаниях факторов воздействия: температура 368-508° К, давление 0,5 - 6,5 МПа, интенсивность ультразвуковых колебаний поршня вискозиметра 1,6-7,2 Вт/см² при частоте колебаний 22 кГц.

Полимер, экструдруемый из вискозиметра имеет 6 основных четко различимых зон деформирования.



В верхней подпоршневой зоне I полимер максимально сжат. Нормальное напряжение, действующее на материал этой зоны вызывает при движении полимера вдоль резервуара ориентацию и реодинамическую деструкцию полимера на контактной поверхности с резервуаром и в слоях, близких к ней, наступающей в местах локального появления максимального значения комплексного фактора определяемого по формуле $W = \tau \cdot v \cdot l_k / d_k^2 \cdot T$ и ведущего к разрыву максимально ориентированные слои экструдата. Для СКЭП $W = 2,75$ Па/сК.

Зона 2 - многослойный заходный конус, центральный угол которого зависит от геометрии резервуара и капилляра вискозиметра, факторов воздействия и молекулярных характеристик полимера. Заходный конус - место зарождения многослойности потока ориентации и деструкции полимера его слоев.

Начало деформирования горизонтальных подпоршневых слоев полимера и переход их в границы заходного конуса осуществляется по мере опускания поршня и в зависимости от указанных выше условий, при этом толщина уменьшается от оси к стенке капилляра. Заходный конус ограничен сбоку и снизу пристенно-придонной зоной 3, полимер который из-за разложения действующих сил на конической поверхности этой зоны и малых скоростей пристенных слоев поступает малыми количествами в формирующийся капиллярный поток, в результате чего полимер этой зоны эвакуируется из резервуара последним, а так как и в капилляре, где полимер этой зоны

находится в пристенных слоях, движущихся с малой скоростью, то степень ориентации у этих слоев невелика и постфакторное разбухание они имеют малое. Деформирование полимера 3 зоны, вызывающее разложение сил на конической поверхности, сжимает внутренние слои, увеличивая в них первую разность нормальных напряжений, в результате чего полимер внутренних слоев претерпевает дополнительную ориентацию (вытяжку) и деструкцию.

4 зона - вход в капилляр - охватывает начало капилляра вершины заходного конуса и пристенно-придонной области. Именно здесь формируется капиллярный поток из ламинарных струй 2 и 3 зон. Формирование сопровождается ориентацией, деструкцией полимера, пульсацией и срывом слоев (последняя наступает из-за неравномерности вязкости по периметру слоя и как следствие появление градиента скоростей в слое). При наложении УЗК ориентация и деструкция полимера этой зоны усиливается, что приводит к грубому фракционированию полимера пристенных слоев при $0,2 < A < 1,4$, где $A = I \cdot P \cdot d_k^2 / l_k \cdot D_p \cdot T$

Здесь: I - интенсивность ультразвука
 P - давление на полимер в резервуаре
 d_k и l_k - диаметр и длина капилляра
 D_p - диаметр резервуара
 T - температура полимера

Зона 5 - полимер в капилляре, характеризуется уменьшением сдвиговых напряжений, дополнительной деструкцией внутренних слоев капиллярного потока, причиной которой является нелинейное ускорение течения в деструктированных слоях или слоях с материалами маловязкими, причем увеличение степени деструкции растет с ростом отношения l_k / d_k^2 , при этом толщина слоев уменьшается, а это вместе с ориентацией макромолекул увеличивает ламинарность потоков, что вместе с ростом диссипативного

разогрева при повышении нагрузок ведет к аномалии вязкости, т.е. к нарушению профиля скоростей сдвига по сечению потока.

Аномалия вязкости, развившаяся в пристенных слоях, является причиной нарушения поверхности экструдата (неустойчивое течение), срыва струи и пробкового течения. Механизм этих явлений заключается в резком возрастании высокоэластической деформации под действием увеличившейся скорости и напряжения сдвига в пристенных слоях, где значение $\tau \cdot v$ максимально изменяется в зависимости от аномалии вязкости, напряжения сдвига и длины оставшегося пути до выхода.

При определенных значениях скорости течения и высокоэластической деформации в наружном и пристенном слоях наступает отрыв наружного слоя в виде кольца. На выходе из капилляра это кольцо наружного слоя, релаксируя, поворачивается в вертикальной плоскости, в результате чего образуется искажение в форме "ёлочки" и другие нарушения поверхности экструдата.

Увеличение давления увеличивает скорость сдвига, при этом рост нормальных напряжений обгоняет рост касательных напряжений, что тормозит движение наружного слоя - вследствие увеличенной силы трения. Расстояние между кольцами-гребнями будет увеличиваться, также как и сами размеры этих колец. Это происходит в силу того, что большие скорости соответствуют отскакиванию больших времен релаксации. В пределе, с увеличением давления или скорости сдвига, когда напряжение сдвига $\tau_{kp} \geq 2 \cdot 10^5$, в пристенных слоях происходит срыв струи, при котором экструдат течет относительно наружного слоя, а не стенок капилляра, т.е. проходное сечение капилляра уменьшается.

Увеличенные скорости сдвига придают течению пробковый характер с резко возросшими расходами. Пробковое течение может быть реализованным и без срыва струи за счет скольжения в наружном слое полимера с малой вязкостью, что наблюдается при введении в наружные слои маловязких компонентов.

Пробковое течение имеет место и при стержневом движении полимера с высокими напряжениями сдвига (с малой разницей напряжений по радиусу в подпоршневой зоне 1).

В качестве маловязкого материала может выступать деструктировавший полимер, либо низкомолекулярная фракция полидисперсного полимера или смеси полимеров. При "пробковом" течении тонкая пленка из маловязкого материала на поверхности экструдата появляется на входе в капилляр или в нем, т.е. место ее зарождения - заходный конус перед капилляром (4 зона), где при критическом напряжении $\lg \tau_r = 5,2 - 5,3$ происходит деструкция С-С связей основной цепи наиболее нагруженного слоя.

Зона 6 - полимер, выходящий из капилляра, характеризуется разбуханием экструдата за счет дезориентации ориентированных в результате течения макромолекул, а так как наиболее ориентирована центральная струя (но еще не деструктирована) то основная доля разбухания приходится на нее. Но разбухание экструдатов за счет дезориентации средних слоев не является единственным механизмом, т.к. экспериментально в работе показано, что при расположении в средних и центральных слоях экструдата материала с меньшей вязкостью происходит натекание в оболочку из внешнего слоя с большей вязкостью.

Одновременно на выходе из капилляра происходит релаксация оставшегося напряжения сдвига, а т.к. наибольшее его значение в поверхностном слое, то релаксация его вызывает разрыв и поворот поверхностного слоя (релаксация растянутой пленки), что выражается в направлении искажений поверхности экструдата в сторону движения, чему способствует разбухание средних слоев.

Нарушение поверхности экструдата может происходить за счет неравных скоростей на выходе экструдата с разной вязкостью, хотя до начала "пробкового" течения наружная пленка в капилляре одинакова по всему периметру и поверхности.

При определенных значениях размеров капилляра и факторов воздействия возможно закручивание экструдата вследствие релаксации касательных напряжений действующих в горизонтальной плоскости.

На полимере однородном (с малой полидисперсностью) "неустойчивое" течение возникает как результат деструкции средних слоев, что даст возможность послойной релаксации струи, при этом внутренние слои релаксируют с разбуханием слоев, наружные слои, релаксируя под действием напряжения сдвига у стенки выворачивают деструктировавший слой наружу, что и приводит к нарушению поверхности экструдата.

Увеличение длины капилляра и снижение давления способствует уменьшению конечных значений напряжений сдвига, что устраняет эффекты неустойчивого течения.

Согласно предлагаемой схеме влияние УЗК на увеличение расходов экструдатов, связано с дополнительной ориентацией и деструкцией под действием динамических нормальных напряжений (от высокочастотного сдвига) появление которых по времени сопоставимо с малыми временами релаксации.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МУЧНЫХ КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Иванникова Е.И., Жилина Т.С., Иванникова Т.В.

Московский Государственный Университет сервиса

В разнообразном ассортименте кондитерских изделий значительное место занимают мучные кондитерские изделия. Мучные кондитерские изделия, благодаря высокому содержанию углеводов, жиров и белков являются высококалорийными, хорошо усвояемыми продуктами, обладающими приятным вкусом и привлекательным внешним видом.

Основным сырьем для производства мучных кондитерских изделий является мука, сахар, жиры, молоко и яйцапродукты. Питательная ценность характеризуется энергетическими достоинствами продукта питания, т.е. энергоспособностью пищи, биологической ценностью. Высокие потребительские свойства в первую очередь предопределяются высококачественным сырьем. От ее качества зависит качество выпускаемой продукции. Исследование реологических свойств приготовленного теста позволяет сделать выводы о качестве выпускаемой продукции.

Нами были проведены исследования пшеничного теста с целью его характеристики по показателю реологических свойств. Исследования проводили на Реотесте-2 при температуре 20° и 32°С. Полученные данные характеризует течение теста, как ярко выраженную аномалию: вязкость падает с увеличением скорости деформирования. Пшеничное тесто по виду полученной кривой вязкости можно отнести к типичным псевдо - пластическим телам. С уменьшением вязкости возрастает скорость деформирования пшеничного теста, т.е. аномалию вязкости можно связать с усугубляющимся при течении разрушением структуры теста. Конкретный вид этого разрушения будет зависеть от природы - взаимодействия в системе и связан, как с распадом коагуляционных структур, образованных взаимодействием твердых частиц (нерастворимых компонентов муки, зерен крахмала) через тончайшие прослойки дисперсной среды, так и разрушением надмолекулярных образований белковых структур.

Исследование вязко - упругих свойств пшеничного теста позволило проследить за изменением вязко - упругих свойств и изучить методом амплитудных гармонических колебаний изменение этих свойств в тесте по времени. Установлено, что в тесте происходят существенные структурные изменения, приводящие к резкому возрастанию упругости системы, наблюдается изменение модуля упругости и тангенса угла механических потерь.

В процессе исследований получено качественное сопоставление изменения силы внешнего трения пшеничного теста во времени с его реологическими свойствами. Показано, что падение адгезионной составляющей силы внешнего трения во времени можно объяснить исходя из представлений о накоплении упругой энергии теста.

Влажность теста оказывает существенное влияние на влажность изделий, выход хлеба и структурно - механические свойства теста. Как правило, тесто готовят с предельной влажностью, что обеспечивает стандартную влажность хлеба. Если влажность хлеба меньше нормы, снижается выход хлеба, увеличивается расход муки. Температура полуфабрикатов колеблется в пределах 26 до 35°С. При снижении температуры полуфабрикатов замедляется процесс спиртового и молочнокислого брожения, понижается активность ферментов, замедляется как образование, так и гидролиз клейковины. Необходимую температуру и влажность теста получают, обеспечивая нужное количество и температуру воды, взятой на замес теста

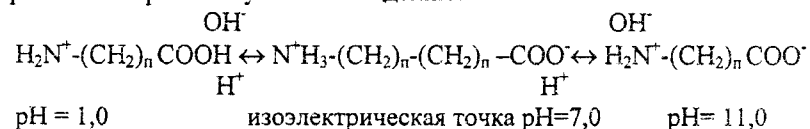
СТРУКТУРНЫЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛКОВЫХ МОЛЕКУЛ, ИХ ЭКОЛОГО – ПРОФИЛАКТИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Иванникова Т.В., Коробан В.А.

Московский Государственный Университет сервиса

Снабжение организма человека необходимым количеством аминокислот – основная функция белка в питании. Повсюду, где мы встречаем жизнь, мы находим, что она связана с каким-либо белковым телом, и где мы встречаем белковое тело, которое не находится в процессе разложения, мы без исключения встречаем и явления жизни. Наиболее характерной особенностью элементарного состава белков является наличие довольно постоянной доли азота. В большинстве случаев его содержание находится в пределах 15-18% от сухого веса.

Высокий молекулярный вес – особенность весьма важная и характерная, потому что характеризует их реологические свойства. Характерной особенностью белков является способность к существенным изменениям физико-химических и биологических свойств без одновременного изменения состава и расщепления пептидных связей в молекуле. В процессе приготовления и кулинарной обработки пищи белки могут претерпевать разнообразные превращения. Они связывают воду, т.е. проявляют гидрофильные свойства. При этом они набухают, увеличивается их масса и объем, а изменение приводит к изменению реологических свойств, к улучшению или ухудшению свойств пищевого продукта. Набухание белка сопровождается его частичным растворением. Гидрофильность отдельных белков зависит от их строения. Имеющиеся в их составе и расположенные на поверхности белковой макромолекулы гидрофильные $-CO-NH-$ (пептидная связь), аминогруппы $-NH_2$, карбоксильные $-COOH$ группы притягивают к себе молекулы воды, строго ориентируют их на поверхности молекулы. Окружающие белковые глобулы гидратная (водная) оболочка препятствует агрегации, а следовательно, способствует устойчивости раствора белка и препятствует его осаждению.



В изoeлектрической точке белки обладают наименьшей способностью связывать воду, происходит разрушение гидратной оболочки вокруг белковых молекул, поэтому они соединяются, образуя крупные агрегаты. При изменении pH среды молекула белка становится заряженной и его гидратационная способность меняется. При ограниченном набухании концентрированные белковые растворы образуют сложные системы. Их эколого – профилактическая безопасность особо влияет на качество пищевой продукции, создаются условия.

Гидрофильные свойства белков, т.е. их способность образовывать студни, стабилизировать суспензии, эмульсии и пены имеют большое значение в пищевой промышленности. Различная гидрофильность клейковинных белков – один из признаков, характеризующих качество зерна и получаемой из нее муки. Гидрофильность белков зерна и муки играют большую роль при хранении и переработке зерна, в хлебопечении. Тесто, которое получают в хлебопекарном производстве, при изготовлении мучных кондитерских изделий, представляет собой набухший в воде белок, концентрированный студень, содержащий зерна крахмала. При денатурации белка происходит изменение физических свойств, снижается растворимость, способность к гидратации, теряется его биологическая активность, в то же время увеличивается активность некоторых химических групп, облегчается воздействие на белки протеолитических ферментов, а следовательно, они легче гидролизуются. Степень тепловой денатурации зависит от температуры, продолжительности нагрева, влажности и реологических свойств.

Реология водных суспензий на основе углерода с мозаичной поверхностью частиц

Ижик А.П., Петрова М.К., Абросенкова В.Ф., Урьев Н.Б.

Институт физической химии Российской академии наук
117915, Москва, Ленинский просп., 31

Проведены экспериментальные и теоретические исследования процессов структурообразования в высокодисперсных системах на реальной водоугольной суспензии и на ее модельной системе, состоящей из специально изготовленного технического углерода с известной степенью окисленности твердой фазы (20%), моделирующей мозаичную (лиофобно-лиофильную) природу поверхности частиц. В работе также используется принципиально новая модель устойчивой высококонцентрированной водоугольной суспензии, состоящей из высокодисперсной матрицы и введенной в нее грубодисперсной фракции.

Построена теория, позволяющая определить вязкость концентрированной бидисперсной системы со структурообразующей высокодисперсной фракцией, и вид зависимости вязкости от гранулометрического состава. Определен вид зависимости эффективной вязкости суспензии с обобщенной ньютоновской (степенной) средой от объемного содержания частиц ϕ . Показано, что вязкость суспензии пропорциональна вязкости среды (т.е. они характеризуются одинаковой зависимостью от скорости сдвига). На трехмерной решетке небольшого размера изучен процесс образования бесконечного кластера и получены условия его возникновения при различных концентрациях и доле лиофилизации поверхности, что позволило изучить механизм агрегации в высококонцентрированных суспензиях. Показано, что модельная система на техническом углероде и реальная водоугольная суспензия ведут себя как степенные жидкости.

Для лиофилизации поверхности твердых фаз и регулирования процессами структурообразования в водо-углеродных суспензиях в работе использовано новое эффективное, нами синтезированное, поверхностно-активное вещество анионного типа на основе негидрированных жидких продуктов пиролиза углеводородов. Отмечено значительное понижение предельного напряжения сдвига водо-углеродных суспензий с новой добавкой, вместе с тем их более высокая устойчивость во времени по сравнению с широко применяемой промышленной добавкой НФ. Новое синтезированное поверхностно-активное вещество, для получения которого используются отходы промышленного производства, позволило в процессе регулирования структурообразованием водо-углеродных суспензий успешно заменить используемые в настоящее время более дорогостоящие добавки типа нафталинформальдегидов (НФ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 00-03-32282 и № 00-15-97327.

RHEOLOGICAL PARAMETERS OF PROTEIN INTERFACIAL LAYERS IN MIXTURE WITH OTHER COMPONENTS

V.N.Izmailova,* G.P.Yampolskaya*, S.M.Levachev*, P.V.Nuss**,
Z.D.Tulovskaya*, B.N.Tarasevich*

*Chemistry Faculty, Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow,
118 999, Russia

**Institute of Eye Deases, Russian Academy of Medical Science, Rossolomo11,
Moscow, Russia

The study of multi-component and multi-phase systems, consisting of two immiscible liquids and surfactants is of significant theoretical and practical importance. In such a case systems can reveal a complex phase behaviour with the formation associative, liquid crystal structures, microemulsions. In several cases at the liquid-liquid interface interfacial layers are formed with specific rheological parameters, determining emulsion stabilization. This stabilization factor is referred to Reh binder structure- mechanical barrier. The current problem is to study mechanism of such interfacial layers formation, structure and peculiarities of rheological behaviour and mode of their operation in emulsion stabilization, when stabilizer is presented by natural macromolecular components [1]. Functional activity of proteins in the systems stabilized by proteins are considered as good models for biological processes [2,3]. Flow curves of protein interfacial layers show yield limits and are characterized by modules of elasticity and viscosities. When an interfacial layer is formed due to interpolymer association, rheological parameters develop synergism. This effect is attributed to hydrophobic interactions between the particles which carry out the same electrical charge. Interpolymer association leads to the formation of various specific structures, such as crystal-, gel-like and others.

References

- 1.Izmailova V.N., Yampolskaya G.P., Tulovskaya Z.D. // Kolloidn.Zhurnal 1998, 50, No 5, 598 (Russ)

2. Izmailova V.N., Yampolskaya G.P. "Properties of Protein Layers at liquid interface" in "Proteins at Liquid Interfaces", D. Mobius and R. Miller (eds), Elsevier, Amsterdam, Elsevier, 1998, 7, 103-148.

3. Izmailova V.N., Yampolskaya G.P., Summ B.D. "Surface phenomena in the protein systems" M. Khimiya, 1988, p.214.

МОДЕЛЬ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ В ДИНАМИКЕ ПОЛИМЕРОВ

В.И.Иржак, С.Е.Варюхин, Л.И.Кузуб

Институт проблем химической физики РАН

Черноголовка Московской области

E-mail: irzhak@icp.ac.ru

Показано, что динамические свойства полимеров при температурах выше T_c (высокоэластическое состояние, расплав, концентрированные растворы) адекватно описываются моделью сетки физических узлов, которые возникают как следствие кооперативного эффекта слабых связей и/или как результат "solid-like" флуктуаций плотности, и времена жизни которых порядка максимального раузовского времени.

Введено представление об эффективном времени релаксации как характеристике функции распределения по временам релаксации (спектра времен релаксации). Предложен метод оценки ширины распределения как отношения $\langle \tau \rangle_w / \langle \tau \rangle_n$,

где

$$\langle \tau \rangle_w = \frac{G'(\omega)}{\omega \cdot G''(\omega)}, \quad \langle \tau \rangle_n = \frac{G''(\omega)}{\omega \cdot G_0}$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-33358)

MELT RHEOLOGY AND EXTRUDATE MORPHOLOGY OF POLYSTYRENE POLYBUTADIENE BLENDS

Susan Joseph¹, S. Thomas² and Z. Oommen³

¹ St. Stephen's College, Pathanapuram.

² School of Chemical Sciences, Mahatma Gandhi University, Kottayam, Kerala. 686 560.

³ Department of Chemistry, CMS College Kottayam.

Abstract

Blends of Polystyrene (PS) and Polybutadiene (PB) were prepared by melt mixing in a Haake Rheocord Mixer. The melt rheological behaviour of the blend system was studied using a capillary rheometer. The effect of blend ratio and shear stress on the melt viscosity of the system was investigated. From the plots of shear stress against viscosity, it is clear that as the shear stress increases melt viscosity of the system decreases. This is an indication of pseudoplastic behaviour. The melt viscosity of polybutadiene is higher than that of polystyrene. With the increase in weight fraction of PS, the melt viscosity of the system decreases. Experimental viscosity values are found to be above the log-additivity values and below the line of additivity rule of mixtures. The observed negative deviation is due to the high inter layer slip between the phases. The elastic properties of the system such as principal normal stress difference, elastic shear modulus and recoverable shear strain were calculated from the die swell values and shear stress data obtained from rheology analysis. The morphology of the extrudates were analysed by Scanning Electron Microscopy. From these studies it can be noted that as the shear rate increases the particle size decreases considerably. The decrease in viscosity with shear rate can also be attributed to the decrease in particle size with increase in shear rates. From the SEM of 50/50 PS/PB system it is evident that at this composition the system exhibits a co-continuous morphology while the other compositions exhibit dispersed phase morphologies.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СМОЛ.

Л.Б.Кандырин, В.Н.Кулезнёв.

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова.

Методом оптической микроскопии в фазовом контрасте исследована фазовая структура некоторых смесей промышленных термореактивных смол, как близких по химической природе и механизмам отверждения (смеси эпоксидных смол, смеси ненасыщенных полиэфирных смол), так и значительно различающихся между собой (смеси эпоксидных и полиэфирных смол, смеси эпоксидных и фурановых смол). Установлено, что, применяя различные температурные режимы отверждения, однофазные смеси близких по природе смол можно превращать в двухфазные отвержденные продукты, а двухфазные смеси - превращать в однофазные отвержденные продукты. Методом термомеханического анализа показано, что оптически прозрачные смеси термореактивных смол обладают единственными температурами стеклования, а двухфазные смеси с четко выраженной эмульсионной структурой обладают двумя температурами стеклования. Зависимости некоторых механических характеристик (модуля, прочности при разрыве) от состава отвержденных композиций для однофазных смесей оказались близкими к аддитивным, а аналогичные зависимости для двухфазных смесей описывались S-образными кривыми с минимумом или максимумом.

АНТИТРОМБОГЕННАЯ АКТИВНОСТЬ СТЕНКИ СОСУДОВ У БОЛЬНЫХ БРОНХИАЛЬНОЙ АСТМОЙ

Саратовский государственный медицинский университет,
кафедра госпитальной терапии лечебного факультета

В исследованиях, посвященных изучению состояния системы гемостаза при бронхиальной астме (БА), основное внимание уделялось изучению плазменного (изменение вязкости крови) и клеточного (изменение агрегационной способности и деформируемости эритроцитов) компонентов. Менее изученными остаются функциональная активность тромбоцитов, а также сосудистый компонент, и прежде всего антитромбогенная активность сосудистой стенки, влияющая на реологические свойства крови.

Целью работы было изучение особенностей антитромбогенной активности стенки сосудов у больных БА. Обследовано 115 больных БА (38 мужчины и 77 женщин), средний возраст $42,1 \pm 1,09$ лет. У 14 (12,2%) пациентов степень тяжести заболевания в соответствии с рекомендациями GINA определялась как легкая персистирующая, у 49 (42,6%) больных как среднетяжелая, у 52 (45,2%) – как тяжелая. Большинство пациентов обследовано в динамике: при поступлении в стационар (период обострения) и через 2-2,5 недели перед выпиской (период стихающего обострения). Больные были разделены на 2 группы. Первую группу составили 86 пациентов (средний возраст $42,9 \pm 1,14$) в фазе обострения заболевания; вторую группу составили 73 пациента (средний возраст $41,2 \pm 1,22$) в фазе стихающего обострения. Контрольную группу составили 27 практически здоровых добровольца.

Для оценки антитромбогенной активности стенки сосудов использовали метод создания кратковременной локальной ишемии, которая ведет к освобождению из эндотелия здоровых людей в кровь простациклина, антитромбина III, активаторов пламиногена (манжеточная проба). По разнице в содержании или активности этих факторов в крови, взятой до и после манжеточной пробы, судят о состоянии антитромбогенной активности стенки сосудов.

Выявлено достоверное снижение антиагрегационной, антикоагулянтной и фибринолитической активности стенки сосудов у больных БА в период обострения по сравнению с исследуемыми параметрами у лиц контрольной группы ($p < 0,05$). При анализе исследуемых показателей у пациентов с различной тяжестью заболевания было выявлено, что в период обострения у больных с легкой и среднетяжелой БА имеется снижение антикоагулянтной и фибринолитической активности стенки сосудов ($p < 0,05$). У пациентов с тяжелой астмой отмечено нарушение всех исследуемых компонентов антитромбогенной активности эндотелия (антиагрегационной, антикоагулянтной и фибринолитической) ($p < 0,05$). Таким образом, у больных с тяжелой БА в период обострения имеется снижение функциональной активности стенки сосудов, связанное с нарушением синтеза простациклина, антитромбина III, активаторов пламиногена.

В период стихающего обострения у больных БА сохраняется нарушение антикоагулянтной активности стенки сосудов по сравнению с антикоагулянтной активностью эндотелия у здоровых лиц ($p < 0,05$). Антиагрегационная и фибринолитическая активность сосудистой стенки становятся сопоставимыми с антиагрегационной и фибринолитической активностью эндотелия у лиц контрольной

группы ($p > 0,05$). При анализе показателей антитромбогенной активности стенки сосудов у больных БА в зависимости от степени тяжести выявлено, что у пациентов с легкой астмой в период стихающего обострения сохраняются сниженными показатели антикоагулянтной и фибринолитической активности стенки сосудов ($p < 0,05$). У пациентов со среднетяжелой БА отмечено достоверное повышение антикоагулянтной активности эндотелия ($p < 0,05$), которая становится сопоставимой с антикоагулянтной активностью сосудистой стенки у лиц контрольной группы. Также наблюдается восстановление фибринолитической активности сосудистой стенки, которая становится сопоставимой с фибринолитической активностью эндотелия у здоровых лиц. При анализе антитромбогенной активности сосудистой стенки у пациентов с тяжелой БА отмечено, что в период стихающего обострения у них также наблюдается восстановление фибринолитической активности стенки сосудов. В то же время, у пациентов этой группы в период стихающего обострения сохраняются нарушения антиагрегационной и антикоагулянтной активности стенки сосудов, которые достоверно ниже, чем аналогичные показатели у лиц контрольной группы ($p < 0,01$ и $p < 0,05$ соответственно) и у больных со среднетяжелой БА ($p < 0,05$). Таким образом, в период стихающего обострения у пациентов легкой формой астмы сохраняются нарушения антитромбогенной активности сосудистой стенки, выявляемые уже в период обострения заболевания. В то же время можно отметить тенденцию к повышению антикоагулянтной активности стенки сосудов, которая, однако, не достигает уровня антикоагулянтной активности стенки сосудов у лиц контрольной группы. У больных со среднетяжелой БА в период стихающего обострения отмечено полное восстановление антитромбогенной активности сосудистой стенки. У пациентов с тяжелой БА в период стихающего обострения сохраняются нарушения антикоагулянтной и антиагрегационной активности стенки сосудов, при восстановлении ее фибринолитической активности.

Проведенное исследование выявило нарушение антитромбогенной (антиагрегационной, антикоагулянтной, фибринолитической) активности стенки сосудов по сравнению с показателями функциональной активности эндотелия у здоровых лиц. Учитывая снижение антитромбогенной активности стенки сосудов уже у пациентов с легкой БА, можно говорить о том, что функциональная активность эндотелия нарушается уже на ранних стадиях заболевания. Наиболее выражены эти изменения у больных тяжелой БА в фазе обострения, когда выявляются нарушения активности сосудистой стенки в отношении синтеза простациклина, антитромбина III, активаторов пламиногена. У больных БА факторами, вызывающими нарушение функциональных свойств сосудистого эндотелия, могут быть воспаление, гипоксемия, аллергия, нарушение функциональной активности тромбоцитов, влияние гистамина, серотонина, лейкотриенов и т.д. Снижение антитромбогенной активности эндотелия может привести к адгезии и агрегации тромбоцитов, образованию и отложению фибрина на сосудистой стенке, то есть к повышению риска тромбообразования у этой категории пациентов. Нарушение антитромбогенной активности сосудистой стенки может также способствовать усугублению вентиляционных и метаболических нарушений функции легких, замыкая, таким образом, порочный круг и способствуя прогрессированию течения БА. Полученные данные позволяют считать целесообразным обсуждение вопроса о необходимости включения в комплексную терапию больных с тяжелой БА в период обострения препаратов, улучшающих функциональную активность сосудистой стенки (например, ингибиторов АПФ, витамина Е и т.д.).

Особенности процессов отверждения модифицированных эпоксиаминных композиций.

Кербер М.Л., Горбунова И.Ю., Алдаков Д.А., Казаков С.И.

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

Эксплуатационные характеристики изделий из сетчатых полимеров во многом определяются технологией их получения. Сшивание обязательно сопровождается значительным изменением реологических характеристик вследствие перехода из начального жидкого состояния в высокоэластическое или стеклообразное. Кроме того, вязкоупругие характеристики полуфабриката и готового продукта являются определяющими с точки зрения аппаратного оформления процесса, подбора оптимальных условий его проведения.

Зависимость вязкости от времени отверждения при разных температурах, т.е. "жизнеспособность", является важной характеристикой отверждающейся системы. Поэтому первая стадия процесса отверждения - гелеобразование - исследовалась методом ротационной вискозиметрии.

Для всех исследуемых композиций начальный участок зависимости вязкости от времени отверждения носит экспоненциальный характер, т.е. формула 1 достаточно точно описывает процесс отверждения.

$$\eta = \eta_0 \exp(kt) \quad (1)$$

где k - константа, характеризующая кинетику нарастания вязкости, η_0 - начальная вязкость.

Температурная зависимость констант k для данных систем подчиняется уравнению Аррениуса, поэтому по ней была рассчитана энергия активации процесса гелеобразования.

Известно, что процесс отверждения эпоксидной смолы аминами вблизи геле-точки может быть описан уравнением (2):

$$\eta/\eta_0 = (1-t/t^*)^{-a} \quad (2)$$

где t^* - время гелеобразования.

Также было исследовано влияние наполнителя - нитрида бора - и модификаторов на процесс гелеобразования.

В данной работе для изучения процесса отверждения использовались также методы динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, преимущество которых является возможность изучения процесса отверждения от начала до конца на одном образце. Были получены

зависимости модуля упругости G' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от времени отверждения при различных температурах.

Для описания изменения степени превращения в процессе отверждения могут быть использованы различные математические модели. Из литературы известно, что аналогичные зависимости, полученные в процессе отверждения эпоксидных смол аминами, удовлетворительно описываются реокинетическим уравнением первого порядка:

$$d\beta/dt = k(1-\beta) \quad (3)$$

где k - константа скорости реакции,

β - степень превращения,

В интегральной форме:

$$\ln(1-\beta) = kt.$$

Метод ДСК широко используется для изучения процесса отверждения различных олигомерных систем. Однако метод ДСК чувствителен только на начальном этапе процесса отверждения. Вероятно, гелеобразование приводит к замедлению процесса отверждения и калориметрия не чувствует очень небольшое выделение тепла при дальнейшем протекании процесса отверждения. В то же время вклад образования новых химических связей при больших степенях превращения очень значителен. Основные изменения модуля упругости, физико-механических свойств и температуры стеклования происходят после завершения реакции по калориметрическим данным.

При помощи консольного метода нами были определены значения внутренних напряжений от времени отверждения при различных температурах. Повышение температуры приводит к увеличению внутренних напряжений, а введение пластификатора - к существенному уменьшению.

Таким образом, в работе изучено влияние наполнителя и модификаторов на процесс отверждения эпоксиаминной композиции. Показано, что между прочностью, величиной внутренних напряжений и параметрами отверждения существует взаимосвязь.

ВЛИЯНИЕ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Коробан В.А., Иванникова Е.И., Буланова Е.В.
Московский Государственный Университет сервиса

Пектиновые вещества – это высокомолекулярные соединения (пектиновые кислоты, пектины и протопектины), содержащиеся в растительных соках и плодах яблок, лимонов и других фруктах, мясистых плодах свеклы и моркови. По современным представлениям в основе строения пектиновых веществ лежит полигалактуроновая кислота или пектиновая кислота, построенная из остатков Д – галактуроновой кислоты, соединенных α - 1,4 –гликозидными связями.

Пектиновые вещества, выделяемые из различных растений весьма разнообразны и отличаются степенью полимеризации (20000 – 200000), содержанием метильных групп, ионов металлов, различной кислотностью и способностью образовывать гели. Пектиновые вещества легко образуют студни с сахарами и кислотами, что очень широко используется в пищевой промышленности для изготовления желе и мармеладов. Пектиновые вещества играют полезную роль в организме человека: они регулируют работу кишечника, являются противоядием при некоторых отравлениях.

В связи с тем, что пектиновые вещества сложные соединения и состоят из комплекса органических кислот, выделить их в чистом виде и исследовать реологические свойства оказалось делом очень сложным. Нами были взяты в качестве сравнительного образца водные растворы высокомолекулярного соединения – полиакриламида разных концентраций, используемого в медицине, для процесса флокуляции пищевых систем, флотации руд. Эффективность действия полиакриламида и пектиновых веществ, связывают с высокой молекулярной массой, характеристикой которой может служить вязкость их растворов.

Нами замечено, что изменение рН среды приводит к увеличению вязкости растворов, по – видимому, это связано с различной конформацией молекул исследуемых соединений.

На основании предварительных исследований отмечено, что длинная цепочка молекул, состоящая из звеньев природных высокомолекулярных веществ, может быть выделена этиловым спиртом из водных растворов. Условия и техника проведения процесса подтверждают дальнейшие исследования. В последующем выделенный чистый продукт растворялся в водной среде, с приготовлением растворов разных концентраций и нами изучался механизм взаимодействия полиакриламида и пектиновых веществ в разных средах.

Исследованиями установлено, что с возрастанием концентрации высокомолекулярных соединений, у полиакриламида и пектиновых веществ увеличивается возможность взаимодействия отдельных макромолекул как между собой, так и с компонентами системы, поэтому измерения проводились на ма-

лых водных концентрациях систем в зависимости от рН среды. Флокулирующие свойства и желирующая способность изучаемых объектов определялась нами в разных температурных режимах и рН среды. Исследованиям подвергались пищевые массы, с содержанием моно, ди и полисахаридов, белков, аминокислот и др.

Отмечено, что при введении пектиновых веществ разных концентраций, процессы желирования, студнеобразования, загущения растворов очень сильно изменяются, что позволило установить зависимость кислотности и содержания сахаров от количественного состава пектиновых веществ в системе.

Durability and Rheology of Viscoelastic Adhesives

S.V.Kotomin, T.A. Borodulina, M.M. Feldstein, V.G.Kulichikhin

*Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
29, Leninskii Pr., 117912 Moscow, Russia
tel (095)9554233 fax (095)2302224, e-mail: svk@ips.ac.ru*

Fracture of elastic adhesives is normally studied by dynamic methods (peel and tack tests). Fundamental information about the structure and properties of adhesives may also be obtained by the analysis of long-term durability of adhesive joints under action of constant debonding force. Although durability of the viscoelastic adhesive joints in many cases has a crucial practical importance, only a few works are devoted to this issue.

Transition from the fluid to the high elastic state is a relaxation process and the behavior of the viscoelastic adhesive under stress depends on the rate of deformation.

We studied a durability and fracture kinetics of a pressure-sensitive adhesive poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP) - poly(ethylene glycol) -(PEG) hydrogel and of typical elastomer - uncured polybutadiene (PB). A novel experimental procedure - squeeze-recoil technique (SQRT) was used. This technique provides comprehensive characterization of viscoelastic and adhesive properties of the material on small sample in one test cycle.

Adhesive elastic film under loading is in triaxial stress state. Cohesive, miscellaneous cohesive-adhesive and adhesive fractures may be observed depending on stress value. The nucleations of microcavities in the sample before fracture was monitored by light transmittance and observed with microscope.

The long-term durability of the joints in the case of cohesive rupture is related to the stress σ , temperature T and molecular mass, M_n , by the following equation:

$$t^* = B_1(\sigma)^{-m} \exp \frac{U}{kT} M_n^\alpha$$

Where U - activation energy of the rupture process; B_1 , m and α are constants characterizing material.

The results of experiments carried out under triaxial stress proved a validity of this equation both for PVP-PEG hydrogels and PB elastomer and were compared with the data obtained for the same samples under simple shear and uniaxial extension.

THE INFLUENCE OF NON-IONIZING SURFACE-ACTIVE AGENTS ON STABILITY OF THE FOAMY COMPOSITIONS ON BASIS OF POLYVINYL ALCOHOL

R.V.Khokhov, I.N.Illarionov, A.N.Gromov

The water-base foams are used as protective screening covers for localization leaks of different ecotoxicants and for cleaning any surfaces [1,2]. The foamy gelating composition, consisting of 6% water solution polyvinyl alcohol (PVA), zink oxide (concentration 0,6%), suspended in PVA solution and 0,2-0,6% water solution ferric chloride was studied in work [3]. The stability of this foamy composition was 5-7 days.

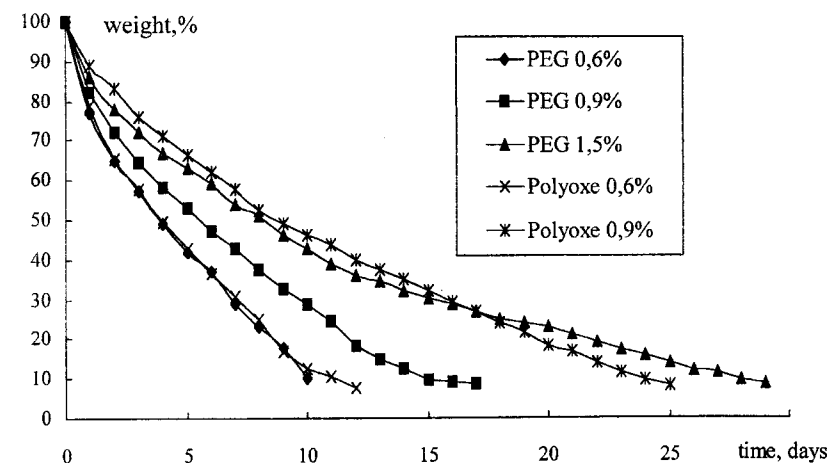


Fig. Time dependence of foams weight

As effectivity of using this foamy composition depend on amount water in foam, and, consequently, on stability, the search of foaming composition, which keep their screening properties and have higher stability, was conducted.

In work it was studied influence of non-ionizing surface-active agents:

- 1) polyethylene glycol- molar weight 40000 in amount 0,6-1,5%;
- 2) high molecular polymer of ethylene oxide like "polyoxe"-molar weight 500000 in amount 0,6 and 0,9% on stability of this foaming composition.

The kinetics of loss water from foamy composition at temperature 17-23 degrees and relative humidity 45-55%. The dependencies of losses water by foamy composite on time are showed on the illustration.

The experimental results allow to say, that stability of foamy compositions rise in 2,5-5 time with addition non-ionizing surface-active agents (SAA). The increasing of molar weight of SAA lead to rise stability of foam in 1,5 time. Thus, the foams, containing 0,9% polyethylen glycol, was stable during 17 days, while the stability of foams, containing 0,9% "polyoxe" was 25 days.

1.Ziden A.J., Urdin M.I., "The providing systems of industrial ventilation". Moscow House of scientific and technical propaganda, 1970, pp. 65-68.

2.Farison R., Pat USA №3518118, 30/VI, 1970.

3.Vlasenko S.G. "The foams. Physical and chemical properties and employment", Lecture's thesis's, Penza, 1985, pp.36-37.

Moscow Military university radionational chemical and biological defence

ВЛИЯНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Хохлов Р.В., Илларионов И.Н., Громов А.Н.

Водосодержащие пены применяются в качестве защитных экраняющих покрытий для локализации проливов экотоксикантов, а также для очистки от загрязнений различных поверхностей /1,2/. В работе /3/ изучалась гелеобразующая композиция, основными составляющими которой являются: 6% водный раствор поливинилового спирта (ПВС), суспензированный в растворе ПВС оксид цинка, концентрацией 0,6% и 0,2...0,6% водный раствор хлорида железа (III). Стабильность данной пенной композиции составила 5...7 суток.

Так как эффективность применения данной пенной композиции зависит от содержания в пене воды, а, следовательно, и стабильности, это обусловило

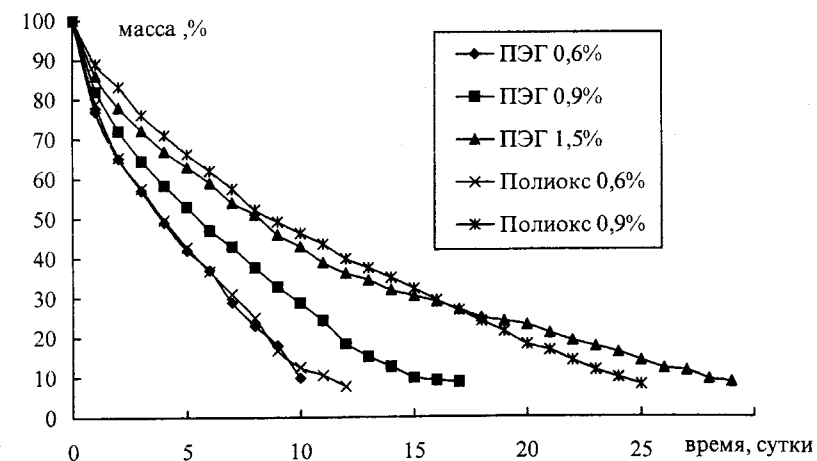


Рис. Зависимости массы пены от времени

поиск пенообразующих композиций, которые, сохраняя экранирующие свойства, отличались бы более высокой стабильностью.

В работе изучалось влияние добавок неионогенных ПАВ: 1) полиэтиленгликоль (ПЭГ) мм 40000 в количествах 0,6...1,5%; 2) высокомолекулярный полимер оксида этилена типа «полиокс» мм 500000 в количествах 0,6% и 0,9% на стабильность данной гелеобразующей композиции. Исследовалась кинетика потери воды из пенных композиций при температурах 17...23°C и относительной влажности воздуха 45...55%. На рисунке приведены зависимости потерь воды пенными композициями от времени.

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что стабильность пенных композиций при добавлении неионогенных ПАВ увеличивалась в 2,5-5 раз. С увеличением молекулярной массы ПАВ стабильность пен увеличилась в 1,5 раза. Так у пен, содержащих 0,9% ПЭГ, стабильность составляла 17 суток, а у пен, содержащих 0,9% «полиокса», данное время составляло 25 суток.

1.Зиден Э.Я., Урдин М.И. В кн.: «Обеспыливающие устройства промышленной вентиляции». Моск. дом НТ пропаганды им. Ф.Дзержинского, 1970, с.65-68.

2.Farison R. Пат. США №3518118, 30/VI, 1970.

3.Власенко С.Г. Пены. Физико-химические свойства и применение. Тезисы докл., Пенза, 1985, с.36-37.

Москва, Военный университет радиационной, химической
и биологической защиты

MELT RHEOLOGY OF LCP-BLENDS

Marek Kozlowski

Wroclaw University of Technology, Institute of Materials Science and Applied Mechanics,
25 Smoluchowskiego, 50-370 Wroclaw, Poland

1. Introduction

Liquid crystalline polymers (LCPs) represent a new group of engineering plastics, which after initially high interest brought about by the expected performance improvements¹⁻³, recently have been waiting for the most appropriate fields of application. Their advantageous properties - like the chemical resistance, dimensional stability, high temperature applicability and high moduli - yet have been slightly depreciated by their shortcomings, like a high price and also high processing temperature. Therefore, an industrially attractive application is using liquid crystalline polymers filled with cheap fillers or applying LCPs as modifiers for thermoplastic polymers. Such blends are, as a rule, easily processable and often exhibit the enhanced mechanical properties (*in situ* composites)⁴⁻⁶. Both features should be related to the molecular orientation in a nematic LCP melt and to the high anisotropy, being developed by a flow field in the heterogeneous polymer blend while processing. Such orientation gives rise to a lower resistance to flow of LCPs than that observed for unordered macromolecules. Hence, the melt rheology of liquid crystalline polymers and LCP blends belongs to the most interesting topics both to the fundamental and applied science. LCPs have usually high processing/melting temperature, because their crystal-to-nematic transition temperature is in a range of 290-340°C. This is far beyond the processing temperature of commodity resins such as polyolefines, polyvinyl chloride and styrene polymers. Therefore predominantly engineering thermoplastics are used as matrices for LCP-blends, because their melting temperatures overlap better, thereby facilitating processing of the blends. For the study reported below polysulfone (PSF) was selected as a matrix polymer - commercial liquid crystalline polymer Vectra A950 representing rigid copolyesters has been implemented as a second component.

2. Experimental

Blend components were melt-mixed in a ratio of 15/85 up to 60/40 by injection molding. Rheological properties have been evaluated by the capillary rheometry and by plate and plate rheometry at 300°C. Results have been presented in Figure 1 and 2.

PSF exhibit Newtonian behaviour up to 0,1 Hz - at higher deformation rates a shear-thinning has been observed. Different melt rheology has been reported for Vectra and LCP-blends. One observes three-regions on a viscosity curve, similar to that proposed by Asada and Onogi⁷. Yield stress was reported at low shear rate, followed by the Newtonian plateau and a power law flow behaviour observed within third region.

At low deformation rates viscous properties of PSF melt dominate over an elastic component. The differences become lower with increasing shear rates - one expects their balance at 100 Hz Vectra A950 melt exhibits equal viscous and elastic properties at low deformation rates - with increasing shear rates the viscous properties dominate. Viscoelasticity of PSF-LCP blends has been expressed in a similar extent - almost parallel curves of G' and G'' over oscillation frequency was obtained.

Liquid crystalline polymer melts exhibit polydomain texture - at rest one expects the domains are space oriented. With increasing shear rates a disentangling of the polydomain structure is assumed, which results in the unidirectional dispersing of macromolecules along a flow field. High orientation of LCP in PSF-matrix is supported by the stiff segments of macromolecules.

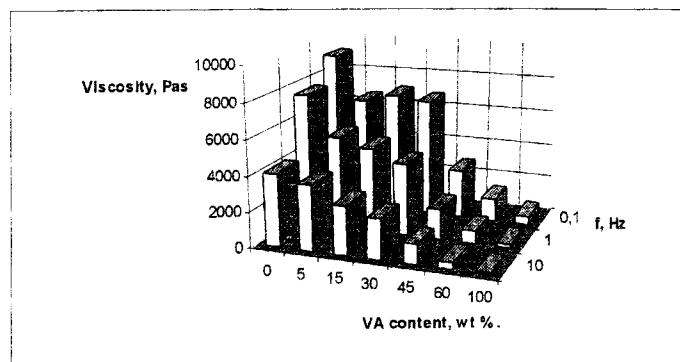


Figure 1. Melt viscosity of PSF/LCP system by oscillatory measurements.

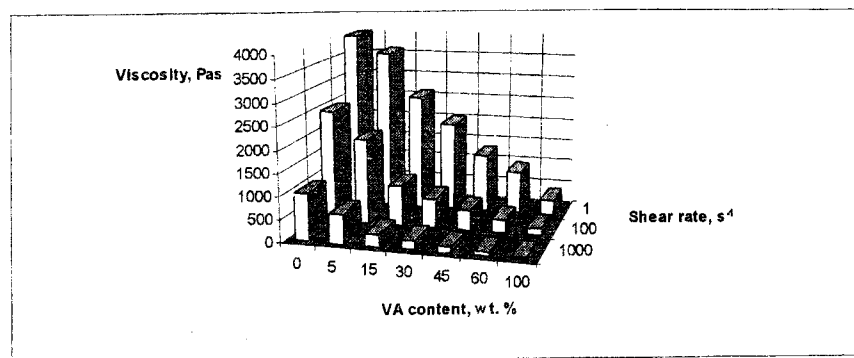


Figure 2. Melt viscosity of PSF/LCP system by capillary rheometry.

3. Conclusions

- Melt viscosity of LCP-blends is governed by orientation of LCP-domains and LCP-macromolecules along a flow field.
- Orientation range depends on a deformation rate.
- LCP content is crucial for a melt viscosity level.

References

1. A. Blumstein (Ed.), *Polymeric Liquid Crystals*, Plenum Press, New York, 1985.
2. R. A. Weiss and C. K. Ober, *Liquid Crystalline Polymers*, American Chemical Society, Washington, 1990.
3. F. P. La Mantia, *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, 1993.
4. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 410 (1987).
5. D. Acierno and F. P. La Mantia (Eds.), *Liquid Crystal Polymers and LCP Based Blends*, ChemTec Publishing, Toronto, 1993.
6. M. Kozłowski and F. P. La Mantia, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 969 (1997).
7. T. Asada and S. Onogi, *Polym. Eng. Rev.*, **3**, 323 (1983).

Регулирование свойств полимерных композиционных материалов путём направленного использования реологических явлений.

А. И. Крашенинников.

Московская государственная академия приборостроения и информатики.

В токопроводящих и пьезочувствительных полимерных композиционных материалах (ПКМ) потребительские свойства определяются контактными взаимодействиями между частицами наполнителя. Для создания системы контактирующих между собой частиц дисперсной фазы было использовано реологическое явление - дилатансия и другие сопутствующие ему явления.

Как известно, при деформировании концентрированных суспензий может происходить увеличение объёма системы (дилатансия). Если это деформирование провести при постоянном объёме, то система сильно упрочняется при сдвиге, и вязкость её возрастает из-за образования непосредственных контактов между частицами.

Для получения материалов обрабатывалась следующая технологическая схема: порошок наполнителя перемешивался с компонентами матрицы, затем высоковязкая композиция загружалась в специальное устройство, где на неё действовало напряжение сдвига. Дилатансия приводила к развитию контактных взаимодействий между частицами, и течение системы самопроизвольно прекращалось. Возникшая при сдвиге структура фиксировалась химически отверждающейся матрицей.

Для отработки параметров технологии ПКМ, а также определения параметров анизотропии свойств получаемых ПКМ были проведены компьютерные исследования моделей ПКМ. Была создана двумерная модель дисперсной системы. Для её построения использовался усовершенствованный метод конечных элементов. Модель представляла собой множество виртуальных ячеек пространства, содержащих материал матрицы и/или материал наполнителя и множество элементарных сфер, представляющих собой частицы наполнителя различной формы. Большинство выводов, сделанных по результатам модельных исследований, были подтверждены исследованиями микроструктуры полученных ПКМ.

При использовании в качестве матричного материала эпоксидной смолы ЭД-20, токопроводящего материала - порошка никеля, а пьезочувствительного - порошка керамики ЦТС были изготовлены ПКМ. Показано, что композиционные токопроводящие материалы, полученные отверждением при сдвиге, по сравнению с материалами, отверждёнными в покое, обладают многократно меньшим объёмным сопротивлением (до 10 тыс. раз), заметно большей чувствительностью к продольному сжатию, значительно лучшей воспроизводимостью зависимости объёмного сопротивления от напряжения продольного сжатия. У пьезоэлектрических ПКМ пьезомодуль возрастал до 5 раз, пьезочувствительность в сотни раз.

ANALYSIS OF TEMPERATURE AND VISCOSITY RELATIONSHIP AND II-TRANSITION IN LIQUIDS

I.A.Lavygin

SRC RF GNIChTEOS, 38 sh.Entusiastov, Moskow, Russia

Literature and experimental data obtained by the author in respect of viscosity (η) dependence on temperature (T) for a series of low-molecular liquids and polymers have been summarized.

Phenyl salicylate, α -phenyl-o-cresol, o-terphenyl, 1,2,3-tri- α -naphthylbenzene, a series of individual and oligomer methyl(phenyl)siloxanes (distinguished by molecular chain length and phenyl substituent position) as well as polymers – polyisobutylene, natural rubber, poly-N-octylmethacrylate were taken as objects. The obtained results proved previous assumption that $\eta(T)$ dependence for both low-molecular liquids and polymers within wide temperature range up to glass transition temperature T_g can be actually described within the framework of a uniform model of Frenkel – Eiring activation theory by the following expression:

$$\eta = \sum_{i=1}^n (A_i e^{E_i / RT})$$

Thus, temperature – viscosity relationship of molecular glass-transition liquids and polymer melts (if measuring were made within wide enough temperature range) can be divided into four linear sites ($n = 4$), to each of them correspond A_i and E_i constant values divided by three transition zones.

We can assume that specific mass transfer type or mechanism, which can be related to a definite liquid structure predetermined by cooperative character of its flow, corresponds to each linear site. The analysis of temperature – viscosity relationship demonstrated that within the whole range of liquid state at least four independent transfer processes coexist, one of which is limiting within the specified temperature range, but the effect of the rest ones is small.

If mass transfer mechanism is actually connected with the liquid structure, which is quite possible, the transition from one mechanism to another reflects structure change. Transition temperatures can be evaluated from condition $\ln A_i + E_i/RT = \ln A_{i+1} + E_{i+1}/RT$ or, which is the same, by two neighboring straight line cross points.

Thus calculated transition temperatures agree well enough with II-transition temperatures known from the literature and determined by other techniques.

We should also mention that relationships of the first, second, and third transitions and T_g are actually constant, and their values do not depend on liquid type which also corresponds to literary data.

A wide range of liquids of various chemical origin and different molecular structure: individual compounds (including isomers), oligomers and polymers with always some polydispersity level - was studied in this work. However we can see only four areas of liquid state with three transitions between them. Evidently this phenomenon is of general character and further research on molecular level is required for its comprehension.

References

1. I.A.Lavygin, S.F.Chistov //Vysokomolekulyarnye Soedineniya, 1985, 27, № 6, p. 1318 – 1323.

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE HYDRO- AND ALCOGELS

M.Laka, S.Chernyavskaya, L.Faitelson*, E.Jakobsons*

Latvian State Institute of Wood Chemistry, LV-1006 Riga, Latvia

**Institute of Polymer Mechanics, Latvian University, LV-1006 Riga, Latvia*

In the present work, the formation and rheological properties of different alcogels of microcrystalline cellulose (MCC) have been studied and the findings obtained are compared to the MCC hydrogel dependences considered earlier [1].

MCC hydro- and alcogels were obtained by way of dispersing in a ball mill in aqueous medium and monoatomic (ethyl and propyl alcohols), biatomic (propylene glycol) and triatomic (glycerine) alcohols the pulp destructed to the levelling-off degree of polymerisation (LODP) of cellulose by the thermocatalytic method developed by us. MCC gels were obtained upon dispersing at a sufficiently high cellulose concentration depending on the chosen medium.

It has been established that the rheological dependences of MCC alcogels as well as MCC hydrogels have peculiarities typical for liquid-crystalline polymers [2, 3]. Thus, the flow curves have three pronounced regions connected with the flow of liquid-crystalline domains oriented in different directions at low shear rates and an alignment of microfibrils of cellulose in a flow direction at high shear rates. Apart from this, it is very important that concentration dependencies of zero shear rate have a local maximum, in whose region a pronounced liquid-crystalline structure is formed for rodlike molecule polymers.

The best gel formation is in aqueous medium. The rheological peculiarities typical for liquid-crystalline polymers in the case of MCC hydrogels are more pronounced. In this case, the necessary cellulose concentraion for gel formation is $\geq 8\%$.

MCC alcogels with the best properties are formed in glycerine medium. In this case, the necessary cellulose concentration is $\geq 10\%$. The yield stress of glycerine MCC gels is almost the same as in the case of hydrogels at the same cellulose concentration, but viscosity is higher owing to a relatively high viscosity of the glycerine itself.

The worst MCC gel formation is in monoatomic alcohols, i.e. ethyl and propyl alcohols. In ethyl alcohol, MCC gels are formed at the cellulose concentration $\geq 16\%$, while, in propyl alcohol, at the concentration $\geq 20\%$. The yield stress and viscosity of MCC ethyl and propyl alcogels are low.

Hence, according to the MCC gel formation capability in dispersion media under study, these can be lined as follows:

water > glycerine > propylene glycol > ethyl alcohol > propyl alcohol

This dispersion media sequence can be explained by their capability of bond (electrostatic, etc.) formation with cellulose microcrystallites, which is higher for water. For alcohols, it decreases with decreasing the alcohol atomicity. This is confirmed by the liquid phase retention volume (LRV) values obtained by us, which were 380%, 330%, 200%, 65% and 40% for water, glucerine, propylene glycol, ethyl and propyl alcohols, respectively. Besides, this is in agreement with dielectric constant values, which are lined in the same sequence for these liquids [4].

References

1. M.G.Laka, L.A.Faitelson, E.E.Jakobsons (1998). XIX Symposium on Rheology. Collection of Abstracts, Klaipeda, Lithuania, p. 40.
2. S.Onogi, T.Asada (1980). In: Rheology and Rheo-optics of Polymer Liquid Crystals, G.Astarita, G.Marrucci and L.Nicolas (Eds.), Vol. 1, Plenum, New York, pp. 127-147.
3. G.Guido, N.Grizzutti (1995). Rheologica Acta, Vol. 34, p. 137.
4. I.Goronovsky et al. (1974). Concise Reference Book on Chemistry, Naukova Dumka, Kiev (in Russian).

Rheological Properties, Structure and Thermal Behavior of One Representative of LC Copolyesters

A. A. Levchenko, Kh.M. Abdullaev, V.G. Kulichikhin, E.M. Antipov

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences,

Moscow, Russia

Rheological properties and thermal behavior of a copolyester (CPE) prepared as high oriented fibers from PET, hydroxybenzoic, terephthalic acids and hydroquinone (40:20:20:20 mol %) have been investigated by capillary viscosimetry, WAXS, SAXS and DSC in a temperature range of 30-350 °C. The copolyester under study can be characterized by an existence of two temperature regions with various shapes of flow curves. Different values of flow activation energies in the low and high temperature regions were determined. This material revealed a prominent dependence of viscosity on a residence time at 240 °C and its absence at higher temperatures. It has been found that the non-crystalline structure of as-spun fibers can be identified as a LC smectic state with non-periodic layers. The crystalline phase (~8 %) coexists with LC one. A first-order phase transition takes place at 220 °C, related to a presence of block sequences of PET that can be formed during the synthesis. The remaining part represents solid crystalline phase melting at 293 °C. This phase plays role of net junctions that prevent the actual flow of soften CPE. Therefore, in a temperature range 240-250 °C a pure slipping takes place, at temperatures 255-280 °C a superposition of the flow and slippage. Only at $T > 290$ °C a real flow proceeds.

The financial support from Deutsche Forschungs Gemeinschaft and Russian Foundation for Basic Research (grant No 99-03-04003), program "Integration" (grant No A0132, "Center on Supramolecular Chemistry for High-Technology") as well as from INTAS (grant 99-1814) is gratefully acknowledged

Phase Composition Of Liquid Crystalline Main-Chain With Complicated Chemical Structure

*A.A. Levchenko**, *I.V. Razumovskaya***, *E.M. Antipov**,
*M. Stamm****, *P.J. Lemstra*****

- * A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of RAS, Moscow Russia;
- ** Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia
- *** Institut für Polymerforschung Dresden e.v., Dresden, Germany
- **** Dutch Polymer Institute, Eindhoven, The Netherlands

The systematic comparative analysis of the temperature evolution of structure in fibers of random liquid crystalline (LC) copolyesters, where statistical chains are constructed from monomeric units of quite different architecture disrupting the regular packing of macromolecules, either along the backbone or in the direction lateral to the chain axis, of equal or different lengths, containing or do not containing side groups, etc., has shown:

1. Despite the statistical chemical structure of copolymer macromolecules, all copolyesters under study are able to crystallize forming at-least **two-phase semicrystalline materials**.
2. Introduction of a bulky substituent into macromolecules always leads to a development of **the phase separation process** on the crystallization of the material under annealing above glass transition temperature.
3. When the comonomer units in copolymer chains are equal, the crystalline phase looks like typical three-dimensional crystal. If the comonomers are of different lengths the crystalline phase is better described by the paracrystalline or nonperiodic layer model with 2D-long-range order and **looks rather like mesophase structure than the truly crystal**.
4. The non-crystalline phase of copolyesters and copolyesteramides always contains LC smectic structure in addition to some part of the nematic LC phase. Depending on, whether the monomeric units have the same or different lengths, **the typical periodic or unusual aperiodic layer mesophases** are formed. As far as we know, this is the first observation of the latter structure in polymers.
5. On heating of a semicrystalline copolyester always the second order phase transition from the crystalline state to condic mesophase is observed. The totality of the experimental data accumulated up today proves the universal character of the conclusions for any representative of the class of rigid-chain wholly aromatic random copolyesters.

The totality of the experimental data accumulated up today proves the universal character of the conclusions for any representative of the class of rigid-chain wholly aromatic random copolyesters.

The financial support from Deutsche Forschungs Gemeinschaft and Russian Foundation for Basic Research (grant No 99-03-04003), program "Integration" (grant No A0132, "Center on Supramolecular Chemistry for High-Technology") as well as from INTAS (grant 99-1814) is gratefully acknowledged.

ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРОВИ И УРОВНЯ ГЕМОЛИЗА У БОЛЬНЫХ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТЫМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ. ЛЕЧЕБНЫЙ ПЛАЗМАФЕРЕЗ

Лиховецкая З.М., Горбунова Н.А., Ершова Л.И., Курбанова Г.Н., Постников А.А., Божьев А.А., Модел С.В., Цыба Н.Н.

Гематологический научный центр РАМН, Москва

Существенная роль в патогенезе сердечно-сосудистых заболеваний заболеваний принадлежит гемореологическим нарушениям. Реологические свойства крови могут существенно влиять на течение болезни, развитие осложнений и в значительной степени обуславливать выраженность и характер микроциркуляторных нарушений. В то же время известно, что в ответ на действие стрессоров (кровопотеря, травма, гипоксия различного генеза, воздействие химических агентов, в том числе лекарственных препаратов, физических факторов - УФО, СВЧ, механических воздействий и др.) развивается неспецифическая реакция адаптации красной крови - эритродиерез, включающая разрушение некоторого количества эритроцитов с последующим восстановлением их числа. Лечебный плазмаферез, относящийся к гравитационным методам воздействия на систему крови, применяется для лечения медикаментознорезистентных ишемических осложнений у больных атеросклеротическими поражениями сосудов. Нами проводились исследования реологических свойств крови и кислотной резистентности эритроцитов у 18 таких больных и 6 пациентов с другими видами патологии. Для гемореологической характеристики использовались следующие параметры: асимптотическая вязкость крови, зависимость вязкости крови от скорости сдвига при скоростях сдвига от 0,1 до 98 с-1, вязкость плазмы, агрегация и деформируемость эритроцитов. У медикаментознорезистентных ишемических больных с атеросклеротическими поражениями сосудов отмечалось увеличение асимптотической вязкости крови, повышение вязкости крови при средних и малых скоростях сдвига, увеличение вязкости плазмы и усиление агрегации эритроцитов. Деформируемость и кислотная резистентность эритроцитов находились в пределах физиологической нормы. После плазмафереза измененные параметры реологических свойств крови восстанавливались. Процедура плазмозамещения, несмотря на то, что не влияла негативно на способность эритроцитов к деформации, оказалась небезразличной для эритроцитов различных популяций. Установлена закономерность наличия гемолиза различной интенсивности после процедуры плазмафереза.

Новые возможности в биомеханике мягких биологических тканей.

Л.Л.Лямец, Н.Н.Фирсов.

Российский государственный медицинский университет.

Целью настоящей работы являлось исследование возможностей структурного биохимического анализа кривых напряжение - деформация сосудистой стенки на основе ее аппроксимации экспоненциальными полиномами. Образцы почечной и основной артерий брались при аутопсии у практически здоровых мужчин, погибших от травм, в 2^х возрастных группах 20 - 30 и 40 - 60 лет. Сегменты артерий шириной 3 мм подвергались ступенчатому растяжению с шагом 0,2 мм, каждый последующий шаг деформации следовал после механической релаксации образца. Кривые напряжение - деформация строились по 12 - 13 экспериментальным точкам для "мгновенного" и квазиравновесного состояний. Кривые аппроксимировались экспоненциальными полиномами вида:

$$T(\epsilon) = \sum_i T_i(\epsilon) = \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \sum_i A_i \exp\{\alpha_i(\epsilon - \epsilon_0)\}$$

где $\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$ является энтропийным вкладом, а сумма экспонент есть сумма энергий деформации каждой компоненты и является отражением внутренней структурной организации исследуемой биологической ткани. Показано, что кривая деформация - напряжение может быть представлена тремя экспонентами, константы которых достоверно отличаются в возрастных группах. Термическое воздействие ($T^0 = 40^0$) изменяло константы первой экспоненты в направлении характерном для коллагена, второй экспоненты - для эластина, а третьей - для гладкой мышцы. Для подтверждения были проведены эксперименты на сегментах мочеточника, т.к. его стенка почти целиком состоит из гладкомышечной ткани. В результате получены идентичные показатели (α_i) экспонент, такие же как для сосудистой стенки, но предэкспоненциальные множители (A_i) изменились в точном соответствии с относительным содержанием коллагена, эластина и гладкомышечной ткани в мочеточнике.

Контактный адрес: Россия. 117571, Москва, ул. 26 Бакинских комиссаров, д.1, корп.1, кв.48, Фирсову Н.Н., Тел (095) 433-07-78 (д), (095) 246-75-69 (ф), (095) 246-05-80 (р)

Межфазные эффекты в расплавах тройных смесей несовместимых полимеров.

Летучий М.А., Мирошников Ю.П.

В последние годы многофазным полимерным смесям уделяется большое внимание в науке и промышленности, что связано с ростом числа промышленных материалов на основе гетерогенных полимерных смесей. Следовательно, необходимо детально изучить морфологию таких систем, которая определяет конечные свойства материала.

При смешении несовместимых полимеров 1 и 3 в матрице 2 возможно несколько вариантов их распределения в матрице. Формирование структур в тройных смесях можно прогнозировать при помощи уравнения Харкинса-Хоббса (1):

$$\Theta_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13}$$

$$\Theta_{13} = \sigma_{32} - \sigma_{12} - \sigma_{31}$$

В зависимости от межфазных натяжений σ_{ij} , фазы 1 и 2 формируют каждая независимую эмульсию (рис.1), если оба коэффициента растекания отрицательны, или одна капсулирует другую, если один из коэффициентов растекания положителен.

В этой работе исследовалось взаимодействие внутренних фаз при смешении на степень дисперсности и тип морфологии тройных смесей несовместимых полимеров на двух системах. Первая - ПММА/ПС/ПП характеризовалась независимым распределением фаз ПММА и ПП, тогда как в другой - ПММА/ПС/ПБТ фаза ПММА капсулировала фазу ПБТ. В тройных смесях с независимым распределением фаз размер частиц ПММА уменьшается почти в 6 раз по сравнению с бинарной смесью при том же содержании ПММА. Сравнивая диаметр частиц ПММА в бинарных и тройных смесях можно сделать несколько выводов:

- 1) Только малые количества ПП (0,5-5%) приводят к увеличению степени дисперсности. При превышении концентрации ПП 5% размер частиц ПММА увеличивается и может превысить размер частиц в бинарной смеси.
- 2) Диспергирующий эффект ПП не проявляется при низких (<10%) концентрациях ПММА.
- 3) Как будет показано ниже, диспергирующий эффект всегда сопровождается переходом фазы ПММА в сетку, что не всегда видно на микрофотографиях.

Для уточнения морфологии в бинарных и тройных смесях применялась методика селективного растворения фаз. Полученные данные показывают, что в бинарной смеси ПММА переходит в сетку при 52%, а введение всего 0,5% ПП снижает пороговую концентрацию до 20%. И чем выше концентрация ПП тем больше пороговая концентрация перехода в сетку ПММА. С другой стороны, чем больше концентрация ПММА тем меньше нужно ПП для перехода ПММА из дискретной в непрерывную.

Анализ второй системы привел к следующим выводам:

- 1) В противоположность системе 1, третья фаза (ПБТ) не оказывает диспергирующее действие.
- 2) Наблюдается существенное изменение в морфологии составных частиц ПБТ+ПММА при изменении парциальной концентрации ПБТ. При превышении парциальной концентрации ПБТ в ПММА 50% формируются одна частица ПБТ окруженная слоем ПММА. При понижении парциальной концентрации ПБТ происходит дробление частицы ПБТ на множество мелких частиц.

Предложен механизм взаимного влияния внутренних фаз, основанный на идее свободного объема матрицы в которой размещаются домены двух не взаимодействующих (система 1) или капсулированных (система 2) компонентов.

Stress Concentration near Interacting Cavities in Nonlinear Viscoelastic Solids under Finite Deformation

Levin, V.A., and Zingerman, K.M.

Department of Mechanics and Mathematics, Moscow State University
Department of Applied Mathematics, Tver State University

Two-dimensional problems of stress concentration near cavities that are originated successively in incompressible nonlinear viscoelastic solids are considered. The problems are solved in a quasi-static statement under finite strains for plane strain as well as plane stress. The mechanical properties of the material are described by the following constitutive equation [1]:

$$\Sigma^0(t) = \bar{\mu} \left[I - \frac{1}{3} (G : I) G^{-1} \right] - p G^{-1},$$

where $\Sigma^0(t)$ is the energetic stress tensor, $G(t)$ is the Green strain measure tensor, p is a Lagrange multiplier, $\bar{\mu}$ is an integral operator given by

$$\bar{\mu}[\varphi(t)] = \mu_0 \left[\varphi(t) - \int_0^t l(t-\tau) \varphi(\tau) d\tau \right], \quad l(t) = A \exp(-\alpha t) t^{\gamma-1}.$$

As is known, the constitutive relations of this type may be used to describe the mechanical behavior of polymeric materials (for example, polyurethane).

The problems are formulated using the theory of repeatedly superimposed large deformations [2-4]. The origination of the cavities is simulated with the use of a specific scheme [2]; by this, the mechanism of the cavities' origination is not taken into account. A pressure may be applied at the contours of the originated cavities. The cavities may assume diverse shapes at the moments of origination, for example, circular, elliptical, rectangular, triangular, star-shaped, etc.

Approximate analytical methods are used for solution of the problems, namely: the perturbation technique, the Laplace transform, and Kolosov-Muskhelishvili's method. Neumann-Schwartz' alternating technique is used to take into account an interaction between the cavities. A specialized computer algebra system is used for computations.

The dependence of stress concentration and likely fracturing pattern on shapes, sizes, and mutual positions of the holes, as well as on time intervals between the origination of cavities, is investigated. Time variations in the shape of cavities are analyzed. A corrections for nonlinear effects are estimated.

The work is supported by Russian Foundation of Basic Research (grant No. 98-01-00458) and by Grants Center for Natural Sciences.

1. Adamov, A.A. *About the identification of the model of hereditary viscoelasticity under finite strains* // Structural Mechanics of Inhomogeneous Media. - Sverdlovsk, 1982. p. 8-11 (in Russian).
2. Levin V.A. *Theory of Repeated Superposition of Large Deformations. Elastic and Viscoelastic Bodies* // Intern. J. Solids a. Structures. 1998. V. 35, № 20. P. 2585—2600.
3. Levin V.A., Zingerman K.M. *Interaction and Microfracturing Pattern for Successive Origination (Introduction) of Pores in Elastic Bodies: Finite Deformation* // Trans. ASME. J. Appl. Mech. 1998. V. 65, № 2. P. 431—435.
4. Levin V.A. *Repeated Superposition of Large Deformations in Elastic and Viscoelastic Bodies*. - Nauka, Moscow, 1999. 224 p. (in Russian).

МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ СТЕКЛОПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г.А. Лупейкин

Московская государственная академия приборостроения и информатики

Широкое использование пластмасс для инженерно-технических целей в машино- и приборостроении требует введения в исходные полимеры усиливающих наполнителей, то-есть наполнителей, существенно повышающих их физико-механические свойства: механическую прочность, твердость, модуль упругости E_v , ударную вязкость, улучшающих их эксплуатационные свойства (снижающих ползучесть) и технологические свойства (снижающих усадку при формовании).

В настоящее время предложено большое число моделей для прогнозирования характеристик наполненных полимеров по параметрам исходных компонентов. Эти модели неплохо описывают системы при введении малоусиливающих инертных наполнителей типа металлических или стеклянных шариков, частиц каолина, мела. Однако системы, наполненные усиливающими наполнителями, частицы которых обладают развитой поверхностью (чешуйки, волокна), способных сорбировать на своей поверхности большое число макромолекул полимера, этими моделями описываются неудовлетворительно.

В данной работе сделана попытка разработать простую модель, удовлетворительно описывающую упругие свойства наполненных полимерных композиций с использованием новейших представлений о природе усиления.

Согласно современным представлениям, частицы наполнителя сорбируют полимер на своей поверхности, причем свойства полимера на поверхности отличаются от свойств полимера в массе, вследствие ограничения возможного конформационного набора: кинетические элементы в полимере (в области и выше температуры стеклования - сегменты макромолекул, состоящие из нескольких мономерных звеньев) могут принимать меньшее число возможных конформаций из-за присутствия твердой стенки - поверхности наполнителя. Этот эффект ограничивает подвижность кинетических элементов, повышает время релаксации этих элементов при данной температуре и сдвигает температуру стеклования в сторону более высоких температур.

Представим образец полимерной композиции, как состоящий из двух параллельно соединенных упругих элементов: один из этих элементов - материал, состоящий из частиц наполнителя с сорбированными на поверхности наполнителем и второй элемент - полимер без наполнителя. Упругие свойства такой двухэлементной схемы описываются простым уравнением

$$E_k = v_1 E_1 + (1 - v_1) E_0 \quad (1)$$

где v_1 - объемное содержание "усиленной" фазы и $1 - v_1$ - объемное содержание несорбированного и неусиленного полимера. E_1 - модуль упругости "усиленной" фазы и E_0 - модуль упругости исходного полимера.

Таким образом, настоящая модель предполагает существование в полимерной композиции "усиленной" фазы. Для расчета упругих свойств такой усиленной фазы воспользуемся формулой, используемой для расчета диэлектрической проницаемости матричных смесей с большим отличием диэлектрической проницаемости наполнителя от диэлектрической проницаемости полимерной матрицы: формулой Бруггемана. Заменяя значения диэлектрической проницаемости на значения модулей упругости получим

$$(E_k - E_1) / (E_k - E_0) = (1 - v_1) (E_1 / E_0)^{1/3} \quad (2)$$

(Возможность использования этой формулы можно обосновать существованием физико-математической аналогии между вязко-упругими и диэлектрическими релаксационными явлениями в полимерах).

В формуле (2) E_c - модуль упругости наполнителя и $E_{п1}$ - модуль упругости сорбированного полимера.

Значение модуля упругости сорбированного полимера больше, чем у несорбированного, исходного. В межмолекулярном взаимодействии важную роль играет поляризуемость молекул полимера и наполнителя. Можно предположить, что при одном и том же наполнителе межмолекулярное взаимодействие будет пропорционально параметру поляризуемости полимера - диэлектрической восприимчивости $k=(\epsilon-1)$.

Предположим, что данный фактор является определяющим во взаимодействии полимера с частицами наполнителя. Тогда модуль упругости сорбированного полимера будет равен $E_{п1} = kE_{п}$ (Далее, в расчетах, за ϵ принимаем экспериментальные значения ϵ при частоте 1 МГц).

Из литературных данных известно, что слой сорбированного полимера на поверхности наполнителя составляет от 1 до 6 мкм.

Полагая, что толщина сорбированного слоя составляет около 2,5 мкм и зная поверхность каждой частицы наполнителя, можно рассчитать v_1 . Для минеральных наполнителей такой расчет затруднителен, так как у каждой частицы размер свой. Но для специально полученных наполнителей, например резаного стекловолокна, размер частиц известен. Типичные размеры частиц: диаметр $D=14$ мкм, длина $L=200$ мкм. После расчета поверхности частиц, объема полимера, сорбированного на поверхности, рассчитывали по формуле (2) модуль упругости "усиленной" фазы, состоящей из наполнителя и сорбированного полимера. Затем рассчитывали модуль упругости всей смеси по формуле (1).

Для проверки применимости представленной модели, были проведены расчеты E_y для ряда полимеров при содержании стекловолокна от 10 до 40 масс.%. Если значения h варьировать для лучшего совпадения расчетных значений E_y с экспериментальными значениями¹ (при этом $h=2...2,5$), то наблюдается совпадение расчетных и экспериментальных данных (приведены данные для 30% мас. содержания стекловолокна):

№	Полимер	ϵ (1 МГц)	Толщина сорбиров. слоя полимера, мкм	E_y , ГПа, расчет	E_y , ГПа экспер. ¹
1	Полипропилен	2,25	1,97	3,44	3,45
2	Полиамид-6	3,85	2,25	10,15	10
3	Поликарбонат	3	2,5	8,2	8,4
4	Полиамид-12	3,5	2,1	7,0	7,1
5	Полистирол	2,6	2,27	8,77	8,77

Если провести расчеты при $h=2,5$ мкм и $k=\epsilon-1$, то отклонение рассчитанных значений E_y от экспериментальных достигает 25%.

Лучшее совпадение рассчитанных данных с экспериментальными (при отсутствии экспериментальных значений h) достигается, если принять $h=2,5$ мкм и k рассчитать по эмпирической формуле $k=2(\epsilon-2)+1$. При этом максимальное отклонение рассчитанных значений от экспериментальных составляет 12,5% - в случае ПК, для остальных полимеров это отклонение не более 3%. Таким образом, результаты работы показывают, что предложенная модель дает удовлетворительное количественное соответствие расчетных значений и экспериментальным.

1. Калинин Э.Л., Соковцева М.Б. Справочник. Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий. Ленинград. "Химия". 1987 г. 416 с.

Изучение коалесценции капель в конвергентном потоке

Мирошников Ю.П.

Коалесценция является одним из основных факторов, определяющих фазовую морфологию в смесях несовместимых полимеров. Теоретические разработки в этой области на сегодняшний день развиты слабо, а экспериментальное изучение коалесценции в реальных смесителях связано с принципиальными сложностями. Поэтому экспериментальные данные. Полученные в этой работе получены при помощи модели конвергентного потока, которая имитирует реальное смешение. Как известно, коалесценция капель дисперсной фазы происходит под действием сдвиговых и растягивающих напряжений. Аналогичный тип течения реализуется в капиллярном реометре, который и был выбран в качестве модельной системы. Эффективность коалесценции определялась как соотношение диаметра частиц в экструдате к исходному диаметру частиц в резервуаре.

В работе исследовались смеси ПС/ПММА различного состава и соотношения вязкостей. Концентрация дисперсной фазы составляла 15 массовых процентов. Для анализа фазовой морфологии использовались методы трансмиссионной электронной микроскопии и компьютерный анализ изображения.

Одна из важнейших задач данного исследования заключалась в определении зон, в которых наиболее интенсивно протекает коалесценция. Были получены ультратонкие срезы в различных областях резервуара, входовой зоны и капилляра. Из полученных данных следует, что коалесценция протекает уже в резервуаре, однако наиболее интенсивно частицы коалесцируют в зоне близкой ко входу в капилляр. В самом же капилляре коалесценция незначительна. При использовании капилляров с различными углами входа (от 100° до 180°) было обнаружено, что с уменьшением входного угла коалесценция возрастает, что связано с увеличением размера конвергентной зоны.

Увеличение температуры экструзии приводило к усилению коалесценции, что объясняется уменьшением вязкости фаз и облегчением слияния капель. Варьируя время смешения исходной смеси были получены образцы с разным исходным размером частиц. Изучая зависимость эффективности коалесценции от исходного диаметра было обнаружено, что с увеличением диаметра частиц происходит резкое падение коалесценции. Эти данные согласуются с формулой Смолуховского, где частота коалесценции обратно пропорциональна кубу диаметра частиц. В работе были получены

интересные данные по влиянию соотношения вязкостей на эффективность коалесценции. Эта зависимость представляет собой кривую с минимумом в области соотношений вязкостей равных ≈ 1 .

Предложенная экспериментальная модель позволяет прогнозировать поведение смесей несовместимых полимеров в процессах переработки и выбирать оптимальные параметры смешения при которых происходит наиболее качественное диспергирование компонентов.

COMPATIBILITY AND VISCOUS PROPERTIES OF BLENDED POLYCARBONATE AND POLYMETHYLMETACRYLATE

V. Makarova*, N. Avdeev*, S. Kotomin*, V. Kuleznev**, V. Kulichikhin*

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky Pr., Moscow 117912 Russia

**M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, 86 Vernadsky Pr., Moscow 117571 Russia

The compatibility of PC ($M_w=2.5 \cdot 10^4$) and PMMA ($M_w=1.5 \cdot 10^4$, $7.4 \cdot 10^4$, $30 \cdot 10^4$) above T_g of PC (T_1) was studied with microinterference method [1]. These polymers are partially compatible and effect of miscibility increases with decrease of PMMA molecular weight. The constructed phase diagram of blend of PC and PMMA ($M_w=1.5 \cdot 10^4$) is shown in Fig.(a). The diagram has UCST, i.e. compatibility of components increases with increase of temperature. The UCST was not measured experimentally because it locates above the temperature of intensive chemical decomposition of PMMA (T_2). Both equilibrium lines (binodal and spinodal) are asymmetric, i.e. solubility of PMMA in PC is higher, than that for PC in PMMA. The Flory-Huggins interaction parameters vary from 0,017 to 0,030 in dependence on temperature and composition of blend.

Kinetics of dissolution and viscous properties at $T=240^\circ\text{C}$ in different points of the diagram has been examined for this system. Interdiffusion coefficients change from $1,5 \cdot 10^{-12}$ to $40 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ with increasing temperature from 220 to 260°C . These coefficients are weakly depend on the blend composition. Activation energy of the mutual diffusion process is $\sim 170 \text{ kJ/mol}$.

The viscosity was measured with squeeze flow method [2]. The dependence of viscosity on composition (Fig.(b)) has positive deviation from the logarithmic additive line. Local minimum of the viscosity near the binodal from a side of higher content of PC was observed. Its existence can be explained by formation of the fine emulsion with the low interface tension. Such a system should have low viscosity.

Reference:

1. Malkin, A.Ya. and Chalykh, A. E. Diffusion and Viscosity of Polymers. Methods of Measurements, Moscow: Khimiya (in Russian), 1979
2. Kotomin, S.V. and Kulichikhin, V.G. Polymer Science B, 1996, V. 38, №11-12, P. 498-502

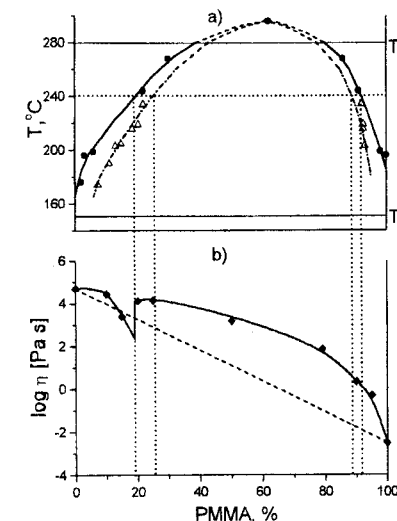


Fig. Phase diagram of PC-PMMA blend (a); and concentration dependence of viscosity for the same system (b).

SOME INVERSE PROBLEMS IN POLYMER RHEOLOGY.

AGAIN

A.Ya. Malkin

Research Institute for Plastics

Moscow, Russia

There are two inverse problems widely discussed in modern rheological literature. This is interrelations between, first, measured viscoelastic functions and a relaxation spectrum, and second, rheological functions (flow curve or frequency dependence of dynamic modules) and MMD. Though both problems are rather old, the growing interest to them appeared about a decade ago and is connected with the realizing that these problems are principally ill-posed, and do not have general solutions. Therefore, special methods for search for the "material functions" (relaxation spectrum and MMD) are necessary.

The problem of calculating a relaxation spectrum is discussed on the base of the complex of experimental data (frequency dependencies of the components of the dynamic modules, flow curves, creep function) for propylene/1-pentene copolymer. Several independent methods of discrete spectrum calculations based on different ideas were used. It lead to different distributions of relaxation times along the frequency axis and their "weights". However, it appeared that all of them correctly describe the frequency dependencies of the components of dynamic modules and integral characteristics of viscoelastic behavior of a material (Newtonian viscosity, the normal stress coefficient, elastic compliance). In this sense all approaches are equivalent, and none of them can be treated as the "true" spectrum.

The most crucial reason in estimating the results of different approaches is calculating the other viscoelastic function and predicting behavior of a material in various deformation modes. In our case it is the relaxation and creep functions obtained through various approximation procedures. The results of relaxation curves calculations show that all methods used give rather similar results in the central part of the curves, but the relaxation curves begin to diverse in approaching the high-time (low-frequency) boundary of the relaxation curves.

A possibility of MMD calculation is discussed on the base of the exact analytic solution of the inverse problem (Malkin and Teishev, 1987, 1991). It was demonstrated that the correct result can be obtained only if to convert the inverse problem under discussion to a semi-inverse one, i.e. to propose any definite shape of a MMD function beforehand. Then it is possible to find the constants characterizing the position and the width of MMD.

Мальчевский В.А.

Гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул нитратов целлюлозы в растворах

Российский химико-технологический университет, г. Москва

Исследования гидродинамических характеристик системы полимер – растворитель, показывают, что в широкой области молекулярных масс (M) полимера они могут быть представлены уравнениями: $S_0 = K_s M^{1-a}$ (1), $D_0 = K_d M^b$, $[\eta] = K_\eta M^a$. Зная значения коэффициентов K_s , K_d , K_η , a и b , можно по измеренным значениям константы седиментации S_0 , диффузии D_0 и характеристической вязкости $[\eta]$ определять M полимера. Для нитратов целлюлозы (НЦ) с увеличением степени замещения гидроксильных групп (γ) равновесная жесткость цепи значительно возрастает, константы в приведенных уравнениях не остаются постоянными, что может приводить к существенным ошибкам при определении их молекулярных масс. В работе устанавливается взаимосвязь констант седиментации, диффузии и конформационных характеристик НЦ (сегмента Куна A , гидродинамического диаметра молекулярной цепи d) со степенью ее замещения на основе проведенных экспериментальных исследований и анализа литературных данных (по работам Jullander J., Meyerhoff G., Masiman H., Schultz G.V. и др.). Основной метод исследований – скоростная седиментация. Сведения по анализу влияния степени замещения в НЦ на величину S_0 , имеющиеся в литературе, противоречивы. По некоторым данным [Jullander J.] S_0 не зависит от содержания N , однако по другим результатам [Павлов Г.М. и др.] увеличение N от 10,7 до 13,4% приводит к росту равновесной жесткости макромолекулы в ~ 2,5 раза. Для системы НЦ – ацетон (293К) выделены две группы образцов с содержанием N $13,8 \pm 0,2$ и $12,2 \pm 0,4\%$. В группу с $N = 12,2\%$ вошли семь образцов НЦ, исследованных нами. На рис. 1. представлены их зависимости S_0 от MM . Совместная обработка всех результатов показывает, что для $N = 12,2\%$ зависимость $S_0 = F(M)$ линейна в диапазоне $M = (0,16 - 2,7) \cdot 10^5$ г/моль и может быть представлена соотношением $S_0 = (0,28 \pm 0,08) \cdot 10^{-13} M^{(0,33 \pm 0,03)}$. Для образцов с $N = 13,8\%$ в диапазоне $M = (0,13-25) \cdot 10^5$ г/моль наблюдается уменьшение показателя степени в уравнении (1) с ростом MM . Выделены два участка, которым соответствуют следующие константы: $S_0 = (0,5 \pm 0,16) \cdot 10^{-13} M^{(0,28 \pm 0,02)}$ при $M = 0,13-4,8) \cdot 10^5$ и $S_0 = (0,1 \pm 0,09) \cdot 10^{-13} M^{(0,4 \pm 0,1)}$ при $M = (4,8-2,5) \cdot 10^5$ г/моль. Аналогичное нарушение линейности для зависимости $\lg [\eta] = f(\lg M)$ отмечал также Schultz G.V. для жесткоцепных полимеров. Оно связано с уменьшением протекмости макромолекул при увеличении их длины цепи. Расчет конформационных и гидродинамических характеристик макромолекул НЦ в растворах осуществлялся с использованием теории поступательного трения персистентных цепей. Поступательное трение персистентной цепи с учетом протекания, в отсутствие эффекта

исключенного объема, было рассмотрено для модели ожерелья с соприкасающимися бусами ($Q=1,431$) [Hearst J.E., Stockmayer W.H.] и модели червеобразного цилиндра ($Q=1,0561$) [Jamakawa H., Fujii M] $[S_0] \equiv S_0 \eta_0 (1 - \bar{V} \rho_0)^{-1} \equiv M \eta_0 D_0 (RT)^{-1} = (P \infty N_A)^{-1} (M_L / A)^{1/2} M^{1/2} + (M_L / 3\pi N_A) [\ln(A/d)Q]$, (2) где $[S_0]$ – характеристическая константа седиментации; M_L – ММ единицы длины цепи; A – длина статистического сегмента Куна; d – гидродинамический диаметр моделирующей цепи; $1 - \bar{V} \rho_0$ – фактор плавучести; η_0 – динамическая вязкость растворителя; N_A – число Авогадро; $P \infty$ – константа Флори. Расчет по уравнению (2) длины сегмента Куна для НЦ с разной степенью замещения показывает, что значения A на порядок превосходят величины характерные для гибкоцепных полимеров и растут с увеличением γ , особенно при $\gamma > 2$ (см. рис. 2). Обсуждается природа жесткости макромолекул НЦ. Гидродинамический диаметр молекулярной цепи НЦ в рамках погрешности определения не зависит от γ для одного и того же растворителя, для разных растворителей он различен и зависит от их сольватирующей способности: для ацетона $d = 5,7 \text{ \AA}$, для этилацетата $d = 12 \text{ \AA}$. Показано, что взаимосвязь S_0 , M и γ должна учитывать значение γ , особенно при $\gamma > 2$. На участке $\gamma = 1,5 - 2,0$ вклад γ в величину S_0 сравним с экспериментальной точностью определения S_0 (2 – 5 %), при $\gamma < 1,5$ $A = \text{const}$. Установленные закономерности применимы для всех растворителей НЦ. Таким образом, задаваясь значением γ в диапазоне 0 – 2,89, для истинных растворов, с достаточной точностью можно получить зависимости S_0 или $D_0 = f(M)$, исключив при этом трудоемкий путь их экспериментального определения. Полученные закономерности проверены и подтверждены на образцах НЦ ($\gamma = 2,2 - 2,5$), подвергнутых обработке щелочными растворами $C_{\text{кOH}} = 0,5 \text{ N}$, при временах 15, 30, 60 и 120 мин., $T = 42^\circ \text{C}$. Рассчитанные для них значения статистического сегмента Куна представлены на рис. 2.

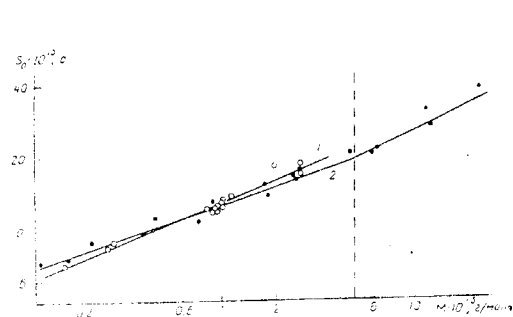


Рис. 1. Зависимости константы седиментации S_0 от ММ для растворов НЦ в ацетоне, 293 K, $N = 12,2$ (1) и 13,8% (2).

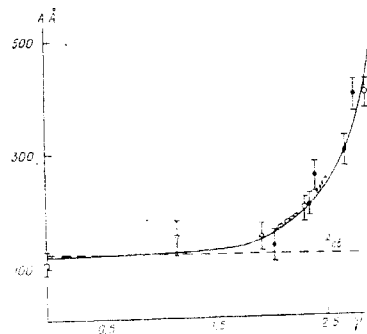


Рис. 2. Зависимость величины сегмента Куна A от степени замещения γ

RHEOLOGICAL STUDIES OF GEL-FORMING SYSTEMS FOR ENHANCED OIL RECOVERY

V.N. Manzhai, O.A. Krylova, L.K. Altunina

Institute of Petroleum Chemistry RAS, Tomsk, Russia

E-mail: canc@ipc.tsc.ru

The use of a thickened system for selective blocking of overflooded drained zones is one of the ways intended to enhance oil recovery of the exhausted deposits. It allows one to redistribute filtration flows in the direction of oil-saturated seams. The change in a filtration path of oil-displacing fluids improves conformance and increases a recovery factor.

Gel-forming inorganic aqueous systems based on aluminium salts and carbamide are considered as promising ones to solve the given problem. The systems are low viscous solutions under the surface conditions ($\eta \sim 1 \text{ mPa s}$). At injection of the systems into wells followed by filtration through a porous medium at elevated temperatures carbamide hydrolysis proceeds in the system to yield ammonia and CO_2 . Gradual increase in pH of the solution from weak acid to weak alkaline accompanies the process. At a certain pH value one can observe a momentary gelation of aluminium hydroxide, which is a thixotropic pseudoplastic body of a coagulation structure.

It has been determined that rheological and as a result technological properties of the gel formed depend on the components concentration in the initial composition and on time of thermal and shearing stresses. A tendency of a space structure of aluminium hydroxide to syneresis has been revealed.

The effect of ionogeneous and non-ionogeneous polymers of various molecular weights and concentrations introduced into the initial system has been studied. Experimental investigations on the filtration of the integrated composition through two parallel columns of different permeability, simulating linear heterogeneity of the formations, have shown scope for several fold decrease in the concentration of the initial inorganic components at polymer introduction without any worsening of rheological properties of the gel formed.

Реологические исследования гелеобразующих систем для повышения нефтеотдачи пластов

Манжай В.Н., Крылова О.А., Алтунина Л.К.

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический-3, Томск, 634021, Россия

Одним из способов повышения нефтеотдачи истощенных месторождений является использование загущенных систем для селективного блокирования высокообводненных дренируемых зон, приводящее к перераспределению фильтрационных потоков в направлении нефтенасыщенных пропластков. Изменение путей фильтрации нефтewетесняющих флюидов способствует увеличению охвата пласта заводнением и увеличению коэффициента нефтеотдачи.

Для решения данной задачи наиболее перспективными представляются гелеобразующие неорганические водные системы на основе солей алюминия и карбамида, которые в поверхностных условиях являются маловязкими растворами ($\eta \sim 1$ мПа·с). При закачивании их в скважины и последующей фильтрации через пористую среду при повышенных температурах происходит гидролиз карбамида, сопровождающийся выделением аммиака и углекислого газа и постепенным увеличением pH среды от слабokислой до слабoщелочной. При достижении некоторого значения pH происходит практически мгновенное образование геля гидроксида алюминия, который является тиксотропным псевдопластическим телом коагуляционной структуры. Установлено, что реологические и, следовательно, технологические свойства образующегося геля зависят от концентрации компонентов в исходной композиции и времени воздействия термических и сдвиговых нагрузок. Выявлена склонность пространственной структуры гидроксида алюминия к синерезису.

Изучено влияние на структурно-механическую прочность геля введение в исходную систему ионогенных и неионогенных полимеров различных молекулярных масс и концентраций. Экспериментальные исследования закономерностей фильтрации совмещенной композиции через две параллельные колонки различной проницаемости, заполненные дезинтегрированным кернаым материалом, и моделирующие линейную неоднородность пластов, показали возможность уменьшения концентрации исходных неорганических компонентов в несколько раз при введении полимеров без ухудшения реологических свойств образующегося геля.

Rheological, electrical and electrorheological properties of carbon black filled polyethylene melts

J. Mikešová, V. Bouda*

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic
Heyrovský Sq.2, 162 06 Prague 6

*Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University
Technická 2, 166 27 Prague 6
Czech Republic

Despite the common opinion, that electrical properties of carbon black (CB) filled polymers result from black magic, there is a possibility of controlling their final conductivity by an additional annealing above the melting point or the glass transition temperature of the matrix. The carbon black network in the polymer, resulting from the used processing technology, is reconstructed by spontaneous agglomeration of filler particles during the annealing and the conductivity of the composite increases up to a limit value.

A study was carried out to observe the process of network evolution by elasticity, DC and AC conductivity measurements of CB-polymer melts during the annealing. The interest was focused on effects of filler concentration, temperature, processing conditions and matrix degradation. The simultaneous influence of shear and electric field on viscoelastic properties was also investigated.

The experiments were performed on a commercial low-density polyethylene filled with 1.9 - 8.9 vol. % of commercial "high structured" carbon black. Linear viscoelastic properties, as well as DC and AC conductivities were measured *in situ* and in real time during annealing at 140-200 °C. A rotational rheometer Rheometric SYS4 with cone-plate and modified plate-plate (brass electrodes) geometry was used. The conductivities at 1 V voltage were measured between tinned copper electrodes in a heated chamber.

A critical filler concentration ($\phi_{crit} \sim 4$ vol. %) was found in the rheological behaviour of studied melts. The melts with lower contents of carbon black behaved as viscoelastic fluids ($G' > G''$); during an annealing experiment, the elasticity of these samples was growing and both dynamic moduli crossed at any time. The melts with higher filler contents ($\phi > \phi_{crit}$) showed some kind of network structure just at the beginning of annealing because of the opposite inequality $G' > G''$. A slight increase of melt elasticity was observed in the experiments at 140-180 °C. At temperatures above 180 °C, a rapid growth of the modulus G' appeared after a delay. The delay times were dependent on the carbon black content and temperature.

An interesting increase in AC conductivity, consisting of two parts with local minimum, was measured after a delay time during the annealing. The experiments in inert nitrogen atmosphere showed a significant effect of thermooxidative degradation of the polymer matrix not only on elasticity but also on the growth of AC conductivity of CB-filled melts in air. Thermal analysis of the studied melts demonstrated a direct connection between the beginning of matrix degradation and the first increase in AC conductivity during the annealing experiment.

A model of electrostatic repulsive interactions was used to explain the experimental data on the AC conductivity growth during annealing experiments.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРОВИ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО И ЛЕЧЕБНОГО КРИОПЛАЗМАФЕРЕЗА

Н.П. Митьковская, В.А. Минсуров, Katsuaki Yoshizaki, С.В. Виланская, Ю.А. Мухарская, Ф.Н. Лябань, Е.С. Бельская, Д.Д. Дусь, А.В. Старостин

Минский государственный медицинский институт, АНК "Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова" (АН РБ), 9-я клиническая больница, г. Минск, Akita University College of Allied Medical Science (Japan)

В некоторых случаях применение препаратов базисной терапии в сочетании с нестероидными противовоспалительными средствами не позволяет добиться положительных результатов у больных ревматоидным артритом (РА), лечение которого остается одной из самых сложных проблем современной медицины. Для торпидного течения РА установлено наличие повышения вязкости крови и признаков латентной гиперкоагуляционной фазы синдрома внутрисосудистого свертывания. В комплексной терапии РА применяются различные методы экстракорпорального воздействия, в том числе плазмаферез (ПА) и криоплазмаферез с плазмасорбцией (КПА с ПС).

Основными причинами гемодинамических и вolemических расстройств при проведении КПА с ПС являются превышение максимально допустимого объема удаляемой плазмы с развитием глубокой гипопротемии и неблагоприятным реологическим поведением крови.

С целью создания экспериментальной модели криоплазмафереза (КПА), изучения различных по объему вариантов заместительной терапии, изменения реологических свойств крови и показателей периферической гемодинамики в процессе "большеобъемных" процедур на базе лаборатории нормальной физиологии Akita University College of Allied Medical Science в 1995 году была выполнена серия опытов на кроликах.

Исследование реологических характеристик крови во всех пробах выполнялось при стабильной температуре на вискозиметре производства США (Brookfield viscometer). На рисунке 1 показано изменение вязкости крови в зависимости от скорости сдвига (здесь наблюдается падение вязкости до некоторого предельного значения).

Вязкость крови состоит из двух компонентов: ньютоновской и аномальной, которую можно описать уравнением

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\tau_s}{\dot{\gamma} + \gamma} \quad (1)$$

Эта формула дает хорошее согласие с экспериментальными данными. Параметр η_{∞} - есть вязкость, которую имела бы суспензия той же концентрации частиц в отсутствие любого взаимодействия между ними за исключением гидродинамического. Параметр τ_s характеризует прочность структуры образованной форменными элементами крови, чем выше его значение, тем сложнее разрушить агрегаты. Третий параметр $\dot{\gamma}_*$ - константа кажущейся кинетической скорости разрушения структурных единиц.

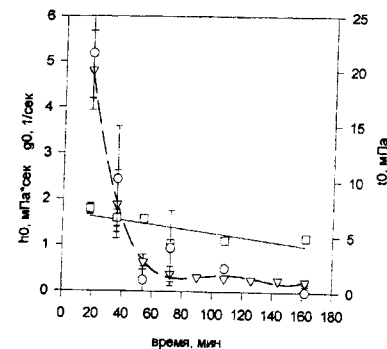


Рисунок 2 Изменение параметров уравнения (1) при проведении КПА, квадраты - гидродинамическая вязкость (η_0), кружки - константа кажущейся кинетической скорости разрушения структурных единиц ($\dot{\gamma}_*$), треугольники - прочность структуры (τ_0).

Интересно отметить, что низкомолекулярные декстраны могут вызывать спонтанную агрегацию в крови, но в данном случае декстран является фактором, который угнетает процессы агрегации и, соответственно, образования структуры кровяной суспензии. Параметр гидродинамической вязкости испытывает меньшее падение, которое, в основном, связано с падением показателя гематокрита из-за разведения крови.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что динамика реологических характеристик крови кролика максимальна при введении первой дозы замещающего раствора. Последующие достаточно агрессивные манипуляции гемодилкиции и забора крови не сопровождаются существенными изменениями реологического поведения.

На базе Белорусского республиканского ревматологического центра, Белорусского центра экстракорпоральной детоксикации продолжены исследования реологических свойств крови в процессе лечебного плазмафереза.

Наблюдение осуществлялось за 67 больными РА, для постановки диагноза у которых использовались критерии АРА, из них 9 больных РА с системными проявлениями без выраженных гемодинамических нарушений. Из числа обследованных больных было 64 женщины и 3 мужчины, преобладали лица, заболевшие в молодом возрасте. Средний возраст больных составил 35,3 года, колебания от 22 до 41 лет, средняя продолжительность заболевания - 8,1 года.

Реологические свойства крови и плазмы исследовались при стабильной температуре с помощью нестационарного вискозиметра, в котором используется система соосных цилиндров с течением простого сдвига в зазоре между ними. Эффективность терапии оценивалась по суставному индексу Ричи, числу воспаленных суставов, интенсивности болевого синдрома, продолжительности и выраженности утренней скованности, лабораторным показателям (уровню СОЗ, протеинограмме, динамике титра ревматоидного фактора, циркулирующих иммунных комплексов, иммуноглобулинов классов G, M, A).

Положительный клинический эффект после однократного сеанса КПА с ПС был установлен у 51,2% больных, что проявилось уменьшением продолжительности утренней скованности и повышением эффективности нестероидной противовоспалительной терапии. После завершения курса лечения установлена

положительная клинико-лабораторная динамика, однако титры ревматоидного фактора и циркулирующие иммунные комплексы имели только тенденцию к уменьшению. В процессе проведения КПА с ПС с объемом удаляемой плазмы в пределах 30% от ОЦК серьезных гемодинамических расстройств не наблюдалось.

Результаты измерений представлены на рис.1.

Кривые течения обрабатывались методом наименьших квадратов для Ньютоновской модели для получения значения вязкости. Реологические характеристики для разных серий измерений подобны, отличаются лишь численными значениями. Для единообразного сопоставления полученных значений данные по вязкости математически приводились к единому стандартному показателю гематокрита ($H=30\%$), а затем нормировались на вязкость исходной крови. Функциональная зависимость значений вязкости от гематокрита в диапазоне исследуемых значений гематокрита (30-50%) подчиняется линейному закону.

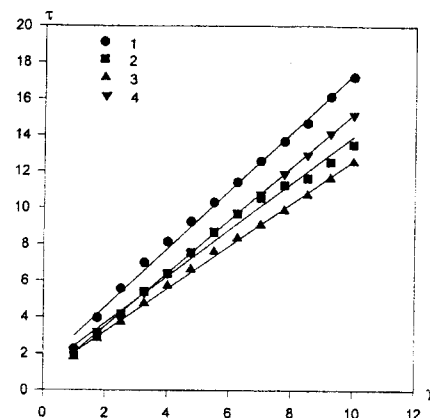


Рис.1. Кривые течения крови пациента М при плазмаферезе в зависимости от проводимой процедуры (τ – напряжение сдвига, МПа; γ – скорость сдвига, s^{-1}):

- 1 – исходная кровь ($H=39.3\%$),
- 2 – кровь после гемодилюции ($H=33\%$),
- 3 – кровь после забора 1 л крови ($H=28\%$),
- 4 – кровь после реинфузии ($H=36.3\%$).

На всех стадиях терапии наблюдалось изменение средней величины вязкости, которая сначала убывает (после гемодилюции и забора крови), достигая минимума при заборе крови, и к четвертой последней процедуре (реинфузии) стремится к первоначальному значению (составляет в среднем 91% от первоначальной величины), что можно объяснить изменением концентрации белков в плазме. Средняя величина показателя гематокрита динамически меняется на всех этапах проведения терапии. После процедур средняя величина его составляет в среднем 92% от первоначального значения.

Динамическое исследование показателей реологического поведения крови и гематокрита в процессе проведения процедур ПА позволяет корректировать объем и качество заместительной терапии, количество процедур, а также определять показания к проведению комбинированной терапии.

Influence of long-chain branching on rheological properties of polymer melts

Helmut Münstedt, Claus Gabriel, Jens Hepperle

Institute of Polymer Materials, Department of Materials Science, University of Erlangen-Nürnberg,
Martensstr. 7, D-91058 Erlangen

The processing behaviour of polymer materials and end-use properties of items manufactured from them are significantly determined by the structure of the macromolecules. About the influence of the molar mass and the molar mass distribution established knowledge exists which allows a product optimization with respect to distinct applications at least from a qualitative point of view.

Much less is known about the role of long-chain branching (LCB) on processing and end-use properties. One reason for that is the difficulty to characterize long-chain branches, the other that it was not possible over a long period of time to alter their topography. This situation has changed during the last few years as long-chain branching can be varied by new polymerization methods using metallocene catalysts, for example. More and more different polymers are modified by long-chain branching in order to exploit the improved properties induced by it.

On the one hand the rheological behaviour of polymer melts is strongly influenced by long-chain branches, on the other rheology represents a powerful link between molecular structure and processing. That is the reason why rheological measurements on polymer melts and particularly on long-chain branched samples are of such great importance.

Different rheological experiments in shear and elongation were performed on long-chain branched polyethylenes, polypropylenes and polystyrenes as well as their linear counterparts. A fundamental difficulty in interpreting rheological measurements with respect to the influence of LCB of conventional polymers arises from the findings that the molar mass distribution and long-chain branching qualitatively have the same effect on properties of the melts like shear thinning, elasticity or strain hardening in elongational flow.

Using a linear and a long-chain branched polyethylene of nearly the same molar mass distribution the effect of branching on creep and creep recovery in shear was investigated. Moreover, these two samples were characterized in dynamic-mechanical experiments. The results show that elasticity and activation energy of the melt significantly increase by branching and the shear thinning becomes more pronounced. In elongational flow strain hardening occurred for the long-chain branched polyethylene.

The effect of LCB was studied on a pair of polypropylenes, too. One of them is a conventional linear material, the other an electron beam irradiated sample. The long-chain branching of the irradiated sample

was characterized by measuring the intrinsic viscosity as a function of molar mass using GPC-online viscometry. For the linear material strain hardening in elongational flow could not be found whereas the strain hardening of the long-chain branched sample was more pronounced than for any other polyolefin known from literature. Besides elongation, the two polypropylenes were characterized in shear, too. Elasticity and shear thinning were found to increase for the long-chain branched sample.

The results on the long-chain branched polyolefins are difficult to interpret as their topography is unknown. Therefore, measurements on long-chain branched polystyrenes of a definite structure were performed. Anionically polymerized molecules with functional end groups, so-called macromonomers, were copolymerized with styrene by a radical reaction. Using this method, comb-like samples with a definite length and concentration of branches were obtained. In elongational flow it was found that strain hardening becomes more pronounced with increasing branching density but that the molar mass of the branches which was changed between 14 000 and 58 000 g/mole does not show a significant influence. LCB in polystyrenes reduces the zero shear viscosity but has a negligibly small effect on the frequency dependence of the complex viscosity.

The findings of the influence of long-chain branches on rheological properties of the three different polymer classes investigated are tried to be explained by their branching structures.

FEATURES OF RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF MIXTURES OF LIQUID OLIGOMERS WITH OLIGOIMIDES.

S.Mezhikovskii, E.Vasil'chenko, B.Zapadinskii

N.Semenov Institute of Chemical Physics
Russian Academy of Sciences

In this study we discuss some experimental concentration and temperature dependences of shear viscosity in blends of the oligoimide (the reaction product of N,N'-bisfurfuryliden-4,4'-diaminodiphenyloxide and m-phenylen-dimaleimide) with two types of liquid oligomers – diepoxyde ED-20 (bisphenol A diglycidyl ether, epoxy content 20) and oligourethane dimethacrylate OUM-2F with N-substituted urethane groups – a product of the reaction between bischloroformate of diethylene glycol with 2-(phenylamino)ethyl methacrylate, measured in the broad range of shear rates.

It has been found that the totality of obtained results, sometimes contradictory, is inconsistent with the well-established basic principles of the flow of dispersions or "structured" liquids.

The observed variations in the rheological behavior of studied systems are due to structural transformations as a result of thermal (temperature) and mechanical (strain) effects. These transformations have the *thermodynamic* nature, *kinetically* controlled and, depending on the external factors, can proceed, separately and/or simultaneously, at molecular, supermolecular, phase and morphological levels. It is believed, that

- In *equilibrium* the studied blends, depending on state parameters, can be single- or two-phase, that is determined by the phase diagrams. The two-phase mixtures represent dispersions of oligoimide particles, swollen in liquid oligomer, which are dispersed in the solution of oligoimide in liquid oligomer. Each of coexisted phases of two-phase system (as well as the single-phase solutions) is not uniform and is characterized by complex supermolecular structure;
- Under common conditions of the specimens preparation starting blends in some cases, depending on the environmental conditions, have no time to reach thermodynamically equilibrium state by the beginning of the rheological test. So, structural changes of a system to equilibrium are in progress (start, stimulated) during the experiment;
- Different structural transformations in each specific case can be unidirectional, promoted only an increase or only a decrease of viscosity, or opposite in direction (one promote an increase, other a decrease of viscosity), affecting on the rheological behavior of the system.

From these standpoints it is possible to interpret the most part of obtained results.

The study is granted by RFBR (grants 98-33367 and 98-03-33419).

UNUSUAL BEHAVIOUR OF SOME POLYOLEFINES AND POLYDIENES PREPARED BY SYNTHESIS WITH BINUCLEAR CATALYST SYSTEMS IMMOBILIZED ON THE SURFACE OF SOLID CARRIER

E. Mushina*, Yu. Podolsky*, E. Antipov*, M. Stamm**, P. Lemstra***

*A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences, Leninskii pr., 29, Moscow, 117912 Russia

**Institut fuer Polymtrforschung Dresden e.V., Hohe str. 6, 01069 Dresden, Germany

***Dutch Polymer Institute, 5600 MB Eindhoven, the Netherlands

A couple decades ago the original new class of catalysts based on oligodienil complexes of transition metals have been investigated. These materials and especially compositions on their basis have been proved to be highly efficient catalytic systems for the synthesis of some polyolefines (polyethylene, polypropylene, poly-4-methyl-1-pentene, etc.) and some polydienes (*cis*- and *trans*-polybutadiene or polyisoprene). On principle, the high activity of the catalysts during the polymerization of monomers having various chemical structures allows these systems to be employed in the preparation of not only regular oligomers and polymers but also copolymers of different types and even highly dispersed blends with elevated interactions between thermodynamically incompatible polymers.

Here we report the new routes for the molecular design of some polymers with controlled micro- and macro-structures synthesized only recently with the new catalysts:

i) Being used as an independent catalysts, oligodienil complexes of Ni and Zr in the presence of electron acceptors or organic aluminium compounds are appeared to be a high effective catalytic systems for *cis*-1,4-polymerization of butadiene. In addition, these complexes without any special additives exhibit high activity in the oligomerization and polymerization of allene and acetylene hydrocarbon: the latter is very important for practical application, namely, for refinement of conjugated olefine and diene monomers from injurious impurities.

ii) The another possible route for the application of oligodienil complexes of transition metals is the usage of these systems for modification of traditional catalysts leading as a rule to the strong increase of their activity and stability. In particular, it was shown for the first time that the well-known Ti/Mg catalyst immobilized on the solid carrier and modified by the oligodienil complexes of Ni or Zr exhibits the features of binuclear catalytic system:

- on the polymerization of ethylene two independent processes take place simultaneously, oligomerization and its co-polymerization leading to formation of linear PE of low or medium density depending on the synthesis conditions;
- on the polymerization of dienes (butadiene and isoprene), the *cis*- or *trans*-polymerization can be performed; depending on the synthesis conditions one can prepare the regular *cis*- or *trans*- homopolymers, their random copolymers with different composition and even the blend material with high level of dispersity obtained on polymerization *in situ*.

iii) Moreover, it was established that varying the structure of the catalytic system one can prepare the amorphous polydiene material (non-crystalline rubber): - the copolymer with *trans*-microstructure as a result of *trans*-copolymerization of butadiene and isoprene using modified Ti/Mg catalyst.

ГЕМОРЕОЛОГИЧЕСКАЯ КРИВАЯ И ЕЕ АНАЛИЗ У БОЛЬНЫХ СТАБИЛЬНОЙ СТЕНОКАРДИЕЙ

Н. Никитина

Медицинский университет, Саратов, Россия

Известна важная роль гемореологических нарушений в патогенезе ишемических нарушений при атеросклеротическом поражении артерий.

Наше внимание привлекло изучение состояния реологии крови у самой многочисленной группы больных ишемической болезнью сердца - со стабильной стенокардией. Исследование реологических свойств крови проводилось с использованием ротационного вискозиметра АКР - 2, позволяющего исследовать вязкость крови при различных скоростях сдвига и вязкость плазмы.

Для более объективной оценки данных вискозиметрии предложено использовать математическую интерпретацию кривой вязкости крови с использованием уравнения регрессионной, нелинейной модели с тремя параметрами: $V = b_0 + b_1 \cdot \exp^{-b_2 \cdot \dot{\gamma}}$, где V - вязкость крови в сантипуазах (сПз), $\dot{\gamma}$ - скорость сдвига в обратных секундах (с^{-1}); b_0 - параметр, характеризующий высоту расположения плато реологической кривой над осью абсцисс (сПз); b_1 (сПз) и b_2 (с^{-1}) - параметры, характеризующие кривизну графика (рис. 1).

Основанием к разработке предлагаемой модели явился тот факт, что скорость сдвига (аргумент) и вязкость крови (функция) обратно пропорциональны. Высота расположения плато реологической кривой над осью абсцисс (параметр b_0 модели) прямо коррелирует с уровнем гематокрита ($r=0,52$; $p<0,05$) и вязкостью плазмы ($r=0,5$; $p<0,05$) и характеризует суспензионную стабильность крови, то есть способность форменных элементов крови находиться во взвешенном состоянии в плазме и не взаимодействовать между собой.

Известно влияние эритроцитов на реологию крови, степень же этого влияния эритроцитов на реологические свойства крови находит свое отражение в «крутизне» гемореологической кривой, характеризуемой параметрами модели b_1 и b_2 : чем больше величина b_1 и b_2 (угол подъема графика), тем более выражено это влияние.

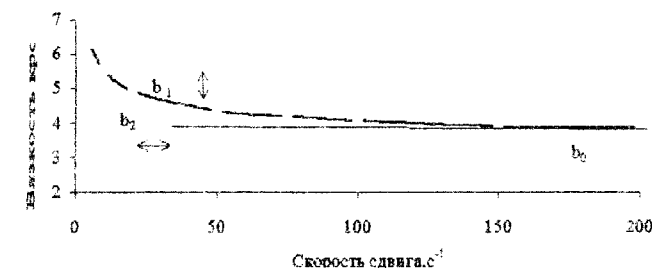


Рис.1. Зависимость вязкости крови от скорости сдвига в графике уравнения модели.

Для анализа данных ротационной вискозиметрии у больных стабильной стенокардией различных функциональных классов (ФК) строили кривые вязкости крови.

Кривые вязкости крови у здоровых людей и больных стенокардией неодинаковы: у больных плато гемореологической кривой расположено выше над осью абсцисс, чем у здоровых, и чем больше ФК стенокардии, тем выше расположено плато кривой вязкости крови (рис. 2). «Крутизна» гемореологической кривой у больных стенокардией выше, чем у здоровых, причем чем выше ФК стенокардии, тем больше «крутизна» кривой вязкости крови. У больных показатель b_0 гемореологической кривой, характеризующий суспензионную стабильность крови, и показатели b_1 и b_2 отражающие степень участия эритроцитов в текучести крови, значительно повышены по сравнению с контролем.

По данным анализа гемореологической кривой у больных стенокардией высокого ФК выявляются более выраженные нарушения текучести крови за счет снижения суспензионной стабильности крови и повышения вклада эритроцитов в вязкость крови. У больных стенокардией низких ФК повышение вязкости крови обусловлено только возрастанием суспензионных свойств крови.

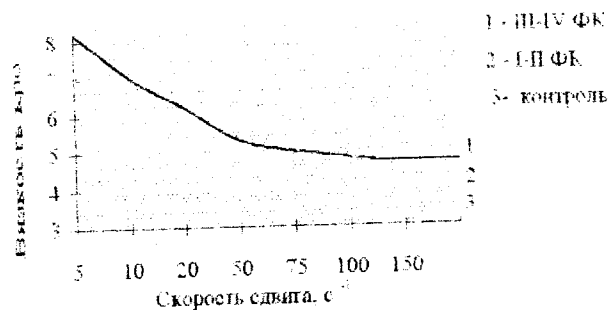


Рис.2. Формы кривых вязкости крови у больных стенокардией различных ФК

Таким образом, полученные результаты позволили выделить фазы нарушений реологических свойств крови. начальная фаза характеризуется повышением вязкости плазмы. при более тяжелых формах заболевания (стенокардии III-IV ФК) нарушения касаются как плазменного, так и эритроцитарного звеньев вязкости цельной крови.

Mathematical patterns of vibrorhology

P.Ph. Ovchinnikov
Odessa State Marine Academy, Ukraine

Under the influence of vibrational field practically all structural systems can be transformed into non-structural, capable to flow. The impact of vibration on the structured systems can be subdivided into two stages. At the 1st stage the destruction of particles' structural connections (kinetic units of current) is observed and thereof, viscosity's lowering happens, kinetic units start moving. At the 2nd stage the current (moving) of infinite set of particles in the environment with reduced viscosity is carried out. The mathematical pattern at the 1st stage consists of sufficient conditions of origin and maintaining of kinetic units' relative movement. This movement provides structural links' destruction. For instance, let the system be considered two-phased, one of the phases is hard particles (kinetic units of current), and the second - continuous environment. Then mathematical pattern of origin and maintaining of relative movement of kinetic units of current consists of the ordinary differential equations, and also inequalities in continuous environment's partial derivatives of movement. The 2nd stage - the two-phase system's current is described by a partial equation of carry. In common case the equation of carry is coming out of the equation of the first order law

$$\vec{B} = -k \text{grad} u \quad \text{or} \quad \vec{B} = -k \vec{\Gamma}_u,$$

where k - aspect ratio, $\vec{\Gamma}_u = \text{grad} u$ - function gradient u , representing merging,

$\vec{B}$ - or power tangent, or density of stream of a mass.

If the second phase is discrete, it is possible to use kinetic equations. The latter is more preferable, in case the phase is very hardly unloaded. The External influence is determined by vibrational field. The selection of frequency and vibration amplitude is determined by a condition of origin of relative movement of the first phase particles. In conditions of a vibrating field not only viscosity varies, but so units of elasticity, shift do. Here the appropriate formulas expressing dependence of indicated values upon amplitude-frequent mode of vibration, upon vibrational strength are supposed. The mathematical patterns of relative movement, and also processes of current are described now by the equations with variable factors. Even the closure equation will differ from a case of current in static conditions. It complicates equations solution, and also quantitative description of process of handling of the environments by vibration.

In conclusion the problem on the place and expediency of vibrational handling of environments of obturating is discussed. The process of obturating is considered in the function from volume of pores. The differential equations of porosity change are constructed.

Professor P.Ph. Ovchinnikov
8 Didrichson Str.
Odessa 270029 OGMA, Ukraine

Математические модели в виброреологии

П.Ф. Овчинников

Одесская государственная морская академия

ул.Дидрихсона, 8, Одесса, 270029, Украина

Под влиянием переменного вибрационного поля практически все структурированные системы можно перевести в бесструктурные, обладающие способностью течь. Действие вибрации на структурированные системы можно разбить на два этапа. В первом этапе происходит разрушение структурных связей частиц (кинетических единиц течения) и, вследствие этого, происходит понижение вязкости, кинетические единицы приходят в движение. На втором этапе осуществляется течение (перемещение) бесконечного множества частиц в среде с пониженной вязкостью. Математическая модель на первом этапе состоит из достаточных условий возникновения и поддержания относительного движения кинетических единиц. Это движение обеспечивает разрушение структурных связей. Например, пусть система двухфазная, одна из которых - твердые частицы (кинетические единицы течения), а вторая - сплошная среда. Тогда математическая модель возникновения и поддержания относительного движения кинетических единиц течения состоит из обыкновенных дифференциальных уравнений, а также неравенств и уравнений в частных производных движения сплошной среды. Второй этап - течение двухфазной системы описывается уравнением в частных производных переноса. В общем случае уравнение переноса получается из уравнения закона первого порядка

$$\vec{B} = -k \text{grad} u \quad \text{или} \quad \vec{B} = -k \vec{\Gamma}_u,$$

где k - коэффициент пропорциональности, $\vec{\Gamma}_u = \text{grad} u$ - градиент функции u , представляющий смещение, $\vec{B}$ - либо касательная напряжения, либо плотность потока массы.

Если вторая фаза дискретна, то можно воспользоваться кинетическими уравнениями. Последнее предпочтительно, если фаза сильно разряжена. Внешние воздействия определяются вибрационным полем. Подбор частоты и амплитуды вибрации определяется условием возникновения относительного движения частиц первой фазы. В условиях вибрационного поля меняется не только вязкость, но и модули упругости, сдвига. Здесь предполагается соответствующие формулы, выражающие зависимость указанных величин от амплитудно-частотного режима вибрации, от вибрационного напряжения. Математические модели относительного движения, а также процессы течения теперь описываются уравнениями с переменными коэффициентами. Даже уравнение замыкания будет отличаться от случая течения в статических условиях. Это усложняет решение уравнений, а также количественное описание процесса обработки сред вибрацией.

В заключении обсуждается вопрос о месте и целесообразности вибрационной обработки сред уплотнения. Процесс уплотнения рассматривается в функции от объема пор. Построены дифференциальные уравнения изменения пористости.

Движение вязко-упругих порошков сшитых полимеров в каналах, соизмеримых с размером частиц

Оптов В.А., Сабсай О.Ю.

Институт химической физики им. академика Н.Н.Семенова РАН,
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Исследован процесс течения в каналах дробленых резин с различной объемной долей наполнителя в широком диапазоне режимов деформирования. Выявлены основные реологические эффекты, сопровождающие процесс движения потока. Показано, что в каналах с сечением, меньшим размера частиц происходит изменение гранулометрического состава порошка. При определенных напряжениях и деформациях сдвига и растяжения происходит разрушение частиц. Размер разрушенных частиц зависит от сечения канала, сквозь который движется поток. Увеличение температуры приводит к снижению напряжения разрушения. Увеличение объемной доли наполнителя облегчает распадение разрушенных частиц на отдельные фрагменты.

Реологические свойства связующих на основе ЛХС.

В.С.Осипчик

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

В последнее время большое внимание уделяется разработке новых связующих с улучшенными свойствами. Эксплуатационные характеристики изделий из сетчатых полимеров во многом определяются технологией их получения. Сшивание обязательно сопровождается значительным изменением реологических характеристик вследствие перехода из начального жидкого состояния в высокоэластическое или стеклообразное. Кроме того, вязкоупругие характеристики полуфабриката и готового продукта являются определяющими с точки зрения аппаратного оформления процесса, подбора оптимальных условий его проведения.

Были получены зависимости вязкости от времени отверждения при различных температурах. На первом этапе процесса отверждения до гелеобразования зависимость $\eta = f(t)$ удовлетворительно описывается экспоненциальным уравнением:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(Kt)$$

Введение в ЛХС-2 щавелевой кислоты и уротропина приводит к некоторому замедлению процесса отверждения, хотя приводит к улучшению физико-механических характеристик композиционных материалов. В данной работе для изучения процесса отверждения также использовался метод динамического механического анализа (ДМА), преимуществом которого является возможность изучения процесса отверждения от начала и до конца на одном образце. Были получены зависимости модуля упругости (G') и тангенса угла механических потерь ($\tan \delta$) от времени отверждения и температуры для ЛХС-2 с различными добавками. Показано, что исследуемая композиция стеклует в процессе отверждения. По температурной зависимости вязкости и степени превращения были получены зависимости энергии активации процесса отверждения ЛХС-2.

КЛИНИЧЕСКАЯ ГЕМОРЕОЛОГИЯ ПРИ АТЕРОСКЛЕРОЗЕ

А. Парфенов

НИИФХМ, Москва, Россия

Атеросклеротическое поражение сосудистой стенки жизненно важных органов, приводящее к развитию стенозирующего процесса, является основой ишемических проявлений у больных ишемической болезнью сердца, дисциркуляторной энцефалопатией, а также стенозирующим атеросклерозом нижних конечностей.

В настоящее время достигнуты большие успехи в изучении нарушений липидного обмена, состояния гемостаза у больных с клиническими проявлениями атеросклероза. Выбор этих направлений исследований определяется, с одной стороны тем, что в основе атеросклеротической бляшки находятся липидные отложения и фибриноген, а с другой, клиническими наблюдениями, свидетельствующими о наличии гиперкоагуляции или гиперлипидемии у больных атеросклерозом.

"Субстратный" подход к проблеме атеросклероза поставил биохимию во главу угла как при выборе профилактических, так и лечебных мероприятий - это борьба с гиперлипидемией различного происхождения (наследственная и приобретенная). Однако, особенностью атеросклероза является то, что клинически он проявляется тогда, когда процесс стенозирования достигает своего критического уровня, т.е. стенозировано более 75% первоначального просвета сосуда. Поэтому в этих случаях надеяться только на успех терапии, направленной на коррекцию липидного обмена не оправдано.

Процесс атерогенеза затрагивает не только артериальную стенку сосудов, но и накладывает свой отпечаток на циркулирующую в этих условиях кровь. Гиперлипидемия и гиперкоагуляция в состоянии влиять на реологические свойства крови, которые во многом определяют как состояние микроциркуляции, так и условия центральной гемодинамики. При выраженном стенозирующем атеросклерозе нарушенные реологические свойства могут во многом определять состояние микроциркуляции тканей, кровоснабжаемых стенозированным сосудом. Признание возможной патогенетической роли нарушений реологических свойств крови у больных атеросклерозом выдвигает необходимость разработки методов их оценки, раскрытие механизмов их формирования и контроля за терапией, направленной на их коррекцию.

Основной целью настоящего сообщения является обсуждение механизмов формирования нарушений реологических свойств крови у больных с клиническими проявлениями атеросклероза различной локализации.

RHEOLOGICAL EQUATIONS AND SELECTION RULES FOR LINEAR VISCOELASTIC COMPOSITE SYSTEMS

H. Paven

Chemical Research Institute, CP 87, OfP 12, Bucharest-78123, ROMANIA

Real composite materials are multi-component and multi-phase systems displaying well defined complex sets of different properties owing to the peculiarities of their structure at different levels. (1-3). The case of composites containing at least one polymer component represents a major challenge from the standpoint of identifying the form of mixing rules, as well as concerning the potential quantitative and qualitative rheological effects.

Accordingly, the principal task of this contribution is to reveal the manner in which the consequences of the simplest morphological models can be pointed out by using the view of "morpho-rheological interactions", meant as natural coupling of rheological states of components, in order to identify the allowed rheological state of composite if those of components are given.

The use of differential operators technique for the phenomenological description of rheological behaviour of composite systems with linear viscoelastic components provides an unified way to describe both the solid/solid and liquid/liquid circumstances, well known from the traditional approach (4, 8). As a matter of fact, for the sake of simplicity only the condition of simple shear is considered, with the mention that, in the case of a solid component, the shear stress and the shear strain are the natural rheological variables, while in the instance of the liquid one, the shear stress and the shear strain rate are the proper rheological variables appearing in the rheological equations.

In the case of the a/b binary composite system, the P_a , Q_a and P_b , Q_b rheological operators of components are involved, the rheological state of composite resulting in different forms controlled by composite morphology.

The basic, direct morpho-rheological couplings - [I] and [Σ] - are characterised by the rheological operators, (5, 9).

$$P[I] = P_a P_b \quad Q[I] = v_a P_b Q_a + v_b P_a Q_b \quad [1. 1]$$

and

$$P[\Sigma] = v_a P_a Q_b + v_b P_b Q_a \quad Q[\Sigma] = Q_a Q_b \quad [2. 1]$$

respectively.

On the other hand, in the case of the Takayanagi-Kawai model coupling the rheological operators are, (5, 10).

$$\begin{aligned} P[TK] &= C[TK] P_a^2 Q_b + D[TK] P_a P_b Q_a, \\ Q[TK] &= A[TK] P_b Q_a^2 + B[TK] P_a Q_a Q_b, \end{aligned} \quad [3. 1]$$

where

$$A[TK1] = 1 - \lambda_1, B[TK1] = \lambda_1, C[TK1] = 1 - \lambda_1 + v_b, D[TK1] = \lambda_1 - v_b$$

in the case of a "sigma"-like coupling, whereas for a "pi"-like coupling one obtain

$$A[TK2] = \phi_2 - v_b, B[TK2] = 1 + v_b - \phi_2, D[TK2] = \phi_2, C[TK2] = 1 - \phi_2$$

the two model systems being equivalent if $\lambda_1 = 1 + v_b - \phi_2$.

For the Nielsen[N] model coupling, result the rheological operators, (7, 13).

$$\begin{aligned} P[N] &= D[N] P_a^2 P_b Q_b + E[N] P_a P_b^2 Q_a, \\ Q[N] &= A[N] P_b^2 Q_a^2 + B[N] P_a^2 Q_b^2 + C[N] P_a P_b Q_a Q_b, \end{aligned} \quad [4. 1]$$

where

$$A[N] = v_a "v_b", B[N] = v_a "v_b", C[N] = v_a "v_b" + v_a "v_b" + v_a "v_b",$$

$$D[N] = v_b', E[N] = v_a'$$

In the case of the composite averages model, (6, 14), for the [A] coupling, the rheological operators are

$$\begin{aligned} P[A] &= v_a P_a^2 P_b Q_b + v_b P_a P_b^2 Q_a, \\ Q[A] &= A_v v_b (P_a^2 Q_b^2 + P_b^2 Q_a^2) + (1 - 2A_v v_b) P_a P_b Q_a Q_b \end{aligned} \quad [5. 1]$$

while in the case of the [H] coupling the rheological operators are given as

$$\begin{aligned} P[H] &= H v_a v_b (P_a^2 Q_b^2 + P_b^2 Q_a^2) + (1 - 2H v_a v_b) P_a P_b Q_a Q_b, \\ Q[H] &= v_a P_a Q_a Q_b^2 + v_b P_b Q_a^2 Q_b \end{aligned} \quad [6. 1]$$

The form of composite rheological operators enable us to obtain the rheological operators of model composite in terms of the rheological parameters of components. Moreover, taking into account the order ($m_a n_a$) and ($m_b n_b$) of rheological states of components, respectively, the order of the allowed rheological state of the composite is given by well defined selection rules.

In the case of the basic [I] direct coupling, the corresponding selection rules are, (11, 15),

$$m[I] = m_a + m_b, n[I] = \max(m_a + n_b, m_b + n_a) \quad [1. 2]$$

while for the basic [Σ] direct coupling, results, (11, 16),

$$m[\Sigma] = \max(m_a + n_b, m_b + n_a), n[\Sigma] = n_a + n_b \quad [2. 2]$$

On the other hand, in the case of Takayanagi-Kawai coupling, the selection rules are, (12),

$$\begin{aligned} m[TK] &= \max(2m_a + n_b, m_a + m_b + n_a), \\ n[TK] &= \max(m_b + 2n_a, m_a + n_a + n_b) \end{aligned} \quad [3. 2]$$

while for the Nielsen[N] model coupling one obtain, (13),

$$\begin{aligned} m[N] &= \max(2m_a + m_b + n_b, m_a + 2m_b + n_a), \\ n[N] &= \max(2m_a + 2n_b, 2m_b + 2n_a, m_a + m_b + n_a + n_b) \end{aligned} \quad [4. 2]$$

In the case of the composite averages model, the resulting selection rules are given as, (14),

$$\begin{aligned} m[A] &= \max(2m_a + m_b + n_b, m_a + 2m_b + n_a), \\ n[A] &= \max(2m_a + 2n_b, 2m_b + 2n_a, m_a + m_b + n_a + n_b) \end{aligned} \quad [5. 2]$$

for the [A]-like coupling, whereas for the [H]-like one the mixing rules are

$$\begin{aligned} m[H] &= \max(2m_a + 2n_b, 2m_b + 2n_a, m_a + m_b + n_a + n_b), \\ n[H] &= \max(m_a + n_a + 2n_b, m_b + 2n_a + n_b) \end{aligned} \quad [6. 2]$$

To summarize, the non-conventional phenomenological method of differential rheological operators allows us to point out the existence of potential quantitative or qualitative rheological effects in the case of different model composites with linear viscoelastic components. (17, 18). Moreover, the relationships providing the rheological operators of composite versus those of components supply the mixing rules for rheological parameters of composite as function of those of components. Henceforth, it is noteworthy to mention the full compatibility of this approach with the traditional ones, where rather the moduli or viscosities are used in connection with the so-called principle of correspondence elasticity-viscoelasticity. It is believed this "counterpart-approach" is suitable for further improvements, by taking into account not only pure mechanical, but also physical and/or chemical effects, and even if apparently the attention was focussed on the circumstances which are substantially important for polymeric systems, it is expected the results would be of interest for different composites in the framework of linear viscoelastic behaviour of components.

References 1). Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., *Polymer Rheology*, Mir, Moscow, 1979; 2). Vostoknukov E. G., Vinogradov G. V., *Rheological Foundations of Elastomer Processing*, Khimiya, Moscow, 1988; 3). Nielsen L. E., *Polymer Rheology*, Marcel Dekker, New York, 1977; 4). Tschoegl N. W., *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour*, Springer, Berlin, 1989; 5). Paven H., Dobrescu V., *Polymer Bulletin*, **2**, 727 (1980); 6). Paven H., Popovics S., *Rev. Chim.*, **43**, 716 (1992); 7). Paven H., Mihu V. P., *Rev. Chim.*, **44**, 1046 (1993); 8). Paven H., Dobrescu V., *Intern. Chem. Eng.*, **34**, 114 (1994); 9). Paven H., Dobrescu V., *Intern. Chem. Eng.*, **34**, 127 (1994); 10). Paven H., Dobrescu V., *Intern. Chem. Eng.*, **34**, 135 (1994); 11). Paven H., *Rev. Chim.*, **47**, 636 (1996); 12). Paven H., *Rev. Chim.*, **47**, 922 (1996); 13). Paven H., *Rev. Chim.*, **48**, 111 (1997); 14). Paven H., *Rev. Chim.*, **48**, 773 (1997); 15). Paven H., *Rev. Chim.*, **49**, 610 (1998); 16). Paven H., *Rev. Chim.*, **49**, 878 (1998); 17). Paven H., Popovics S., *Proc. Ann. Symp. Inst. Solid Mech. Romanian Acad.*, Bucharest, 173 (1999); 18). Paven H., Popovics S., *Proc. Ann. Symp. Inst. Solid Mech. Romanian Acad.*, Bucharest, 185 (1999).

SOLUTIONS OF POLYMERS UNDER WALL-ADJACENT TURBULENT AND FILTRATION FLOWS CONDITIONS

Volodymyr Pogrebnyak*, Anatoly Pisarenko**

*Ecological Center of scientific and applied researches,

**"Donetskommunekologia" corporation, Donetsk, Ukraine

The considered experimental data of polarizatin-optical study of wall turbulence of polymer solutions reducing turbulent friction give a convincing confirmation of a strong deformation effect of a hydrodynamic field on macromolecules under wall-adjacent turbulence. The obtained results support the idea that the mechanism of drag reduction is uniquely related to the process of complete unrolling of macromolecules which cause nonlinear elasticity effects.

Velocity and velocity gradient fields arising at the entrance of a small capillary during the free-converging flow (in conditions of near-the-wall turbulence and of filtration flow) of aqueous solution of polyethyleneoxide, as well as the degree of the coil-stretch transition of the macromolecule were experimentally studied. The hydrodynamic field arising under the converging flow conditions resulted in a considerable (~60%) degree of polymer stretching which, in turn, led to a readjustment of the hydrodynamic field itself.

Is established, that regularities of macromolecular in case behaviour of a current with a longitudinal gradient of speed and the effects of elastic deformations anomalous" phenomena have the greatest value for understanding the nature "anomalous" (from the point of view of classical hydromechanics) phenomena - deviations from the law of Darcy and Toms' effect.

The comparison of the data, obtained when modelling eruptions of microjets of a polymeric solution from the near-the-wall area (Pogrebnyak and et.al.,1984) and frequency harmonic effect of solutions PEO on the flow with stretching (Fig.1), with known results on the anisotropy of speed fluctuations and suppression of their high-frequency part, completely agree between themselves (Kutateladze and et.al.,1975), i.e. turbulent (in macroscopic scale) the current is perceived as laminar (in microscale) in case of interaction of a hydrodynamic field with molecules of polymer.

With the help of direct experiments it has been proved, that in halfdiluted and moderately concentrated flooded polymeric jets there is observed the dynamic structure generation under the action of supercritical longitudinal gradients of speed (Pogrebnyak,1992). The research of high-speed converging flows (~250m/s) testify to a certain role played by the longitudinal gradient of speed realizable in case of the flow in deforming macromolecular coils and minor role of a transverse gradient of speed (Pogrebnyak,1995).

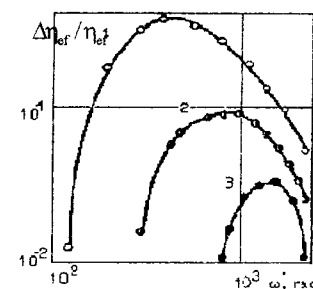


Fig.1. Frequency harmonic effect of solutions PEO on the flow with stretching. $\bar{M}_n = 6 \cdot 10^6$, $C=0,025\%$, $\bar{U}$: 1-0,3 m·s⁻¹, 2-0,5 m·s⁻¹, 3-0,7 m·s⁻¹. Capillary having the diameter 0.2 mm.



141

a)



b)

Fig.2

Relying on the data characterising the dynamics of macromolecules in nonturbulent flows with stretching, as well as on the proven strong deformation effect of wall-adjacent turbulence on macromolecules, and also using the data of model researches of singularities of turbulence in a boundary layer (Pogrebnyak,1984), we have offered molecular-and- supermolecular mechanism of the effect of flow resistance drop when introducing of the soluble polymeric components in a turbulent flow. The mechanism of Toms effect consists in the appearance of a self-oscillating mode of reversible processes of unrolling macromolecules under the action of quasiregular longitudinal gradients of speed in a turbulent boundary layer as well as influence teared macromolecules both on molecular (at $C < C_{opt}$), and on supermolecular (at $C > C_{opt}$) levels on the structure of near-the-wall turbulence, i.e. As a result of oscillations of deformations of macromolecules and dissolution of dynamic supermolecular formations, arising under the operation of stretching flows. All this results in the increase of the period of jets of fluid into the external part of a boundary layer and, as a result this causes the thickening of viscous underlayer. As a result of it generation of primary turbulence decreases and general level of turbulent dissipation

in the flow gets reduced. In case of too large molecular masses and increase of viscosity above some limit of concentration, stipulated both by the "usual" intermolecular interaction and by the dynamic structures, under formation results in sharp decrease of Toms' effect.

The results of the current of polymers solutions in porous mediums testify, that in case current of polymers solutions in subcritical modes characteristic fractal structures, are formed that like in the case of water. If the current in a porous medium occurs in supercritical modes, the polymeric solution will make a broad, equal front of advancement enveloping all the breadth of a cell.

Relatively equal front of advancement of a polymeric solution (Fig. 2a) in supercritical modes of current (at $\epsilon > \epsilon_c$) in a porous medium with a stratified heterogeneity is observed. In case of flowing of water or solutions of polymers in such

mediums (Fig.2b), velocities being subcritical, the advance of front of a flowing liquid occurs mainly in a stratum with greater porosity.

The observable features of current of polymers solutions in porous mediums are explained with the help of molecular-and-supermolecular mechanism. The mechanism consists in the appearance of a self-oscillating mode of reversible processes of deployment macromolecules under the operation of quasiregularly arising longitudinal gradients of velocity in a porous medium and influence of deploying macromolecules both on molecular ($\text{at } C \cdot [\eta] \leq 0,2$), and on supermolecular ($\text{at } C \cdot [\eta] > 0,2$) levels (Pogrebnyak, 1992), on the structure of filtration current i.e. as the result of oscillations of a strain of macromolecules and solubility of dynamic supermolecules formations originating under the operation of stretching currents there is an increased dissipation of energy and nonlinearity of filtration current. In case of filtration current of polymers solutions the nonlinearity also ensures alignment of front of a displacing polymeric liquid in stratified nonhomogeneous layers and broad spanning of a layer in case of oil extracting.

The developed approach to explain of non-linear filtration and of turbulent drag reduction mechanisms and agrees well with the general scheme of self-regulated processes, in which negative feed-backs dominate, which is characteristic of systems, capable to change their properties under an operation of external physical effects, in this case under the operation of jet flows locally arising in a porous material and boundary layer with stretching.

The work is an original research in the field of an engineering ecology and physics of polymer solutions, directed to the development of a system of views and principles, permitting to explain "anomalous" phenomena - Toms' effect, deviations from the law of Darcy, processes increase of their flocculation properties of macromolecular, that will allow to develop physico-chemical fundamentals: an ecological technology (based on the method of polymeric water-flooding) increase oil recovery of layers; technology of polymeric localization toxicants (including radioactive ones) under ground, and also a device, permitting to increase the flocculation ability of macromolecules at the expense of their unrolling by a hydrodynamic field, by increasing thus a degree of clearing natural and waste waters and regeneration of spent lubricating oils.

The obtained data about the dynamics of macromolecules in conditions of a stretching flow have also determining value for the solution of practically important problems, connected with the increase of effectiveness of fire suppression with water using polymers (for development of the device to feed of polymer into turbulent water current) and destruction of hard materials (mountain rocks, slags etc.) using for this purpose high-speed jets of polymer solutions.

The established regularities of manifestation of elastic deformations, arising in case of the flow of polymer solutions in the porous medium are well as revealed transition of hydrolyzed polyacrylamide in water under the action of radioactive radiation into hydrogel, have made it possible to propose a method of polymer localization of toxicants (radioactive ones being included) under ground and ecologo-technological criteria of its introduction. The realization of technology of polymer localization of toxicants in the lithosphere will promote protection of the natural environments.

Thus, the work demonstrates a unique approach (use of effects of elastic deformations, exhibited in solutions of polymers) for the solution of a lot of technological problems, connected with protection of environment.

THE NARROW TEMPERATURE WINDOW FOR PROCESSING OF A CARBORANE-CONTAINING MAIN-CHAIN SEMIFLEXIBLE COPOLYESTER

VALERII M. POLIKARPOV*, VALERII A. VASNEV**, MANFRED STAMM***, PETER J. LEMSTRA****, EVGUENI M. ANTIPOV*****

- * *Derzhavin State University, Internatsionalnaya st. 33, 392622 Tambov, Russia*
- ** *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova st. 28, 117813 Moscow, Russia*
- *** *Institut fuer Polymerforschung Dresden e. V, Hohe str. 6, 01069 Dresden, Germany*
- **** *Dutch Polymer Institute, 5600 MB Eindhoven, the Netherlands*
- ***** *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, 117912 Moscow, Russia*

Temperature variation of the structure of recently synthesized copolyesters, where (in contrast to the wholly organic analogs) a columnar mesophase characterizing by a two-dimensional pseudohexagonal packing of the conformationally disordered chains was observed for the first time, was studied X-ray diffraction and DSC. Taking into account the ability of carborane cages to form network on heating to 200-300°C (Vinogradova et al., *Advances in Synthesis of Carborane-Containing Polymers by Polycondensation: Chemical Reviews*, v. 18, part 1, Ed. By M. E. Vol'pin, Harwood Academic, 1993), one can expect that heating of the carborane-containing copolyesters up to 200°C and higher will result in the formation of intermolecular bonds and, as a consequence, will make any melt-rheological processing of the material impossible. However, the preliminary experiments shows that there exists a narrow temperature window, the temperature interval of existence of columnar mesophase within 219-332°C, when such a treatment is available and may be carried out without any special and additional efforts.

References:

1. E. M. Antipov, V. A. Vasnev, M. Stamm, E. W. Fischer, N. A. Plate // *Macromol. Rapid. Commun.* **20**, 185-189 (1999);
2. E. M. Antipov, V. M. Polikarpov, V. Yu. Voitekunas, V. A. Vasnev, M. Stamm, N. A. Plate // *Polymer Sci. Ser. A* **41** (№ 3), 291-298 (1999).

This work was supported by the INTAS (project № 99-1418), grant from NWO-Foundation, Russian Foundation for Basic Research and Deutsche Forschungsgemeinschaft (project № 99-03-04003)

EFFECT OF BACKBONE AND SIDE GROUPS STRUCTURE OF SOME POLYCARBOSILANES ON THEIR TEMPERATURE BEHAVIOUR, PHASE COMPOSITION AND ABILITY TO BE ORIENTED.

VALERII M. POLIKARPOV*, NIKOLAI V. USHAKOV**, YURII A. BELYAEV***, EVGUENI M. ANTIPOV**, NIKOLAI A. PLATE**

* Derzhavin State University, Internatsionalnaya st. 33, 392622 Tambov, Russia

** Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, 117912 Moscow, Russia

*** "VNIIGAZ", Razvilka, Moscow Region, 142717 Russia

Here we report the results of the research work of two families of recently synthesized polycarbosilanes with varying structure of backbone and side substituents investigated by means of X-ray analysis, DSC and thermomechanical tests. It was found that all materials under study are semicrystalline polymers able, in addition, to form stable liquid crystalline (nematic) phases. The columnar mesophase was also observed for some representatives of the polymers, when they were heated under the high hydrostatic pressure (above 5 kbar). It was shown that annealing of the material in the mesophase state leads to formation of the crystals with extended chains. Being uniaxially drawn the polymer with ultra-high-molecular weight (7×10^6) exhibits 1D- diffraction behaviour also indicating to an existence of the extended chains in the highly oriented material.

References:

1. V. M. Polikarpov, N. V. Ushakov, E. Sh. Finkelstein, E. M. Antipov // "Effect of Backbone Structure of Some Polycarbosilanes on Their Ability to Crystallize and Temperature Behaviour", *Polymer Sci. Ser. A.* **42**, in press (2000);
2. V. M. Polikarpov, N. V. Ushakov, E. Sh. Finkelstein, E. M. Antipov // "Effect of Side Substituents Structure of Some Polycarbosilanes on Their Ability to Crystallize, Temperature Behaviour and Inclinity to Mesomorphism", *Polymer Sci. Ser. A.* **42**, in press (2000);

ТЕОРИЯ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК СО СТЕРИЧЕСКИМИ ОГРАНИЧЕНИЯМИ

THEORY OF BIREFRINGENCE OF POLYMER NETWORKS WITH STERIC RESTRICTIONS

Л.С. Присс

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

На XVIII симпозиуме по реологии (Карачарово 1996) была доложена теория высокоэластичности прекрасно согласующаяся с экспериментальными данными при растяжении и сжатии при разумных значениях параметров входящих в теорию. Теория основывалась на модели полимерной сетки учитывающей все стороны влияния стерических ограничений.

На основе той же модели предлагается теория двулучепреломления полимерных сеток. Согласно этой теории приведенное двулучепреломление Δn^* линейно зависит от обратной кратности растяжения λ :

$$\Delta n^* = \Delta n / 2(\lambda^2 - 1/\lambda) = N_1 + N_2/\lambda$$

аналогично тому, что имеет место для истинного напряжения σ

$$\sigma^* = \sigma / 2(\lambda^2 - 1/\lambda) = C_1 + C_2/\lambda$$

При этом, для редких сеток $N_2/N_1 < C_2/C_1$, а по мере увеличения густоты сетки знак этого неравенства постепенно меняется на противоположный, что соответствует экспериментальным наблюдениям для сеток на основе пяти различных каучуков.

Полученные результаты позволяют утверждать, что использованная модель ближе других к реальной структуре сетки и это позволяет сделать некоторые выводы об этой структуре.

Литература

Л.С. Присс, В.Ф. Попов. Тезисы докладов 18-го симпозиума по реологии. Карачарово 1996. с.88.

Э.В. Прут

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

В последние годы большое внимание уделяется процессам получения полимерных смесей, при которых протекают химические реакции. Наиболее перспективным является процесс динамической вулканизации. Получающиеся при этом термопластичные эластомеры (ТПЭ) представляют собой эластичные материалы, которые могут перерабатываться в расплаве как обычные термопластичные полимеры, а при температурах эксплуатации обладают свойствами вулканизованных эластомеров. Большим преимуществом ТПЭ является их способность многократно повторно перерабатываться без существенного изменения свойств, что позволяет полностью использовать отходы производства и отработанные изделия.

Анализируется процесс динамической вулканизации, для которого впервые предложены критерии выбора вулканизирующих агентов и температурно-временных условий формирования эластомерной фазы.

Рассматриваются структура и свойства ТПЭ в зависимости от их состава и режимов получения. Проводится сравнительный анализ процессов производства изделий из каучука и ТПЭ. Показаны преимущества ТПЭ.

Нарушение системы гемостаза у больных железодефицитной анемией в г.

Астана и области (Казахстан).

Г.А. Рахимбекова

Акмолинская медицинская академия г. Астана, Казахстан

Несмотря на более, чем вековой опыт изучения железодефицитной анемии (ЖДА), актуальность проблемы остается, в связи с не уменьшаемой распространенностью этого заболевания и приобретения новых особенностей, связанных с экологическими и социальными условиями. В этой связи важное значение имеет изучение реологических свойств крови у больных ЖДА. Нами обследовано 57 человек в возрасте от 15 до 80 лет, страдающих ЖДА, вследствие хронических кровопотерь.

Определяли адгезию, агрегацию, деформируемость эритроцитов в корреляции с гемоглобином, эритроцитами, уровнем сывороточного железа, общей железосвязывающей способности (ОЖСС), коэффициента насыщения трансферрина железом. Отмечено, что при ЖДА имеются значительные изменения реологических свойств крови, ухудшающиеся по мере нарастания степени тяжести анемии. При ЖДА средней степени тяжести определяется снижение активности сосудисто-тромбоцитарного гемостаза. При тяжелой степени ЖДА появляется уменьшение дискоидных и сферических форм эритроцитов, значительное снижение адгезивных и агрегационных свойств эритроцитов, выраженная коагулопатия, снижение деформируемости эритроцитов. Выявленные изменения увеличивают склонность к кровоточивости у больных сидеропениями, ухудшают течение заболевания. В связи с чем, больные ЖДА, в комплексе мероприятий по устранению причин кровоточивости, к ферротерапии должны использовать дицинон, памбу.

Таким образом, с нарастанием степени тяжести заболевания у наших больных увеличивается степень депрессии системы гемостаза, особенно за счет его сосудисто-тромбоцитарного звена и формирования функциональной тромбастении, что и объясняет склонность к кровоточивости у больных сидеропениями.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КУЛИНАРНОЙ ПРОДУКЦИИ

Ратушный А.С., Иванникова Т.В., Чеберяк Р.Н.
Московский Государственный Университет сервиса

В мировой практике ферментные препараты получили широкое применение для повышения качества жаренных кулинарных изделий из натурального мяса, а также увеличения объемов их выработки.

Получение технологического эффекта в результате применения ферментов основано на ферментативном гидролизе белков мяса, изменении на этой основе структурных элементов тканей, улучшения органолептических и реологических показателей качества готовой продукции. Концентрация протеолитических ферментов в составе ферментных препаратов достаточно высокая, что позволяет ускорять и углублять гидролитические процессы белкового компонента мяса и на этой основе интенсифицировать технологический процесс.

Быстрое развитие микробиальной промышленности, увеличение номенклатуры и объемов выработки ферментных препаратов с протеолитической активностью, стимулировало исследование их в качестве размягчителей мяса.

Упруго – эластичные свойства мяса существенно изменяются в результате тепловой кулинарной обработки. Денатурация белков, их свертывание и уплотнение с отделением в окружающую среду около 50% содержащейся в мясе воды, приводит к повышению жесткости кулинарно приготовленного мяса. Указанные изменения наиболее резко выражены в говядине в сравнении со свининой, бараниной, телятиной.

Проведенные нами исследования показали, что путем предварительной обработки мяса пищевыми препаратами протеолитических ферментов микробного происхождения (протесубтили Г10Х) усилия среза ростпифа снижается: при измерении вдоль мышечных волокон с 2 до $1,7 \times 10^4$ ньютон/метр; при измерении поперек мышечных волокон с $2,25$ до 2×10^4 ньютон/метр.

Качество готовой продукции, вырабатываемой из обработанного ферментами мяса, при прочих равных условиях зависит от применяемого способа введения ферментов в мясо, обеспечивающего достаточный контакт их с прослойками мускульной соединительной ткани. Этот вопрос требует проведения комплекса исследований, так как имеет принципиальное значение для качества продукции.

На основании проведенных исследований мы предлагаем следующую технологию обработки мяса ферментами: мясо обрабатывали 0,5%-ным водным раствором ферментного препарата методом шприцевания с последующей выдержкой 8 часов при температуре $+0,5^\circ\text{C}$.

Тепловая кулинарная обработка проводилась при температуре 170°C в ПАРАКОНВЕКТОМАТЕ до температуры в геометрическом центре изделия 80°C .

Полученные нами данные указывают на то, что протеазы препарата гидролизуют часть мышечных белков и снижают гидротермическую устойчивость коллагена мяса.

Анализ данных органолептической оценки качества кулинарных изделий, приготовленных из ферментированного мяса, показывает, что по внешнему виду, вкусу и аромату они практически не отличаются от аналогичных изделий, приготовляемых из мяса высших сортов.

Охлажденные мясные кулинарные полуфабрикаты, обработанные ферментными препаратами, могут храниться при $2 - 4^\circ\text{C}$ без снижения качества в пределах сроков, действующих в системе общественного питания.

Oriented Compositions Based on Simplest Polyolefins Obtained by Polymerization *in situ* with a New Catalyst System

A.V. Rebrov*, V.A. Dubinski*, E.M. Antipov*, M. Stamm**

** *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Science, Moscow, Russia*

** *Institute for Polymer Research, Dresden, Germany*

Temperature-induced evolution of the structure was studied by X-ray diffraction and DSC for oriented films of three PE-PP blends with different compositions and elevated interfacial interactions. The blends were obtained by *in situ* polymerization using a common catalytic systems comprised of a binuclear metal complex catalyst (BMC) deposited onto the surface of a solid carrier. On heating, the isotropic samples exhibit two "ordinary" phase transitions reflecting sequential melting of the two blend components. The uniaxially oriented films of similar composition, deformed to various degrees, exhibit a more complicated pattern of phase transitions. In particular, the melting of the PE component is a two-stage process, with the transition from an orthorhombic phase to pseudo-hexagonal mesophase in the first stage and the melting of the mesophase and isotropization of the material in the second stage. This behavior is related to the presence of two fractions of dispersed component in the PE phase of the oriented blend. One of these fractions demonstrates crystallization with folded chains, while the other fraction crystallizes with extended macromolecules.

Our general goal is to study a series of binary blends based on different combinations of polyolefins and polydienes originally synthesized with the BMCs. This work is the first step in this direction, whereas the further development in progress.

Reference:

E.M. Antipov, Yu.V. Kaufman, A.V. Rebrov, M. Stamm and E.W. Fischer, *Polymer Science, Ser. A, Vol.41, No.6, 1999, pp. 620-630.*

This work was supported by INTAS, project no. 99-1418

Non-traditional approach to form a high-oriented state of biodegradable poly(β -hydroxybutyrate) and its "hard-elastic" properties

A.V. Rebrov*, S.A. Gordeyev*, Y.P. Nekrasov*, T.G. Volova**, E.M. Antipov*

* *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Science, Moscow, Russia*

** *Institute of Biophysics, Russian Academy of Science, Krasnoyarsk, Russia*

Poly(β -hydroxybutyrate) (PHB) is a natural polyester produced via biosynthesis. It has been found that PHB is thermoplastic with many potential applications. Unlike most commercial thermoplastic polymers PHB is truly biodegradable and highly biocompatible. Hence, it may be used as degradable component of implantable materials and devices. Films of PHB show the gas barrier properties comparable to poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate). The combination of all these properties indicates that PHB has a great promise in the packing industry. But the melt of PHB is unstable and degrades at temperatures of only a few degree higher its melting point. So, PHB has an essential limitation in its use as the alternative of conventional thermoplastics: a very narrow processability window.

We have undertaken research with the aim of finding of techniques suitable to obtain oriented materials from PHB. It is found that the stable oriented structure may be formed by using the gel-technology as a spinning technique. The data of melting points, fusion enthalpy and crystallinity do not change significantly during the orientation process. The studied samples have the tensile strength more than 300 Mpa and the initial modulus of elasticity about of 3.0 Gpa. It is shown that the mechanical behavior of oriented PHB is similar to that of hard elastic polypropylene fibers. At the room temperature extension PHB fibers are rubber like materials with the high level of elastic recovery.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 00-03-33094a.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОЛОЧНО-ПЕКТИНОВЫХ СИСТЕМ.

Н.С. Родионова, К.К. Полянский

Воронежская Государственная Технологическая академия

Основной отличительной особенностью группы структурированных продуктов является наличие гелевой структуры, образованной с участием различных стабилизаторов, загустителей, структурообразователей, т.к. в большинстве случаев активная кислотность готового продукта не совпадает с изоэлектрической точкой казеина, либо необходимо дополнительное регулирование реологических характеристик наливного геля казеина, образующегося в молоке при $pH = 4,6$. Известно, что процесс структурообразования в водно-казеиновых системах при pH , отличной от изоэлектрического значения, начинается происходить при массовой доле казеина более 12 %. Следовательно, концентрация казеина в традиционном молочном сырье (2,9-3,0%) не может обеспечить требуемых структурно-механических показателей продукта. Наиболее распространенными загустителями являются пектин, крахмал, агар-агар, желатин и их композиции.

Целью данной работы явилось изучение реологических свойств молочно-пектиновых смесей с изменением массовой доли пектина от 0,1 до 3%. Образцы готовили путем растворения пектина в обезжиренном молоке с последующей пастеризацией при $80^\circ C$ в течение 20 сек. Параллельно готовили контрольные образцы водно-пектиновых растворов с той же массовой долей пектина с целью определения роли казеина в процессе структурообразования. Консистенция образцов с увеличением массовой доли пектина изменялась от сметанообразной, кремообразной до желеобразной. Реологические свойства исследовали с помощью ротационного вискозиметра Реотест-2, с термостатируемой измерительной ячейкой, соединенного с пишущим устройством. Скорость деформации изменяли в диапазоне от $0,33 c^{-1}$ до $148,5 c^{-1}$, температуру термостатирования от 10 до $50^\circ C$. Численное значение шведовской и бингамовской вязкости определяли путем нахождения угловых коэффициентов двух звеньев линейного сплайна, аппроксимирующего зависимости скорости деформации от напряжения сдвига.

Основным структурным элементом пектина является линейная молекула полигалактуроновой кислоты, в которой мономерные звенья связаны 1-4-гликозидной связью. Белки молока представлены казеинами (24-30 г/л) и сывороточными белками: β -лактоглобулином (2-4 г/л) и α -лактоальбумином (0,6-1,7 г/л). Основной протеин молока α -казеин состоит из четырех фракций, отличающихся электрофоретической подвижностью, молекулярной массой, составом и последовательностью аминокислот, в молоке находится в виде казеинат-кальций-фосфатного комплекса. 95% казеина ассоциировано в мицеллы диаметром 130-160 нм со средней молекулярной массой 10^8 .

Получены температурно-концентрационные зависимости эффективной вязкости и напряжения сдвига для молочно-пектиновых и водно-пектиновых систем в исследуемых диапазонах концентрации и температуры. Практическое значение проведенных исследований заключается в определении граничных концентраций пектина, позволяющих производить 3 группы продуктов.

1 – образцы с массовой долей пектина от 0,2 до 0,4 %;

2 – образцы с массовой долей пектина 0,5 – 0,7 %;

3 – образцы с массовой долей пектина 0,8 – 3%.

Для первой группы образцов характерна линейная зависимость напряжения сдвига от градиента скорости, что свидетельствует о мгновенном разрушении структуры и позволяет отнести данные системы к ньютоновским жидкостям. Для второй группы образцов характерно некоторое отклонение от линейной зависимости в области скорости деформации от 3 до $16, 2 c^{-1}$, что позволяет отнести данные образцы к структурированным легко разрушаемым продуктам. Для третьей группы образцов характерна нелинейная зависимость скорости деформации от напряжения сдвига, т.е. отмечается образование пространственной структуры (рис 1)

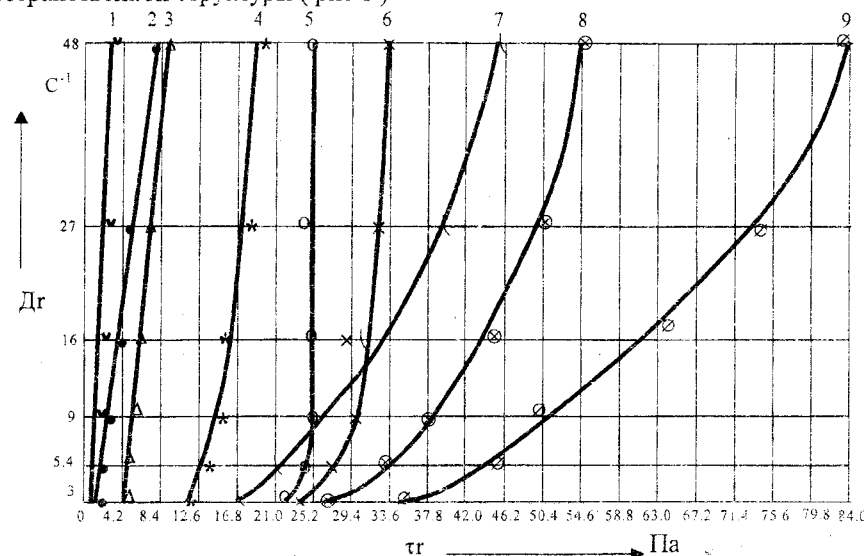


Рис. 1. Кривые течения молока с разными концентрациями пектина

1 - $\vee$ - образец с массовой долей пектина 0,2%; 6 - $\bigcirc$ - 0,7%; 2 - $\bullet$ - 0,3%
7 - $\times$ - 0,8%; 3 - Δ - 0,4%; 8 - $\otimes$ - 0,9%; 4 - $\star$ - 0,5%; 9 - $\emptyset$ - 1% 5 - — - 0,6%

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что при использовании пектин содержащих загустителей и структурообразователей при производстве молочных структурированных продуктов, образуются условно упругие системы с конденсационно-коагуляционной структурой, обладающие пластической вязкостью. Основную роль в формировании структуры при данных условиях играет пектин. Тиксотропные свойства и термоустойчивость реологических параметров системы в исследованном интервале температур позволяют определить технологические режимы процесса производства структурированных молочных продуктов с пектином, условия их реализации.

КОНТРОЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КСАНТАНА ДЛЯ КЛИНИЧЕСКОЙ ВИСКОЗИМЕТРИИ КРОВИ

Е.В.Ройтман¹, И.И.Дементьева¹, Ю.Верхоуев², В.М.Печенников², В.И.Склярченко², О.Малышева¹

¹Российский Научный Центр хирургии РАМН, ²Фармацевтический факультет ММА им.И.М.Сеченова, Москва, Россия

Контроль качества является важной проблемой для любых медицинских лабораторных исследований. Он осуществляется с применением т.н. калибровочных и стандартных реагентов, позволяющих оценить правильность приборных измерений при исследованиях нормального и патологического материала от пациентов.

В клинических гемореологических исследованиях основным диагностическим параметром является вязкость крови. Гемореологические анализаторы традиционно калибруются по измерениям вязкости ньютоновских жидкостей (наиболее часто используются вода или водно-глицериновые смеси) при нескольких дискретных скоростях сдвига или напряжениях сдвига. Однако кровь - жидкость неньютоновская, а кривая потока также значительно различается при различных патологиях и/или состояниях. Данные факты предполагают, что медицинские устройства для гемореологических исследований (прежде всего, в условиях клиники) были калиброваны жидкостями, моделирующими реологическое поведение крови, и в условиях непрерывного изменения скоростей сдвига или напряжений сдвига. В настоящее время подобные калибраторы и стандарты отсутствуют, поэтому их создание явилась целью нашей работы. Новые контрольные жидкости были разработаны на основе низкоконцентрированных растворов Ксантана (биотехнологический продукт *Xanthomonas campestris*). В состав этих жидкостей также вошли Глицерин и Альбумин, что позволило исключить известные недостатки растворов Ксантана, моделирующих реологическое поведение крови. Оригинальные добавки и стабилизаторы обусловили сохранение физических и реологических свойств и антибактериальную стабильность этих контрольных материалов в течение 8 месяцев.

Новые контрольные жидкости успешно моделируют реологическое поведение цельной крови с низкой, нормальной или высокой вязкостью. Также они демонстрируют различное реологическое поведение крови с различным гематокритом и разными микрореологическими характеристиками. Для производства этих контрольных материалов разработана соответствующая технология.

Разработанные контрольные материалы могут быть использованы для контроля качества гемореологических исследований, в которых применяются капиллярные вискозиметры (например, DCR300, Anton Paar Physica, Австрия) или ротационные вискозиметры "цилиндр - цилиндр" (например, АКР-2, АОЗТ "Мелт", Россия).

Авторы благодарят компанию DONAU Trading Москва за поддержку этой работы.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭРИТРОЦИТОВ ПРИ ШИЗОФРЕНИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Н.В. Рязанцева, В.В. Новицкий, И.Р. Семин, Н.М. Антоненко
Сибирский Государственный медицинский университет, Томск

К настоящему времени накоплены фактические данные, указывающие на наличие микроциркуляторных расстройств при шизофреническом процессе [Смирнов В.К., 1982; Xie, Wu, 1991]. Поскольку эритроцитарная популяция является самым многочисленным клеточным пулом, текучесть крови по микрососудам существенным образом определяется функциональными свойствами эритроцитов, к числу которых относятся такие параметры клеточной гемореологии, как агрегация, деформируемость, форма красных кровяных клеток, практически не изучавшиеся ранее при шизофреническом процессе. Исходя из этого, целью настоящего исследования явилось изучение показателей обратимой агрегации эритроцитов, их деформационных свойств, особенностей поверхностной архитектоники и конфигурации красных кровяных клеток у больных шизофренией в активной фазе заболевания.

Оценка микрореологического статуса эритроцитов проводилась у 22-х больных параноидной шизофренией (по МКБ-10 рубрика F20.00) мужского пола в возрасте от 19 до 46 лет. У всех пациентов определялась активная фаза заболевания: манифестное состояние или повторные экзacerbации. Все обследованные пациенты не получали лечение психотропными препаратами. Контрольную группу составили 30 психически здоровых доноров с сопоставимыми возрастными характеристиками. У всех обследованных отсутствовали признаки соматической патологии. Изучение морфологических особенностей эритроцитов осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии. Деформируемость эритроцитов оценивали методом лазерной дифрактометрии. Исследование обратимой агрегации эритроцитов проводили фотометрическим способом. Достоверность различий между сравниваемыми группами устанавливали с использованием критерия Стьюдента.

Как показало проведенное исследование, поверхностная архитектура эритроцитов претерпевала существенные изменения, что приводило к нарастанию полиморфизма эритроцитарной популяции. При этом отмечалось значительное ($p < 0,001$), по сравнению с аналогичным показателем у здоровых лиц, уменьшение числа функционально полноценных двояковогнутых дискоцитов. В то же время, содержание трансформированных переходных (эллипсовидные клетки, плоские диски, дискоциты с гребнем, с выростами, клетки в виде тутовой ягоды), предгемолитических (сферические, куполообразные эритроциты, клетки в виде спущенного мяча) и дегенеративно измененных эритроцитов, напротив, существенно превышало их количество в норме ($p < 0,001$).

Указанные изменения сопровождались нарушениями деформационных свойств красных клеток крови, на что указывало снижение индекса деформируемости эритроцитов во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига (от 90 c^{-1} до 890 c^{-1}) по сравнению с аналогичными показателями в норме ($p < 0,05$).

Анализ показателей обратимой агрегации эритроцитов у больных шизофренией позволил выявить значительное усиление агрегационной способности красных кровяных клеток, о чем свидетельствовало достоверное ($p < 0,001$) увеличение средних значений максимальной (U_d) и минимальной (U_0) прочности агрегатов эритроцитов, индекса агрегации (Ja), а также интегрального коэффициента агрегации (K).

Таким образом, в активной фазе шизофренического процесса отмечаются выраженные нарушения микрореологических свойств эритроцитов. Нарастание полиморфизма эритроцитарной популяции, нарушение деформируемости и усиление обратимой агрегации эритроцитов закономерно приводят к развитию расстройств микроциркуляции, возникновению гипоксии тканей.

Реологический статус у больных с сочетанной патологией клапанов сердца и коронарных артерий до и после оперативного лечения.

Самсонова Н.Н., Плющ М.Г., Климович Л.Г.,
Грошева Т.В., Никитина Т.Г.

*Научный Центр сердечн-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева РАМН,
Москва, Рублевское шоссе, 135.*

В настоящее время хирургическому лечению сочетанной патологии клапанов сердца и коронарных артерий придается большое внимание в кардиохирургии. Характеристика состояния реологии крови и гемостаза у этих больных важна для профилактики тромбогеморрагических осложнений как во время операции, так и в послеоперационном периоде.

Целью исследования явилась диагностика нарушений реологии крови и гемостаза у обследованных больных и оценка эффективности противотромботической терапии.

Обследовано 45 пациентов, мужчин – 22, женщин – 13, в возрасте от 40 до 57 лет. 18 больным, в условиях искусственного кровообращения, произведено протезирование митрального клапана и шунтирование 1-2 коронарных артерий; 27 больным – протезирование аортального клапана и шунтирование 1-2 коронарных артерий. Больные разделены на 3 группы, в зависимости от применяемых схем антитромботической терапии. Всем пациентам в течение первых 10 суток послеоперационного периода вводили гепарин. С 3 суток назначали фенилин. После отмены гепарина (10-11 сутки) больные I группы получали фенилин, II группы – фенилин и аспирин, III группы – фенилин и трентал. Исследования показателей реологии крови, гемостаза, функциональной активности тромбоцитов проводили до операции и в динамике послеоперационного периода.

У всех больных до операции коагулологический профиль соответствовал тяжести состояния: гиперфибриногенемия (уровень ФГ выше нормы на 58%), наличие высокомолекулярных комплексов, тромбинемия на фоне коагулопатии потребления факторов внутреннего и внешнего путей свертывания крови. Степень агрегации тромбоцитов была в пределах нормальных значений и составила в среднем $59,0 \pm 2,3$ %, количество проагрегированных клеток за 30 сек – $40,3 \pm 2,5$ %. Показатели вязкости крови на различных скоростях сдвига были достоверно ниже показателей у здоровых лиц. Вязкость плазмы несколько повышена ($1,8 \pm 0,02$ при норме $1,7 \pm 0,02$ сПз), что коррелировало с повышением фибриногена и наличием его высокомолекулярных комплексов. Достоверной разницы в дооперационных показателях среди групп обследуемых больных не было, кроме более высоких значений фибриногена во II группе.

В 1-3 сутки после операции у больных I и III группы отмечалось удлинение активированного частичного тромбопластинового времени (АЧТВ) в 1,4 раза в ответ на гепаринотерапию, у пациентов II группы АЧТВ оставалось на дооперационном уровне. Степень агрегации тромбоцитов в I группе

составила – $51,4 \pm 2,1$ %, во II – $55,9 \pm 2,8$ %, в III – $48,7 \pm 2,4$ %. Процент агрегируемых тромбоцитов соответственно составлял $36,6 \pm 3,3$ %; $33,6 \pm 2,9$ %; $39,7 \pm 3,1$ %. Индекс протромбина был снижен во всех группах больных на 24% относительно дооперационного уровня. Вязкость крови во всех группах, несмотря на снижение гематокрита не уменьшалась. Вязкость плазмы достоверно увеличивалась. На 7-10 сутки после операции в условиях перехода на непрямые антикоагулянты, дезагреганты, на фоне снижения доз гепарина в I группе уровень фибриногена составил $507,5 \pm 45,3$ мг%, определялся фибриноген "В", АЧТВ в пределах нормальных значений, индекс протромбина $56,2 \pm 1,2$ %, степень агрегации тромбоцитов возрастала до $60,3 \pm 1,5$ %, что может быть связано с отменой прямого антикоагулянта и увеличением содержания фибриногена. Вязкость крови и плазмы оставалась в пределах предыдущего этапа обследования. Во II группе уровень фибриногена был $541,2 \pm 43,1$ мг%, наблюдалась активация факторов внутреннего пути свертывания. Индекс протромбина составил $57,2 \pm 2,1$ %, агрегация тромбоцитов $55,0 \pm 1,9$ %; вязкость крови и плазмы снизилась при скорости сдвига 20с –1 до $5,9 \pm 0,1$ сПз и $1,8 \pm 0,03$ сПз соответственно. У III группы больных количество фибриногена в этот период значительно возросло – $656,2 \pm 19,8$ мг%, АЧТВ и протромбиновый индекс достоверно не изменялись по сравнению с предыдущими показателями, агрегация тромбоцитов возросла до $60,3 \pm 2,1$ %, процент клеток вступивших в реакцию за первые 30 сек не изменялся. Значения вязкости крови и плазмы снизились до $5,3 \pm 0,09$ сПз и $1,7 \pm 0,05$ сПз.

К 14 суткам после операции нормализация значений фибриногена отмечалась во всех группах больных. Индекс протромбина в I группе снизился до $43,8 \pm 2,8$ %, во II и III – оставался на предыдущем уровне. АЧТВ в связи с отменой гепарина сокращается до нормальных значений. Степень агрегации тромбоцитов во всех группах находилась в пределах нормальных значений. Вязкость крови в связи с увеличением гематокрита возрастает у всех пациентов, однако остается сниженной относительно показателей у здоровых лиц.

Выводы: 1. Лабораторный мониторинг будет способствовать проведению рациональной терапии у больных с сочетанной патологией клапана сердца и коронарных артерий. 2. Согласно данным лабораторного обследования показателей реологии и гемостаза, а также клиническому состоянию больных необходим дифференцированный подход к назначению дезагрегантной терапии. 3. Показано более раннее назначение дезагрегантов (3-4 сутки).

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНА В МЕЗОФАЗНОМ СОСТОЯНИИ.

САНЕВИЧ Г.А., БЕЛОУСОВ С.И., ГОДОВСКИЙ Ю.К.

ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

103064 Москва, ул. Воронцово Поле, 10,

тел. (095) 917-4330 (119), факс (095) 974-2450, sanevich@cc.nifhi.ac.ru

Методом ротационной вязкозиметрии с измерительной системой "конус-плоскость" исследованы реологические свойства ПДЭС с молекулярной массой ~500.000. В области температур от 20 до 50 °С данный образец обладает мезофазным строением. При температуре выше 50-60 °С полимер переходит в изотропный расплав.

В мезофазном состоянии полимер имеет высокую вязкость. При увеличении температуры вязкость уменьшается, а при переходе в изотропный расплав вязкость падает на несколько порядков.

Время выхода на стационарный режим течения с уменьшением температуры значительно возрастает.

Значение вязкости значительно зависит от термической и реологической предистории образца. Предполагается, что механическое сдвиговое поле увеличивает температуру изотропизации системы.

Данную систему в области мезофазы можно охарактеризовать, как тиксотропное тело с пределом текучести.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 98-03-33376) и ИНТАС (грант 97-0485).

Rheology of Glaze Suspensions

S. Savarmand*, M. R. Golkar-Narenji, K. Saedi

Faculty of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Rheological properties of suspensions and ceramic glaze slurries under steady flow conditions are considered. Colloidal forces play an important role in the rheology of ceramic slurries. Since the potential function characterizes the rheology of colloidal systems, a new dimensionless group, viz., potential number, is introduced within a dimensional analysis representing the relative significance of potential to Brownian energy. In order to relate the relative viscosity to other dimensionless groups, a model is introduced with the aid of existing models in literature. Presence of colloidal forces increases fluid viscosity with respect to that of hard-sphere theory. This effect has been considered through the inclusion of an extra term to that of the hard sphere.

Experimental work is carried out with ceramic glaze suspensions at different volume fractions, size diameters, and shear rates. Experimental results have been used to modify the model relating relative viscosity to the Peclet number, potential number, volume fraction, and maximum packing fraction.

*Corresponding author:

S. Savarmand.

A Method for Calculation of Final Film Thickness in Free Coating of Viscoelastic Fluids onto a Vertical Surface

S. Savarmand,* S. Azizmohammadi, A. Bahrami, M. R. Golkar-Narenji

Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, IRAN

Abstract

A method for calculation of final film thickness in free coating of a viscoelastic fluid onto a vertical surface withdrawn from its vessel is given. This method is based on defining an objective function, the minimization of which guarantees that both kinematics and dynamical conditions at the lower boundary of the dynamic meniscus region are satisfied. No such a well-defined method has been presented before. If the applied rheological model is highly nonlinear, the procedure of updating final film thickness plays a crucial role in convergence of calculations. The proposed method has been used for the calculation of final film thickness in free coating of 0.6, 0.8, 1.0, and 1.2 percent polyacrylamide in 50 / 50 (wt) mixtures of glycerin / water. One- and two-mode Giesekus models have been used to represent the rheological characteristics of these fluids.

Keywords: Free coating; Vertical withdrawal; Film thickness; Viscoelastic fluids; Giesekus model

Модель полимерной реологической самоорганизующейся структуры

А. В. Семаков*, В. Г. Куличихин**

* Вятский государственный педагогический университет

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

Структурная организация полимерных систем, во многом определяющая их физические свойства, сложна и многообразна. Основные ее закономерности достаточно хорошо изучены с позиций равновесной термодинамики. В то же время такие явления как самоорганизация полимерных структур могут быть объяснены лишь в рамках неравновесной физики. Речь идет в частности об образовании реологических полимерных структур. Полимерные структуры такого типа интересны тем, что они по причине больших времен релаксации могут быть "заморожены" в стеклообразном состоянии в виде текстов. Это открывает новые возможности модификации физических свойств полимерных систем.

В работе рассмотрена предельно простая физическая модель полимерной системы, способной к самоорганизации. Она представляет собой цепь упругих, взаимодействующих друг с другом молекулярных клубков. Для описания эволюции клубков в сдвиговом гидродинамическом поле H предложено конечно-разностное уравнение, формально напоминающее уравнение Шредингера, описывающее поведение системы взаимодействующих спинов с гейзенберговским гамильтонианом:

$$X_{k,i} = X_{k,i-1} + X_{k,i-1} X_k \bar{H} + \alpha \left[(X_{k,i-1})^2 + \frac{1}{2\beta} (X_{k,i-1} (\bar{X}_{k-1,i-1} + X_{k+1,i-1})) \right].$$

Эволюция клубков во времени (индекс i) и пространстве (индекс k) определяется предыдущим состоянием клубков ($X_{k,i-1}$), действием на них внешнего поля H (слагаемое $X_{k,i-1} X_k \bar{H}$), способностью клубков упруго деформироваться (слагаемое $\alpha (X_{k,i-1})^2$) и упруго взаимодействовать с соседями (слагаемые $\alpha/(2\beta) X_{k,i-1} X_{k-1,i-1}$ и $\alpha/(2\beta) X_{k,i-1} X_{k+1,i-1}$). Модель имеет параметры: χ – ориентационная восприимчивость клубков, α – упругая константа, β – константа парного взаимодействия.

Результаты компьютерного моделирования показывают, что существует область параметров модели, когда изначальный хаос в цепи сменяется возникновением квазистационарных состояний и происходит структурирование системы. Структура характеризуется определенным распределением деформаций, а также ориентацией деформированных клубков относительно направления силового поля. В частности, модель описывает образование «паркетной» структуры с преимущественной ориентацией главной оси в смежных областях $\pm 45^\circ$, а также другие типы структур, в том числе и с непрерывным периодическим изменением ориентации. Образующиеся структуры имеют характерные для них пространственные размеры, определяемые параметрами модели.

Предложенная модель описывает образование неравновесных реологических структур. Во внешнем поле элементы структуры запасают энергию за счет упругой деформации и минимизируют ее за счет парного ориентационного взаимодействия. Энергетический выигрыш достигается за счет структурной организации системы – образования областей с определенным уровнем деформирования и ориентации. Как только приток энергии извне прекращается, диссипативные процессы приводят к разрушению возникшей структуры.

Ориентационное взаимодействие в данной модели играет ключевую роль. Поэтому образование описанных нами структур возможно в расплавах или растворах жесткоцепных, жидкокристаллических полимеров. Образование микрообластей, по-разному аккумулирующих упругую энергию, сопровождается изменением высокоэластических свойств полимерной системы. В этой связи, одной из возможных причин изменения величины и знака первой разности нормальных напряжений в системе конус – плоскость для жесткоцепных полимеров может быть образование описанных выше неравновесных структур.

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЖК-ПОЛИМЕРАМИ

А.М.Шаталова, Н.Н.Авдеев*, О.Е.Бородин**, Л.К.Голова**, В.Н.Кулезнев****

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

** *Всероссийский научно-исследовательский институт полимерных волокон*

*** *Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова*

Впервые получены фазовые диаграммы растворов двух ЖК-полимеров алкиленароматического строения в N-метилморфолин-N-оксиде (ММО). Эти диаграммы вместе с диаграммами целлюлозы в ММО позволили определить интервал температур и составов смеси, в котором растворы целлюлозы и ЖК-полимеров в ММО могут образовывать как одно-, так и двухфазные системы.

Методами капиллярной и ротационной вискозиметрии в диапазоне 90-110°C изучены вязкости систем, содержащих в сумме 20% целлюлозы и одного из ЖК-полимеров. Установлено, что уже небольшие добавки ЖК-полимеров (10-15%) снижают вязкость растворов целлюлозы в 2-5 раз, что облегчает их переработку.

Исследованы прочность и модуль при растяжении материалов, полученных после отмывки водой ММО из экструдатов растворов с различным соотношением целлюлозы и ЖК-полимеров. Обнаружено, что в области составов, отвечающих 10-20% ЖК-полимера в смеси, происходит почти двукратное увеличение прочности и модуля упругости.

Электронно-микроскопическое исследование поверхности разрушения и продольных сколов полученных материалов показали, что в процессе формирования в смесях, содержащих уже небольшие количества ЖК-полимера, последний образует ультратонкие волокна, играющие роль армирующего элемента. В результате чего создаются композиты in situ с улучшенными механическими характеристиками.

Полученные результаты являются новыми и не имеют аналогов в литературе. Они открывают перспективы получения новых материалов на основе целлюлозы и ЖК-полимеров с улучшенной перерабатываемостью и повышенными механическими свойствами.

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЭКСТРУДАТА

Славнов Е.В.

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь.

Особое внимание в переработке термопластов привлекают методы формирования в твердой фазе (ниже температуры размягчения). Это один из путей получения высокомолекулярных ориентированных термопластичных изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами. В первую очередь это касается таких материалов, как фторопласты, блочный поли-Е-капроамид, полимеризационно наполненные композиции, представляющие особый интерес, по тому, как не перерабатываются по традиционным для термопластов технологиям, а требуют механической обработки с большими трудозатратами и отходами дорогостоящего материала. Образцы, полученные методом гидроэкструзии в твердой фазе обладают значительно повышенными механическими характеристиками.

Проведенные исследования показали, что микроструктура образцов гидроэкструдатов (структурные элементы порядка длины сегмента Куна молекулярной цепи) является или изотропной, или имеет некоторую среднестатистическую ориентацию, не совпадающую с направлением оси экструзии (вытяжки). В тоже время, в образцах наблюдается ориентация макроструктуры в направлении вытяжки, выраженная тем ярче, чем выше коэффициент экструзии (вытяжка). Именно с этими изменениями макроструктуры, по-видимому, связаны отличия физико-механических свойств гидроэкструдатов, наблюдаемые в ранее проведенных экспериментах и отмечаемые в литературных источниках. Отсутствие стандартных методов определения и количественного описания параметра ориентации на макро уровне ставит задачу их поиска. В докладе обсуждается один из возможных методов.

В основе предлагаемого метода лежит гипотеза подобия в изменении динамических свойств образцов с изменяющейся плотностью распределения вероятности ориентации макро частиц и с заданной плотностью распределения при изменении их ориентации относительно оси (направления) испытаний. Модельный материал (материал с заданной плотностью распределения) должен удовлетворять некоторым требованиям: во-первых, по динамическим свойствам быть близок к исследуемому; во-вторых, материальные носители структуры, придающие преобладающее направление в свойствах, не должны сильно отличаться по свойствам от матрицы (имея в виду, что в исследуемом материале преобладающее направление по свойствам несут структурные образования, связанные тем же материалом); в-третьих, материальные носители структуры должны иметь вероятностное пространственное распределение. Модельный материал должен как можно больше приближен к исследуемому. Имея в виду, что исследуемый материал - блочный поли-Е-капроамид, модельным материалом выбран стеклопластик.

Представлены динамические свойства модельного материала и изменение их в зависимости от угла поворота образца по отношению к оси испытания. Определены динамические свойства гидроэкструдатов для различных коэффициентов экструзии. Понимая, что степень упорядочения при формовании выражается в изменении угла ориентации (в среднестатистическом смысле), можем допустить, что характер изменения динамических свойств как в первом, так и втором случаях будут подобны. Тогда, расположив указанным образом найденные динамические характеристики гидроэкструдатов с различными коэффициентами экструзии (степенью вытяжки), определим среднестатистический угол преимущественного направления для каждого из коэффициентов экструзии. Задавшись одинаковым законом распределения плотности вероятности (например, часто употребляемым в подобных случаях нормальным законом распределения), найдем связь между среднестатистическим косинусом угла ориентации и среднестатистическим квадратом косинуса угла ориентации. Знание последнего позволяет вычислить параметр ориентации макроструктуры исследуемых образцов. При определении ориентации гидроэкструдатов поли-Е-капроамида обнаружен ранее неизвестный эффект, заключающийся в том, что зависимость параметра порядка ориентации макроструктуры с изменением коэффициента экструзии в диапазоне 1,8 - 2,0 имеет характер фазового перехода.

Таким образом, определение динамических свойств модельного и исследуемого материалов, их обработка в соответствии с приведенным алгоритмом позволяет оценить и количественно описать ориентацию, наведенную в процессе формования в образцах, полученных гидроэкструзией в твердой фазе.

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF MODIFIED CELLULOSE ACETATE

A.B.Shipovskaya and G.N.Timofeyeva

Saratov State University, Institute of Chemistry
83 Astrakhanskaya Str, Saratov 410026 RUSSIA

The hydrodynamic and some physico-chemical parameters of powder cellulose acetate modified in some ways were studied. The first way meant preliminary activation of the polysaccharide in an aqueous medium while the second one was in direct water injection to a solution of the polymer. The modified samples were used to prepare diluted and concentrated solutions with a water-acetone mixture as the solvent (this composition is used in the technology of acetate fibers).

The way of water introduction strongly affects the character of the concentration dependence of hydrodynamic parameters. For the polymer treated in an aqueous medium, a linear dependence $\eta = f(c)$ is observed while for the other samples this dependence seems to be exponential. The dependence of the limiting viscosity number of the polymer moisture content is a complex curve with a minimum and a maximum. For the samples with low values of the moisture content, a decrease of the mean-square end-to-end distance is detected, which leads to decreases in the hydrodynamic flow resistance, surface energy, and the flow activation energy.

The processibility of the first-way modified cellulose acetates is noticeably higher than that of the reference ones, which enables the time of polymer dissolution to be reduced, homogeneous solutions appear, for which usual flow curves with a range of the maximum Newtonian viscosity and a structural branch are observed.

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМ ГЕМОСТАЗА И ФИБРИНОЛИЗА КРОВИ ПРИ КРИТИЧЕСКОЙ ИШЕМИИ НИЖНИХ КОНЕЧНОСТЕЙ

А.Г. Соколович, Н.В. Рязанцева, В.В. Новицкий, Ю.А. Чеснокова
Сибирский Государственный медицинский университет, Томск

Целью настоящего исследования явилось изучение роли изменений функционального состояния систем гемостаза и фибринолиза в патогенезе критической ишемии нижних конечностей (КИНК).

Исследование изменений гемостаза было проведено у 242 больных хроническими обliterирующими заболеваниями артерий нижних конечностей (ХОЗАНК) мужского пола в возрасте от 28 до 80 лет и их резервных возможностей в зависимости от степени выраженности ишемии конечностей. Контрольную группу составили 50 практически здоровых мужчин. Определяли общую концентрацию в крови фибриногена, фибриногена В, продуктов деградации фибриногена (ПДФ), неполимеризующихся фибрин-мономерных комплексов. Кроме того, определяли толерантность плазмы к гепарину, концентрацию гепарина в крови, содержание антитромбина III (АТ III) в плазме, спонтанную фибринолитическую активность крови, суммарную и неферментативную фибринолитическую активность крови.

Как показало проведенное исследование, концентрации фибриногена, фибриногена В и ПДФ в крови прогрессивно возрастали параллельно степени тяжести ишемии конечностей - соответственно на 30,1, 71,4 и 600% при ишемии I - IIА степени, на 105,3, 550 и 2600% - IIБ - IIIА и на 101,3, 1135 и 2700% - КИНК. Изменение содержания фибриногена и продуктов его деградации в плазме крови показывает, что, начиная с IIБ-IIIА ст. ишемии, у больных ХОЗАНК развивается ДВС-синдром, формируются скрытые очаги некроза в ишемизированных тканях и активизируется фибринолиз. В ответ на гипоксическую пробу у здоровых лиц содержание фибриногена в крови имело тенденцию к уменьшению, а содержание фибриногена В и ПДФ существенно увеличивалось (соответственно на 300 и 1500%). У больных ХОЗАНК в ответ на пробу существенно увеличивалось лишь содержание ПДФ у пациентов с ишемией I-IIА ст. (на 42,8%) и IIБ-IIIА ст. (на 14,8%), в то время как у больных с КИНК имела место тенденция к уменьшению содержания ПДФ в крови. Мы расцениваем эти данные как свидетельство прогрессирования ДВС-синдрома и истощения резервных возможностей фибринолитической активности крови, достигающих максимального выражения даже при минимальной стрессовой ситуации у больных с КИНК. По сравнению со здоровыми лицами у больных ХОЗАНК по мере утяжеления ишемии отмечалось прогрессирующее уменьшение содержания в крови гепарина (при ишемии I - IIА ст. на 58%, при IIБ - IIIА ст. - на 62% и при КИНК - на 55%) и АТ III (соответственно на 15, 24 и 40%) при одновременном возрастании неферментативной фибринолитической активности крови (соответственно на 63, 144 и 138%). В то же время спонтанная фибринолитическая активность крови существенно возрастала лишь у больных с КИНК (на 79%), а суммарная - у пациентов с ишемией IIБ-IIIА и КИНК (соответственно на 21 и 33%). В ответ на ДЛПТ концентрация гепарина в крови у здоровых лиц уменьшалась на 28% ($P < 0,05$), в то время как у больных ХОЗАНК она существенно не изменялась. При этом содержание АТ III у здоровых лиц возрастало на 19%, а у больных ХОЗАНК еще более уменьшалось (соответственно тяжести ишемии на 21, 24 и 23% от исходных данных, $p < 0,05$).

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что тромбоопасность сопутствует больным ХОЗАНК, начиная с ишемии I-IIА ст. При ишемии IIБ-IIIА ст. у них латентно начинает развиваться ДВС-синдром, отчетливо проявляясь у пациентов с КИНК. При этом наиболее информативными и ранними тестами развития ДВС-синдрома наряду с гиперкоагуляцией и гиперфибриногемией оказались прогрессивное снижение содержания в плазме крови АТ III и угнетение ферментативного фибринолиза. Острое развитие некротических процессов и гангрены в ишемизированной конечности является лишь финальным этапом латентно текущего хронического ДВС-синдрома.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОУПРУГОСТИ

М.Е. Соловьев, А.Б. Раухваргер, А.В. Голцев, А.А. Капустин

Ярославский государственный технический университет

Традиционный подход к феноменологическому описанию вязкоупругих свойств полимеров состоит в использовании принципа суперпозиции Больцмана в форме интегральных соотношений линейной теории вязкоупругости [1]. Особенностью механических свойств эластомеров является существенная нелинейность механических свойств, проявляющаяся уже при малых деформациях [2]. Достаточно общей нелинейной теорией вязкоупругости является теория, в которой соотношения между компонентами тензоров напряжения и деформации представляются в виде суммы интегралов возрастающей кратности [3]. Однако, даже в случае линейной теории часто возникают затруднения в выборе физически обоснованной формы ядер соответствующих интегральных операторов релаксации и ползучести [4]. В нелинейной теории в форме интегралов возрастающей кратности эта проблема еще более усугубляется. Кроме того, очевидным требованием к уравнению вязкоупругости для эластомера является то, что уравнение вязкоупругости должно автоматически переходить в уравнение высокоэластичности при равновесном нагружении. Эта проблема до сих пор решается чисто эмпирически: путем представления зависимости для неравновесного напряжения в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от деформации (функция высокоэластичности), а другая (функция вязкоупругости) - только от времени [4].

Целью настоящей работы явилось создание достаточно простой модели вязкоупругости, основанной на принципах неравновесной термодинамики, в которой высокоэластичность явилась бы естественным предельным случаем вязкоупругости при бесконечно медленном нагружении. В работе получены выражения для зависимости напряжения от деформации и времени для простых режимов нагружения: релаксации напряжения, ползучести и растяжения с постоянной скоростью. На основании результатов экспериментального исследования образцов сшитых эластомеров различного состава определены параметры феноменологических уравнений и исследовано влияние состава эластомерных композиций на параметры вязкоупругих свойств.

Литература

- 1 Кристенсен Р. Введение в теорию вязкоупругости. М.: Мир, 1974. - 338 с.
- 2 Лукомская А.И., Евстратов В.Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М.: Химия, 1975. - 360 с.
- 3 Огибалов П.М., Ломакин В.А., Кишкин Б.П. Механика полимеров М.: МГУ, 1975. - 528 с.
- 4 Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. - 432 с.

С.М. Сороколетов, Ж.Ю. Алябьева, Н.М. Алимйрзаева
ВЛИЯНИЕ КУРСОВОГО ПРИЕМА АЛЛИКОРА НА МИКРОЦИРКУЛЯЦИЮ БОЛЬНЫХ ИБС С СОПУТСТВУЮЩИМ САХАРНЫМ ДИАБЕТОМ.

Российский Государственный медицинский университет
 Ввиду участия микроциркуляции (МЦ) крови буквально в любых физиологических и патологических процессах ее значимость для жизнедеятельности организма общепризнанна. Среди научных проблем, касающихся МЦ, едва ли не наиболее важной является проблема кровотока в микрососудах, прежде всего в капиллярах, стенка которых лишена специализированных сократительных элементов и вазомоторной иннервации. Поэтому местные изменения кровотока наступают здесь как правило, при неизменном просвете микрососуда и нередко обусловлены именно нарушениями реологических свойств крови (РСК). Изменения РСК приводят к уменьшению скорости МЦ и не могут не сказываться на эффективности практически всех физиологических функций МЦ. В нашем исследовании МЦ изучалась путем биомикроскопии бульбарной конъюнктивы с фотографированием бульбарной конъюнктивы и глазного дна.

Офтальмологическое обследование 27 больных проведено в ГКБ N 15 на базе кафедры глазных болезней РГМУ.

Больные были разделены на 2 группы: основную (15 человек) и контрольную (12 человек). Основную группу составили 10 больных препролиферативной стадией и 5 больных пролиферативной стадией ретинопатии. Для объективизации действия алликора на течение диабетической ретинопатии была сформирована контрольная группа, состоящая из 12 человек (7 пациентов с препролиферативной и 5 с пролиферативной стадией диабетической ретинопатии). Контрольная группа получала обычную терапию, без применения алликора.

Обследованные группы были сопоставимы по возрасту, полу, длительности течения СД и его степени тяжести.

Исходно при конъюнктивальной биомикроскопии у больных ИБС сочетающейся с СД были выявлены периваскулярные, сосудистые и внутрисосудистые изменения. **Периваскулярные** изменения характеризовались наличием отека и геморрагиями. **Сосудистые** нарушения определялись в виде неравномерного калибра сосудов, повышенной их извитости, увеличения соотношения артериол и венул, преимущественно за счет расширения венул, наличие микроаневризм. В капиллярном русле отмечались зоны запустевания. **Внутрисосудистые** изменения выражались в фрагментарном токе крови, резком замедлении кровотока, маятникообразным движением и его стазе.

После курсового лечения алликором наблюдался зернистый и гомогенный ток крови, ускорение кровотока, отмечалась продолжительная динамика периваскулярных изменений в виде уменьшения зон периваскулярного отека и геморрагий.

Изменения на глазном дне варьировали от небольшого количества интратетинальных геморрагий до интратетинальных и прететинальных кровоизлияний, очагов твердого и мягкого экссудатов, единичных зон неоваскуляризации.

После проведенного лечения было отмечено улучшение состояния сетчатой оболочки глаз, выразившееся в снижении количества геморрагий и экссудатов. Снижение числа геморрагий выявлено у 6 больных, экссудативные изменения у 3, регрессия и тех и других изменений - у 8 пациентов. У 7 больных было констатировано повышение остроты зрения на 0.1-0.2. Положительный эффект был более выражен у больных с препролиферативной стадией ретинопатии и не коррелировал с возрастом, полом, длительностью СД.

В группе больных получавших алликор улучшение МЦ наблюдалось в 88 % случаев, отсутствие отрицательной динамики диабетической ретинопатии у 10 %, ухудшение у 2 % больных. В контрольной группе улучшение наблюдалось у 2 % больных, стабилизация у 80 % и ухудшение у 18 %.

Выводы: На фоне курсового применения алликора отмечается улучшение МЦ. Полученные данные дают основание предположить, что улучшение РСК на фоне применения алликора приводит к улучшению МЦ на глазном дне и улучшению остроты зрения. Этот факт, вероятно, связан со снижением сопротивления кровотоку в МЦ русле на фоне улучшения РСК, улучшению транскапиллярного обмена и, как следствие, улучшение остроты зрения.

С. М. Сороколетов, В. Г. Панов, П. Х. Джанашия
**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРОВИ ПРИ САХАРНОМ
 ДИАБЕТЕ И КОРРЕКЦИЯ ИХ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ
 ЭВИОНА, РАЛОФЕКТА И ПЛАЗМАФЕРЕЗА.**

Сахарный диабет (СД) является независимым фактором риска нарушений таких реологических свойств крови (РСК) как предел текучести, кажущаяся вязкость, кессоновская вязкость, коэффициент агрегации эритроцитов (КАЭ), что требует направленной их коррекции. Сложность генеза гипоксии и нарушения РСК при СД, их различная направленность и степень изменения – требует разностороннего и разнопланового подхода к коррекции РСК, применения различных препаратов и методов корригирующих различные звенья гемореологических нарушений при СД. Поэтому мы рассматриваем 3 различных варианта коррекции РСК при СД: путем применения антиоксиданта (эвион), дезагреганта (ралофект-200) и экстракорпорального способа воздействия – плазмафереза (Пл).

Обследовано 60 больных СД 2 типа по трем основным группам факторов определяющих РСК: клеточной группе факторов, плазменной группе факторов, гемодинамической группе факторов.

Установлено, что у 86 % больных СД 2 типа исходно имелись нарушения РСК в виде синдрома гипервязкости. Нормализация углеводного обмена у больных СД в стационаре, более чем в 90 % случаев не приводит к нормализации РСК.

Положительные тенденции действия антиоксиданта эвион в суточной дозе 800 мг (по 400 мг утром и вечером) отмечены через 4 недели: на клеточную группу факторов (снижение КАЭ, уменьшение гидродинамической прочности эритроцитарных агрегатов), плазменную группу факторов (снижение кажущейся вязкости). Однако, достоверный эффект отмечен только к концу 3 месяца приема препарата.

Применение препарата ралофект-200 в суточной дозе 600 мг, по сравнению с эвионом, оказывало более выраженное достоверное положительное влияние на клеточную группу факторов (КАЭ, скорость быстрой и медленной агрегации, гидродинамическую прочность эритроцитарных агрегатов и агрегацию тромбоцитов).

Курсовое применение Пл., 3 сеанса через 3-4 дня, оказывало самый выраженный эффект воздействия на все 3 группы факторов. Отмечено положительное воздействие Пл. на показатели гемодинамики и гликемический профиль крови. Эффект сохранялся на протяжении 14 дней, что требует у больных с выраженными сосудистыми осложнениями СД проведения дальнейшего поддерживающего курса коррекции РСК.

STRUCTURAL - INHOMOGENEOUS FLOW REGIMES AND RHEOLOGICAL EFFECTS AT A SPREADING OLYMER AND POLYMER MATERIALS

¹Stolin A.M., ²Savchenko V.I., ²Stelmakh L.S., ²Fomina O.N., ²Zhinenko Zh.A.

¹*Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences RAS*

²*Institute of Problems of Chemical Physics RAS*

Chernogolivka, Moscow Region, 142432 Russia

e-mail: amstolin@ism.ac.ru

On the basis of interdependent consideration rheodynamic processes and the kinetics of structural transformations in polymer systems are reviewed qualitatively different flow regimes at a spreading of polymer materials. The capability of implementation structural - homogeneous and spatially structural - inhomogeneous flow regimes is rotined. The numerical implementation of put problems on the computer is conducted, numerical outcomes to the numerical outcomes to numerical outcomes to

The methodical problems of definition of rheological model parameters are designed, and they permit to conduct an estimation of intensity of structural transformations, probability of orientation turns and connections deformation dependent on a nature of solvent and special components.

On the basis of mathematical modeling rhodynamical phenomena at a spreading the possible explanation of the known experimental facts, bound with instability of deforming processes observed in viscosimetrical experiments and in know-how of deposition of polymer coatings is offered.

СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫЕ РЕЖИМЫ ТЕЧЕНИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАСТЕКАНИИ ОЛИГОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Столин А.М., ²Савченко В.И., ²Стедьмах Л.С., ²Фомина О.Н., ²Зиненко Ж.А.

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

²Институт проблем химической физики РАН

142432 Московская обл., п. Черноголовка

e-mail: amstolin@ism.ac.ru

На основе взаимосвязанного рассмотрения реодинамических процессов и кинетики структурных превращений в полимерных системах рассмотрены качественно различные режимы течения при растекании полимерных материалов. Показана возможность реализации структурно-однородных и пространственно структурно-неоднородных режимов течения. Проведена численная реализация поставленных задач на компьютере, сопоставлены численные результаты с полученными экспериментальными данными вискозиметрических экспериментов.

Разработаны методические вопросы определения параметров реологической модели, позволяющие проводить оценку интенсивности структурных превращений, вероятности ориентационных поворотов и деформации связей, в зависимости от природы растворителя и специальных добавок.

На основе математического моделирования реодинамических явлений при растекании предложено возможное объяснение известных экспериментальных фактов, связанных с неустойчивостью процессов деформирования, наблюдаемых в вискозиметрических экспериментах и в технологии нанесения полимерных покрытий.

Исследование возможностей нестационарной вискозиметрии вязко- и псевдопластичных сред с помощью шагового ротационного вискозиметра

З.П. Шульман, В.А. Минсуров¹, А.А. Миханек
АНК "Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова" НАНБ, 220072,
ул. П. Бровки, 15, Минск, Беларусь

Повышение информативности реометрии вязкопластичных и псевдопластичных сред авторы связывают с реализацией нестационарного режима течения исследуемой жидкости в измерительной ячейке прибора (см. Рис. 1-2). С этой целью разработана и реализована модель нестационарного течения нелинейно вязкопластичной и псевдопластичной жидкости в зазоре ротационного вискозиметра, внешний цилиндр которого движется прерывисто (с заданным шагом) и однонаправлено. Данные, полученные по этой модели сопоставлены с результатами эксперимента.

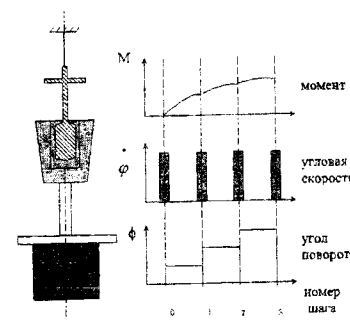


Рис.1 Устройство нестационарного вискозиметра.

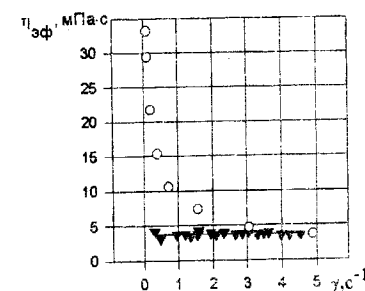


Рис.2 Сравнение стационарного (кружки) и нестационарного (треугольники) методов при измерении вязкости человеческой крови.

Предложенная модель способствует более корректному выбору уравнения реологического состояния исследуемой среды и оценке его параметров при измерениях в относительно узком диапазоне скоростей сдвига ($1-10\text{ с}^{-1}$), характерном для многих процессов в живом организме и технике.

¹ электронный адрес автора - man@ac.by

МАГНИТОРЕОЛОГИЯ СУСПЕНЗИЙ В ЖИДКОСТЯХ С МОМЕНТНЫМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ

Е.Ю. Таран, Ю.В. Придатченко, В.А. Грязнова

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, механико-математический факультет, 64, ул.Владимирская, 01033 Киев, Украина

Получены реологические уравнения состояния разбавленной суспензии осесимметричных недеформируемых частиц, несущая жидкость которой в градиентных течениях проявляет как вязкие, так и моментные напряжения. В качестве реологической модели несущей жидкости используется полярная жидкость Ковина [1]. Согласно [1], моментные напряжения в градиентных течениях полярной жидкости являются функциями градиентов собственной угловой скорости частиц жидкости, отличающейся в общем случае от региональной угловой скорости элементарного объема, в котором они находятся. Такие напряжения могут возникать, например, в крови человека [2], высокая концентрация эритроцитов которой приводит к тому, что собственная угловая скорость эритроцитов в градиентных течениях крови отличается от угловой скорости элементарного объема крови, в котором они находятся.

Для получения реологических уравнений состояния суспензии используется структурно-феноменологический подход [3]. Поэтому предполагается, что взвешенные частицы суспензии, с одной стороны, достаточно велики, чтобы взаимодействовать с несущей жидкостью как гидродинамические тела, а с другой – их размеры намного меньше характерных размеров областей, в которых исследуется течение суспензии.

Предполагается, что взвешенные частицы имеют одинаковые размеры и форму, а также обладают постоянным магнитным моментом и нулевой плавучестью. В качестве гидродинамической модели взвешенных частиц используется симметричная трехосная гантель [4].

Определение в [2] реологических параметров полярной жидкости, как реологической модели крови, с помощью экспериментальных данных [5] позволило использовать полученные реологические уравнения для исследования течения разбавленной суспензии в крови осесимметричных вытянутых частиц, обладающих постоянным магнитным моментом q в простом сдвиговом течении $V_x = 0$, $V_y = Kx$, $V_z = 0$ ($K = \text{const}$) при наличии поперечного магнитного поля $H_x = H$, $H_y = H_z = 0$ ($H = \text{const}$). При этом получены зависимости характеристической вязкости суспензии, первой и второй разности нормальных напряжений от $\sigma = KW/qH$, где W – коэффициент вращательного трения взвешенных частиц в крови без учета ее полярных свойств, при разных значениях вытянутости частиц и гематокрита крови.

Литература

1. Cowin S.C. // Adv. Appl. Mech., 1974, 14, p.279-347.
2. Chaturani P., Biswas D. // Rheol. Acta, 1984, 23, No.4, p.435-445.
3. Шмаков Ю.И., Таран Е.Ю. // ИФЖ, 1970, 18, No.6, с. 1019-1024.
4. Придатченко Ю.В., Таран Е.Ю. // Докл. АН УССР. Сер. А, 1988, No.10, с.59-62.
5. Bugliarello G., Sevilla J. // Biorheol., 1970, 7, p.85-107.

СЕКРЕЦИЯ МОЛЕКУЛ КЛЕТОЧНОЙ АДГЕЗИИ И ЦИТОКИНОВ В РЕГУЛЯЦИИ МЕЖКЛЕТОЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ СВЕРТЫВАНИИ КРОВИ И РЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРЕССЕ У ПАЦИЕНТОВ С АТЕРОСКЛЕРОЗОМ¹

А.И. Тепляков, Н.Г. Кручинский, Е.В. Прищепова, Т.И. Чегерова, Д.В. Теплякова

(Белорусский НИИ экологической и профессиональной патологии, г. Могилев, Республика Беларусь. 212004 г. Могилев, Витебский проспект, д. 70; тел.: (0222/42 06 85; факс 42 04 41)

Тезисы

Исследованы механизмы нарушения регуляции межклеточных взаимодействий в атерогенезе у 29 пациентов с атеросклеротическим поражением магистральных артерий (подтвержденным эхокардиоскопическим и ультразвуковым доплерографическим исследованием магистральных артерий), среди них 10 пациентов с осложненным течением атеросклероза (у 4 - прогрессирующая стенокардия, у 6 - острое нарушение мозгового кровообращения). Представлены результаты исследования исходного уровня цитокинов (IL-1a, IL-1b, IL-6, IL-8, IL-10, эндотелин-1), растворимых молекул клеточной адгезии (P-, E-селектин, ICAM-1, VCAM-1) и изменения их концентрации в ответ на процессы свертывания крови и стандартизированные высокие напряжения сдвига.

Установлено, что атеросклеротическое поражение сосудистой стенки характеризуется повышением уровня всех молекул клеточной адгезии и провоспалительных цитокинов (IL-1b, IL-6). Обнаружен повышенный рост концентрации всех исследуемых цитокинов и разнонаправленное изменение концентрации молекул клеточной адгезии в ответ на оба воздействия. Предполагаемая патофизиологическая роль свободных молекул клеточной адгезии заключается в снижении степени секреции цитокинов в обоих тестах. Предлагаемый междисциплинарный подход является адекватным для углубления представлений о взаимосвязи биохимических и биофизических механизмах атерогенеза и требует дальнейшего развития.

¹ работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Фундаментальных Исследований НАН Беларуси (грант № МП-71) и Белорусского Фонда Сероса (грант № В 95-9-1100-29)

**ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ
НИЗКОУРОВНЕВОЕ РАДИАЦИОННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ:
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НА
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРОВИ И СТРУКТУРНО-
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭРИТРОЦИТОВ У
ПАЦИЕНТОВ С АТЕРОСКЛЕРОЗОМ**

Н.Г. Кручинский, А.И. Тепляков, Д.В. Теплякова, Т.И. Чегерова,
С.Д. Коваленко, А.С. Прокопович, В.Л. Хохлова, Л.Н. Ковалева,
В.А. Остапенко

(Белорусский НИИ экологической и профессиональной патологии, г.
Могилев, Республика Беларусь. 212004 г. Могилев, Витебский
проспект, д. 70; тел.: (0222/42 06 85; факс 42 04 41)

Тезисы.

Целью настоящего исследования явился сравнительный анализ реологических свойств крови и структурно-функциональных параметров эритроцитов при неблагоприятном профессиональном и экологическом низкоуровневом радиационном воздействии у пациентов с атеросклерозом.

Объектом настоящего исследования явились 295 человек, подвергавшихся профессиональному воздействию ионизирующей радиации в малых дозах. Средний стаж работы во вредных условиях труда составил 11.5 ± 3.45 года. Средний возраст на момент обследования - 45.70 ± 5.3 года. Группой сравнения послужили 198 пациентов с различными (острыми и хроническими) клиническими вариантами течения атеросклероза. В ее структуре 77 ликвидаторов аварии на ЧАЭС 1986 года и 54 пациента, постоянно проживающих на территориях, загрязненных радионуклидами. 67 пациентов, проживающие на радиоэкологически благоприятных территориях, составили контрольную группу.

Гемореологическое исследование проводилось на ротационном вискозиметре АКР-2 (МП "Комед", Москва) с определением вязкости крови в широком диапазоне скоростей сдвига (200, 100, 50, 20 c^{-1}) при стандартном гематокрите (0.45 л/л) с расчетом индексов агрегации (отношение вязкости крови при скорости сдвига 20 c^{-1} к вязкости при скорости сдвига 100 c^{-1}) и деформируемости эритроцитов (отношение значений вязкости крови при 200 c^{-1} к значениям при 100 c^{-1}).

Среди всех основных групп обнаружены однонаправленные изменения реологических свойств крови, связанные с повышением

вязкости во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига, повышением агрегационной функции эритроцитов при одновременной тенденции к сладжевым реакциям, увеличение среднего объема эритроцитов при сохранении показателей насыщения их гемоглобином. Указанные изменения реологических свойств крови носят универсальный и неспецифический характер, отражая длительное неспецифическое энергетическое воздействие ионизирующей радиации в малых дозах. Ухудшение реологических свойств крови является существенным фактором, повышающим риск раннего развития атеросклероза и его тромботических осложнений. Выявленные изменения реологических свойств крови и структурно-функциональных параметров эритроцитов при профессиональном воздействии ионизирующей радиации оказались сравнимыми с таковыми при неблагоприятном низкоуровневом радиационном воздействии у различных категорий населения, пострадавшего от аварии на Чернобыльской АЭС, что диктует необходимость углубленных эпидемиологических и патофизиологических исследований.

АНИЗОТРОПНЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СМЕСЕЙ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ.

А.К. Терёшин, Е.В. Исаева, В.Г. Куличихин

Институт нефтехимического синтеза РАН

Экспериментальное исследование анизотропных вязкоупругих свойств полимеров требует тщательного подбора модельной системы. В качестве модельных объектов были выбраны: изотропный раствор полиизобутилена (ПИБ) в декалине и жидкокристаллический раствор оксипропилшеллолозы (ОПЦ) в воде. Эти растворы совершенно не совместимы и при смешении образуют двухфазные системы различной морфологии, зависящей от соотношения компонентов и интенсивности смешения.

Реологические исследования проводились с помощью виброреометра ВР-04, позволяющего измерять динамические модули (вязкости) в двух взаимно перпендикулярных направлениях при наложении стационарного сдвига в качестве ориентирующего воздействия. Реологические свойства раствора ОПЦ существенно анизотропны: кроме того, величины динамических модулей при наложении сдвига изменяются неодинаково вдоль и поперек потока, что может быть связано с характерной ориентацией макромолекул под некоторым углом к направлению течения. Анизотропия существенно возрастает при переходе от гомофазного раствора ОПЦ к двухфазным смесям, величина эффекта достигает одного десятичного порядка и более. Можно с уверенностью сказать, что морфология смеси вносит основной вклад в ее реологическое поведение.

Морфология смесей и ее эволюция в процессе течения были изучены с использованием оптического микроскопа. Кроме того, для прибора ПИРС-1 был разработан оптический узел "конус-плоскость" с позрачной плоскостью в виде призмы. С помощью этого узла наблюдали образование и разрушение сложной морфологии в виде системы концентрических колец из ЖК-раствора.

POSSIBILITY OF THE KINETIC THEORY OF CONDENSED PHASES IN SOLVING PROBLEMS OF THE MICROMECHANICS

Yu.K. Tovbin

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo Pole 10,
103064 Moscow, Russia; tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Modern state of the atomic - molecular kinetic theory in condensed phases (such as volume and surface processes), including processes changes of condition of solid bodies at the expense of reactions with atoms and by molecules of a gas or liquid phase and mass-transfer on a surface of adsorbed particles and of atoms of a solid as well as atoms in its volume is discussed, and an extension of given of the kinetic theory on case of the account of mechanical pressure on interfaces of phases and in volume phase is offered. The approach reflect of multistages character for surface and volume processes, each stage of which is described on the basis of theory chemical kinetics of nonideal reactionary systems. Nonideal behaviour of systems is taken into account through effective pair potentials of intermolecular interactions. Microscopic interpretation of dependence for rate of elementary stage is given.

It is considered, that the mechanical balance is established much faster than realization of other elementary processes of migration and reaction of atoms of a solid. In common case the kinetic system of equations includes itself equations on local concentration of particles and equations on average meanings of pairs for particles of different kinds (the latter equations permits to take into account a history of formation of local structure for the solid as well as its influence on character of subsequent realizing of all elementary stages under researched system). The theory can be used for analysis relaxation processes of polymer materials.

System of kinetic equations, describing an evolution of states of a disperse saturated phase is formulated, which reflects change of structure and durability of solid phase at its contact with surfactants and a flow of a mobile phase (liquid, gas or their coexistence).

As limiting variants of the given system of equations, describing processes of transfer of hydrogen atoms through metal membranes and transfer of molecules through narrow pores, are considered. In first case the theory permits to explain a sequence of structural phase condition of a metal matrix at various modes of operations of a membrane (as function of temperature and intensity of hydrogen flow) as well as to selfconsistently connect the local adsorption and diffusion characteristics of hydrogen atoms with deformations inside matrix, and to describe mechanical properties of palladium membranes as a concentration function of the dissolved hydrogen atoms.

In second case new expressions for concentration dependences of following factors. selfdiffusion, shift and volume viscosity, as well as thermal conductivity, have been obtained, which are necessary to account for changes in wide ranges of degrees of pore filling and temperature of system by using of the Navier - Stokes equations to describe flows of dense fluids in narrow pores.

THEORETICAL INVESTIGATIONS OF MOLECULAR FLOWS

IN NARROW PORES

Yu.K. Tovbin, V.N. Komarov, L.K. Zhidkova

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo Pole 10,
103064 Москва, Россия; tovbin@cc.nifhi.ac.ru

At present for the description of flows of gaseous and liquid phases in pores systems one uses the phenomenological dependences, and for detailed research of dynamics of processes such as mass, momentum and energy transfer in separate pores the Navier - Stokes equations are used. However for narrow pores their applicability is doubtful because of a strong gradient of fluid density on normal to a pore wall surface and because of an existence of gas - liquid interface of across pore section in the area of capillary condensation. To remove specified restrictions, for possibility of applications the Navier - Stokes equations for dense fluid flows in narrow pores we have offered to use kinetical coefficients, which take into account a local flow meaning of density and temperature of fluids. The local properties for one-component fluids are calculated on the basis of the simple molecular model - the lattice-gas model. The model takes into account own volume of molecules and molecular interactions. The model covers a wide range of changes of fluid density (from gaseous up to a liquid state) and temperature, including the critical area, that permits to consider dynamics of fluid flows at presence of capillary condensation. Molecular interactions are taken into account in quasichemical approximation, preserving effects of correlations between nearest neighbours. The expressions for concentration dependences of following dissipative factors: selfdiffusion, shear and bulk viscosities, as well as thermal conductivity, have been obtained.

The new expression for coefficient of shear viscosity for argon atoms has been tested by comparison with experimental data for a bulk phase.

The gas lattice model has some advantages for solving the problem formulated. First, it provides the self-consistent description of an equilibrium and an evolution of the system under consideration at all time scales. Second, the calculation based on this model can be performed more rapidly as compared with other numerical methods. Third, the model is in a full quantitative agreement with the MD and Monte Carlo simulations in the whole phase diagram excluding critical points where a qualitative agreement can be provided.

In case of low fluid density we obtained a strong anisotropic distribution of fluid on normal to surfaces of pore walls because of influence of adsorption forces. Profiles of shear and bulk viscosities along a pore cross-section have been obtained. It was found that profile of speed distributions for flows differ from square-law poiseuille's one. Molecular theory gives possibility to define boundary conditions for the fluid flow on pore walls (along pore axis).

When temperature is decreased and/or fluid density is increased the capillary condensation is realized (the fluid density weakly varies in pore section) and volume flow of fluid is observed.

The study was sponsored by the Russian Foundation of Fundamental Research (project number 00-03-32153a).

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Цебренько М.В., Резанова Н.М., Цебренько И.А.
Киевский государственный университет технологий и дизайна
Немировича-Данченко, 2, Киев, Украина

Выполненные исследования относятся к проблеме создания компатибилизированных систем (полимерных сплавов), при переработке которых реализуется так называемое явление специфического волокнообразования [1]: волокнообразование одного полимера в массе другого под влиянием реологических сил. Компатибилизация – это процесс модификации межфазной поверхности и морфологии. Известно, что большинство полимерных пар несовместимы из-за пренебрежимо малой энтропии смешения. Это проявляется в том, что термодинамический параметр взаимодействия Флори-Хаггинса больше нуля. Низкая степень молекулярного переплетения в межфазной области приводит к низкой адгезии на границе раздела фаз как в расплаве, так и в твердом состоянии. Именно с этим связано негативное отклонение от аддитивности зависимостей свойство – состав. Компатибилизация как раз и предполагает улучшение совместимости компонентов смеси. Последнее особенно важно для реализации явления специфического волокнообразования, когда необходимо продеформировать каплю в струю. Так, согласно теории Тейлора [2] дисперсионная среда с вязкостью расплава η_2 подвергается сдвигу со скоростью dV_x/dY и действует на сферу радиусом r и вязкостью η_1 с силой

$$F_n = C dV_x/dY \eta_2 f(\eta_2/\eta_1)$$

Условием передачи силы F_n капле является образование переходного межфазного слоя и определенная степень взаимодействия компонентов в нем, то есть повышение степени совместимости полимеров. Последнее достигается введением в смесь блок- и привитых сополимеров, содержащих в своих макромолекулах блоки обоих смешиваемых полимеров [3]. Особый интерес представляет введение в бинарную смесь третьего компонента полимерной или неполимерной природы, способного проявлять специфические взаимодействия (водородные, диполь-дипольные, ион-дипольные связи, образование комплексов) с одним или обоими полимерами смеси [4].

Целью данной работы являлось исследование влияния добавок: олеата натрия, сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) полиоксиметилена (ПОМ) на реологические свойства, процессы структурообразования, способность к переработке расплавов смесей полипропилен-сополиамид (ПП/СПА). Смешение полимеров и введение добавок осуществляли на комбинированном червячно-дисковом экструдере.

Из данных ИК спектроскопии следует, что во всех 3-х типах исследованных смесей (с добавками олеата натрия, СЭВА или ПОМ) реализуются специфические взаимодействия на уровне диполь-дипольных и ион-дипольных связей с образованием стереокомплексов. Так, например, с введением олеата натрия в бинарную смесь ПП/СПА наблюдается смещение и уширение полос валентных колебаний NH и C=O групп. Кроме того, имеет место также и ион-дипольное взаимодействие типа C=O...Na+. В результате возникновения перечисленных типов межмолекулярного взаимодействия расплавы трехкомпонентных смесей структурируются в большей степени, чем расплавы бинарных смесей. Следствием этого является рост вязкости (η) расплава трехкомпонентной смеси. Последняя закономерность характерна для всех исследованных трехкомпонентных смесей. В этом смысле очень показательны результаты для расплавов смесей, содержащих олеат натрия. Несмотря на то, что соль имеет вязкость расплава на несколько порядков ниже, чем η расплавов исходных полимеров, при введении ее в количестве (0,5-3)% в смесь ПП/СПА вязкость расплава последней растет при всех исследованных составах, температурах и напряжениях сдвига. Олеат натрия имеет и длинный углеводородный радикал (C₁₇H₃₃), что обеспечивает сродство к ПП. Поэтому расплав данной трехкомпонентной смеси в целом

будет более структурирован, чем двухкомпонентной, а выбранная добавка выступает как компатибилизатор (межфазный модификатор), снижающий межфазное натяжение, увеличивающий протяженность межфазного слоя, кинетическую стабильность дисперсии, степень диспергирования полимера дисперсной фазы.

Известно [5], что величина разбухания «В» экструдата (характеристика эластичности расплава) коррелирует с явлением специфического волокнообразования: чем больше микроволокон образуется при течении расплава смеси и чем они тоньше, тем больше величина «В». Эксперименты показали, что зависимость «В» - содержание добавки носит характер кривых с максимумом. Так, например, разбухание экструдата смеси ПП/СЭВА/СПА состава 45/5/50 достигает 8,0, в то время как для бинарной смеси оно составляет 4,4. Уже на основании этого можно заключить, что исследованные добавки способствуют волокнообразованию.

В любой коллоидной системе, в том числе и в смесях полимеров, при изменении соотношения компонентов происходит обращение фаз. В смесях полимеров область смены фаз охватывает широкий диапазон составов, когда обе фазы непрерывные (матричные структуры). Для смесей ПП/СПА область смены фаз охватывает соотношения компонентов 40/60; 50/50; 60/40. В перечисленных бинарных смесях волокнообразование практически не имеет места.

Анализ данных микроскопии показал, что с введением компатибилизаторов (СЭВА, ПОМ, олеат натрия) в области составов, отвечающих смене фаз, отчетливо реализуется явление специфического волокнообразования ПП в матрице СПА. Так, например, в экструдатах смесей ПП/СЭВА/СПА состава 45/5/50 преимущественным (около 80%) типом структуры являются ПОМ и СЭВА микроволокна со средним диаметром 3,2 мкм. В таком же направлении меняются процессы структурообразования в экструдатах смесей, содержащих олеат натрия (0,5-3%) или ПОМ (5-10%). Эти важнейшие закономерности (волокнообразование в области смены фаз) установлены нами впервые и объясняются реализацией специфических взаимодействий между макромолекулами СЭВА и СПА, ПОМ и СПА, молекулами олеата натрия и СПА на межфазной границе.

Из работ Кулезнева [6] известно, что образование анизотропных структур повышает деформационную способность смесей полимеров. Действительно, эксперименты показали, что наличие тонких жидких струй ПП в массе СПА способствует лучшей перерабатываемости смеси. Это выражается в резком росте величин максимальной фильерной вытяжки расплавов трёхкомпонентных смесей по сравнению с расплавами бинарных смесей.

Таким образом, в результате выполненных исследований созданы компатибилизированные сплавы, при течении которых явление специфического волокнообразования реализуется для составов, отвечающих области смены фаз.

Литература

1. Tsebrenko M.V., Yudin A.V., Ablazova T.I., Vinogradov G.V. Polymer. 1976. V.17. P.831-834.
2. Taylor G.L. Proc. Roy. Soc. London. 1934. A.V.146. P.501-526.
3. Fault R., Jerome R., Teyssie Ph. Macromol. Chem. 1986. V.187. N4. P.837-852.
4. Тареп А.А., Блинов В.С. Успехи химии 1987. Т.56. №6. С.1004-1023.
5. Tsebrenko M.V. Int. J. Polymeric Mater. 1983. V.10. P.83-119.
6. Кулезнёв В.Н., Евреинов Ю.В., Клыкова В.Д., Шапошникова М.И. Коллоидн. ж. 1973. Т.35. №2. С.281-285.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ В ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА НОВЫХ КУЛИНАРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РЖАНОЙ МУКИ

Троицкая Е.Я., Пучкова В.Ф., Иванникова Т.В.

Московский Государственный Университет сервиса

В производстве мучных кулинарных изделий ржаная мука в системе общественного питания не используется. Нами была разработана рецептура ржаной лепешки, ватрушек на основе бездрожжевого полуфабриката теста с использованием в качестве основных наполнителей майонеза из свежих яблок.

Для изделий ржаного теста особое значение имеют физические свойства мякиша: степень липкости, расплываемость. Структура теста и качество готовых изделий зависит от особенностей белково – углеводного состава ржаной муки.

Для ржаного теста характерно отсутствие губчатого клейковинного каркаса и наличие жидкой фазы, основу которой составляют пептизированный белок, пептизированные слизи, растворимые декстрины, сахара, ограниченно набухающая часть белков, отрубянистых частиц.

Майонез, как высокодисперсная жировая эмульсия, участвует в создании структуры теста. Содержащиеся в яблоках органические кислоты, простые сахара, пектолитические ферменты могут активизировать ферментативные процессы в период выдержки полуфабриката теста перед выпечкой, способствуя расщеплению нерастворимых пентозанов (слизей), содержание которых в ржаной муке достигает 2 – 3%.

Использование майонеза из свежих яблок при производстве дрожжевого теста из пшеничной муки защищены авторским свидетельством № 1355216.

Для изделий из ржаной муки данные компоненты предлагаются впервые. Майонез способствует увеличению объема теста, улучшает физические свойства и структуру мякиша. Изделия дольше сохраняют свежесть. Содержащаяся в яблоках аскорбиновая кислота – улучшитель окислительного действия, также способна увеличивать объем изделия, повышается пористость, расплываемость снижается. Содержащиеся в яблоках пектины способствуют уменьшению упека, замедляется процесс черствения и потери массы изделия при хранении.

Исследовано влияние рецептуры на реологические свойства теста. Отмечено снижение вязкостно – упругих показателей теста при увеличении количества жиров (майонез) и углеводов (яблоки), вводимых в рецептуру.

Новый вид мучного кулинарного изделия можно отнести к группе «Здоровый хлеб» и рекомендовать для профилактического или функционального питания.

Реологические и морфологические особенности течения смесей полимеров

Л.А.Цамалашвили, Е.П. Плотникова, М.Л.Кербер

*-Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

** Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И.Менделеева.

Цель работы. исследование связи реологических свойств с морфологией потока смесей полимеров, содержащих ЖК или мезофазный компонент.

Объекты исследования. Смеси полисульфона (ПСФ), поли-4-метилпентена-1(ПМП), полифасфазена(ПФ) с ЖК-сополимером на основе ПЭТФ и гидроксibenзойной кислоты(ПЭФ). Главной особенностью этих смесей является сильное различие вязкостей компонентов.

Экспериментальные методы. Реологические свойства смесей были изучены методом ротационной вискозиметрии (рабочий узел конус-плоскость), морфологию твердых образцов, полученных после определенного режима деформирования, исследовали оптическим методом. Предварительно проводили отмывку ПСФ селективным растворителем.

Результаты и их обсуждение. Изотропные расплавы термопластов ведут себя практически ньютоновскими жидкостями, в то время как ЖК-полимеры отличаются наличием предела текучести. Реологическое поведение смесей существенным образом отличается от свойств исходных компонентов, причем оно меняется в зависимости от концентрации ЖК-полимера. При содержании ПЭФ более 50 % кривая течения имеет ярко выраженный неньютоновский характер. Вязкость расплава уменьшается при увеличении скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) и в пределе становится близкой к значению η ЖК-компонента. При содержании ПЭФ менее 50 % кривые течения имеют максимум. Переход от области низких скоростей сдвига, где матрицей является ПСФ, к области высоких $\dot{\gamma}$, где ответственным за реологическое поведение становится ПЭФ, формально отражает инверсию фаз, происходящую под влиянием деформирования.

Эволюция морфологии и форма кривой течения смесей зависит от исходной морфологии (рис. 1). В обоих случаях исходная морфология свидетельствует о наличии двух взаимопроникающих фаз различной степени дисперсности. После деформирования "грубой" морфологии при низких и средних скоростях сдвига система переходит в капельно-матричное состояние, в которой ПЭФ играет роль дисперсной фазы (кривая 2). При обработке хлороформом образца, вынутого из рабочего узла непосредственно перед максимумом, наряду с суспензией ПЭФ выделяются в небольшом количестве

фрагменты дуг различной длины. При высоких скоростях возникают регулярные непрерывные кольца ЖК-компонента.

В случае высокодисперсной смеси повышение скорости сдвига происходит практически при постоянном и сохранение исходной морфологии вплоть до высоких скоростей сдвига. Результаты отмывки такой смеси свидетельствуют о сохранении сосуществующей морфологии вдоль всей кривой течения. Кроме того, обнаруживается тонкая пленка ЖК-фазы у вращающейся поверхности.

Явление образования кольцевой морфологии не является уникальным для пары ПСФ/ПЭФ. Четкая картина концентрических колец наблюдалась нами также в смесях ПМП/ПЭФ, ПФ/ПЭФ.

Изолированная капля, помещенная в вязкоупругую матрицу, под действием сдвигающих усилий может вытягиваться в эллипсоид и далее в жидкую нить. При достижении критического радиуса нити (радиус Тэйлора) R_t , она должна разрушиться на капли с радиусом R_t . Однако, если первоначальный размер капли достаточно большой, она может удлиниться на длину окружности, т.е. образовать замкнутое кольцо. Не исключено, что дуги с внутренним радиусом $R > R_t$, формирующиеся на промежуточных стадиях структурных перестройки, могут соединяться с дальнейшим образованием кольца. Такое кольцо будет устойчивым, потому что на него при

вращении конуса не действуют возмущающие радиальные силы. Так, после нескольких оборотов конуса смесь будет состоять из высоковязкой матрицы, в которой распределен в виде колец маловязкий компонент, а капель, возникших при распаде тонких нитей. Наряду с таким механизмом, нельзя исключать как радиальную миграцию капель ЖК-полимера, "подпитывающих" растущие дуги, так и их осевую миграцию.

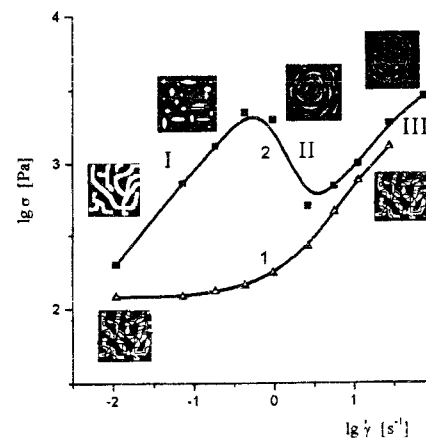


Рис. 1

ПРОБЛЕМА АНАСТОМОЗА И ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛА СТЕНКИ КИШКИ ЧЕЛОВЕКА

Р. А. Турусов

Институт химической физики РАН, Москва, Россия

В настоящей работе предпринято исследование механического поведения материала стенки кишки человека. Вызвано это исследование необходимостью решения проблемы надёжности анастомоза (соединения полых органов) кишечника человека. Несостоятельность соустья (потеря герметичности) до сих пор является частым летальным осложнением.

На основании анализа научной литературы, посвящённой исследованию проблемы состоятельности кишечного анастомоза человека и животных, авторы приходят к выводу, что определение оптимальной хирургической техники не возможно в экспериментах "in vivo". В этом убеждает исторический опыт исследований и, например, такой факт: несостоятельность анастомозов после операции толстой кишки клинически регистрируется примерно в 14% случаев, а рентгенографически – в 40-50% случаев. Поэтому, способом решения проблемы кишечного анастомоза человека и целью исследований стать постановка и решение задачи оптимизации всего множества параметров работы анастомоза с сопутным определением критериев оптимальности и переходом к динамическому моделированию. Среди всего круга задач задач механики принадлежит определяющая роль. Решение этих задач потребует прежде всего знания механического поведения материала стенки кишечника, сшивающих нитей и их взаимодействия. Критерием выбора оптимальной хирургической техники должно бы стать последующее развитие анастомоза, определяемое конкуренцией процессов некроза и заживления. Однако, такое наблюдение практически вряд ли можно корректно реализовать. Но эти вопросы можно также свести к механическим вопросам фильтрации крови и плазмы в сформированном анастомозе.

В работе делается попытка определения всего круга задач механики кишечного соустья. Сообщаются результаты исследования механического поведения материала кишечной стенки при растяжении в двух главных направлениях. Впервые показано, что диаграмма $\sigma(\epsilon)$ растяжения вдоль оси кишки имеет вид бимодальной кривой, т.е. кривой с двумя максимумами, а в окружном направлении – вид одномодальной кривой. Предельные деформации в обоих случаях достигают сотен процентов. Предлагается рациональная методика обработки результатов испытаний. Также впервые обнаружено, что наличие шва качественно меняет характер диаграммы растяжения вдоль оси кишки. Делается попытка объяснения этих и ряда других обнаруженных явлений.

Uriev, N.B.

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences
Russia, Moscow, 117915, GSP, Leninsky Prospect, 31

In distinction from diluted colloids whose dynamic state is determined by the degree of participation of the particles of dispersed phases in the thermal Brownian motion, in concentrated, structural disperse systems, the energy of interaction of particles $E \gg kT$. The dynamic state of these systems is realized only when the energy from an external source is supplied to them. The quantity of this energy substantially, say, by scores of times, exceeds the value of kT .

A variety of notions on the dynamic state of concentrated, structurized disperse systems have been developed, which is determinable by a combination of the processes of the formation and failure of dispersed structures, aggregative and sedimentation stability, finite interactions under dynamic conditions that are realized with a combination of shear and oscillation.

The developed theory of dynamic state accounts not only for molecular interactions in the contact between particles (e.g., dispersion interactions and electrostatic repulsion), but also for inertia effects, viscous resistance of the dispersion medium, the shape and size of particles, their density and degree of the lyophobic-lyophilic mosaicity of their surface.

In developing the concepts of P.A.Rehbinder on the mechanism of the flow of structurized disperse systems (the total rheological curve of flow), we developed the theory of flow of such systems, taking into account the decomposition of the structure into aggregates of particles, the arising of local macroscopic discontinuities, the inertia coagulation of particles in the flow, and other phenomena.

The regularities of the interaction of particles under oscillation conditions were considered. Under these conditions, the universal role of the structural-and-mechanical barrier (according to P.A.Rehbinder) has been demonstrated, the barrier being formed by the adsorption layers of surfactants of different chemical nature and structure.

The conditions of attaining the maximal flowability of dispersions (i.e., the lowest level of the least viscosity of the most failed structure) were determined with the optimum combination of oscillation and modification of the surface.

REFERENCES

1. Uriev N.B. High-concentrated disperse systems, Moscow, Khimica, 1980 (in Moscow).
2. Uriev N.B. Dynamics of the structurized disperse systems. Colloid. Journ., 1998, v. 60, № 5, p. 609.

COMPUTER SIMULATION OF THE PROCESS OF THE FORMATION OF STRUCTURES AND FLOW OF CONCENTRATED SUSPENSIONS

N.B.Uriev, A.Yu.Tkachev and A.V.Chерemіsov

Institute of Physical Chemistry of RAS
117915, Moscow, 31 Leninsky prospect

There is an ever growing interest to the establishing of regularities governing the formation of structures in concentrated disperse systems under static and dynamic conditions. This circumstance has given rise to a necessity of the computer simulation of these processes. In known works (for instance that by Melrouse), the Brownian dynamic methods were applied. However, they do not permit considering the systems containing particles of large colloidal sizes, and, therefore, not participating in Brownian motion (i.e. particles μm in size). But just such systems are of the greatest significance, both in fundamental and applied aspects.

The present work studied a model system made up of spherical monodisperse particles in a liquid medium. During the course of investigations, the behavior of particles was examined in the absence of any external effects, as well as under the conditions of shear deformation.

A theory of stability of condensed phases (DLVO – theory) was applied to determine the particles interaction forces. Exact determination of the interaction forces between particles is rather a complex task. Because of that, according to the theory a continuous function has been adopted as formula for calculation, the function meeting all the necessary conditions. The adopted model takes into account molecular interactions of particles (both attractive and repulsive forces), as well as hydrodynamic forces.

A two-dimensional system was considered – that is, each particle was characterized by a set of four variables: coordinates on a plane and the component of the particle motion velocity vector. The systems of equations was solved by using the Part-C program functioning in the Microsort Windows medium, and intended for solving the initial-value (Cauchy) problem for ordinary differential equations.

The positions of particles in the nodes of tetragonal and hexagonal lattices with small occasional deviations from them was preset as initial conditions.

Numerical calculations were carried out for systems consisting of 100, 400, and 900 particles. As a result of simulation, the process of the formation of stable spatial structures was observed, as well as that of aggregates possessing the thixotropic failure property. When investigating the behavior of the systems undergoing shear effect in the range of shear rates from 1 to 500 1/s, one could observe the formation of aggregates in the form of vertical or slightly inclined chains of particles, as well as of layers oriented in the shear direction.

With the help of computer modelling we observed an interesting effect: the forma-

tion of a region with a reduced concentration of the dispersed phase. In this region, the flow process can be realized at a viscosity which is orders of magnitude lower than that of the structured disperse system beyond the boundaries of this "slippage" region. The formation of layers during the shearing of the disperse system is an extremely important phenomenon [1-3], which was discovered and investigated earlier. Study of its mechanism may yield interesting results that could be important both for the rheology of disperse systems and for solving applied problems.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, projects № 00-15-97327 and № 00-03-32282.

REFERENCES

1. Uriev N.B. and Potanin A.A., Tekuchest' susperzii i poroshkov (Fluidity of Suspensions and Powders), Moscow: Khimiya, 1992.
2. Uriev N.B. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 87 (1994), p. 1-14.
3. Uriev N.B. Dynamics of the structured disperse systems. Colloid. Journ. 1998, v. 60. № 5, p. 609.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНЫ

Н.Г.Воронько*, С.Р.Деркач*, В.Н.Измайлова**

* - Мурманский государственный технический университет, 183010 Мурманск, Спортивная 13

** - Московский государственный университет, 119899 Москва, Ленинские Горы

Гели, полученные на основе биополимера желатины, находят широкое применение в пищевой промышленности и в настоящее время представляют интерес для создания новых искусственных пищевых форм.

Физические гели желатины являются двухфазными лиофильными дисперсными системами. Термообратимый процесс структурообразования в гелях желатины связан с ренатурацией коллагеноподобной спирали при охлаждении ниже 35° С, выделением новой фазы – агрегатов макромолекул желатины и установлением контактов между ними с развитием трехмерной пространственной структуры геля. Фазовое разделение в системах, содержащих желатину, может контролироваться изменением состава системы (введением добавок: электролитов, полиэлектролитов, полисахаридов, спиртов и т.д.) и температуры.

Объектами исследования являлись низко- ($C_{ж}=0,8\pm 1,0\%$) и высококонцентрированные ($C_{ж}=25\pm 29\%$) гели желатины и смешанные биополимерные гели на основе желатины и анионного полисахарида альгината натрия ($C_{АН}=0,0001\pm 0,15\%$) с добавками глицерина ($C_{Г}=2\pm 20\%$) в температурном интервале от 16 до 22° С при pH 5,0÷6,0. Процессы развития пространственных структур и сформировавшиеся структуры в желатиновых гелях рассматривались, основываясь на представлениях физико-химической механики дисперсных систем, развитых Ребиндером. Механические (структурно-реологические) параметры низкоконцентрированных гелей измеряли в условиях сдвиговой деформации с использованием ротационного вискозиметра с системой коаксиальных цилиндров, высококонцентрированных гелей – с использованием пенетрометра с коническим индентором.

На основании полученных реологических кривых низкоконцентрированные гидрогели желатины можно отнести к упруговязкопластичным системам. Введение альгината натрия приводит к увеличению значений структурно-реологических параметров (первый и второй предел текучести, шведовская и бингамовская вязкость, модуль упругости) гелей желатины. Зависимость реологических параметров от соотношения альгината натрия и желатины носит экстремальный характер с ярко выраженным максимумом в узкой области соотношений компонентов.

Реологические параметры высококонцентрированных растворов ($C_{ж}=25\pm 29\%$) желатины (основа для получения гелей), измеренные методами ротационной и капиллярной вискозиметрии при 60° С и значения энергии активации вязкого течения растворов также увеличиваются при введении добавок альгината натрия в определенном концентрационном диапазоне. Теплота гелеобразования смешанного геля характеризуется меньшим значением по сравнению с гелем желатины без полисахарида. Методом центрального композиционного планирования рассчитаны математические модели, описывающие зависимость кинематической вязкости высококонцентрированных растворов, а также температуры и относительной скорости плавления гелей от концентрации биополимеров желатины и альгината натрия в смешанных системах.

Проведенные реологические исследования позволили, в частности, предложить оптимальный состав желатинового геля (с добавками альгината натрия и глицерина) с заданными свойствами и структурой для технологии капсулирования многокомпонентных пищевых добавок, получаемых на основе рыбных жиров.

Влияние наполнителей на вязкоупругие свойства олигомерных и полимерных систем

С.И.Вольфсон, Ю.Н.Хакимуллин

Казанский Государственный Технологический Университет (Россия)

Введение наполнителей, широко применяемое в практике переработки полимеров и олигомеров, приводит к изменению реологических свойств последних.

На примере полисульфидных олигомеров (ПСО) и промышленных эластомеров проанализировано влияние типа и количества наполнителя на их вязкоупругие и тиксотропные свойства.

Регулирование вязкости и тиксотропии для ПСО легко осуществляется при использовании кремнеземов и ряда гидроксилсодержащих соединений (ГСС) в количестве 5–10 % от массы ПСО. Наблюдаемый тиксотропный эффект связан с образованием в системе ПСО–кремнезем–ГСС лабильных сетчатых структур, разрушающихся с повышением скорости сдвига и восстанавливающихся с ее снижением.

Реологические свойства наполненных эластомеров зависят от предистории и условий испытания, активности и дозировки наполнителей, молекулярной массы полимерной матрицы в композите. При высоких скоростях деформирования влияние указанных параметров на реологические свойства ослабевает. Влияние молекулярной массы полимера на вязкоупругие свойства ослабевает с возрастанием дозировки и активности наполнителя. При введении наполнителя степень изменения реологических свойств композитов зависит от молекулярной массы полимерной матрицы.

MOLECULAR ORIGINS OF NONLINEAR VISCOELASTICITY

Valery S. Volkov

*Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
29 Leninsky Pr., Moscow, 117912 Russia
e-mail: vsvolk@ips.ac.ru*

The objective of this lecture is to give a modern treatment of the nonlinear viscoelasticity of entangled polymer fluids. In this talk, I will present the historical contributions of Vinogradov to the foundations of the nonlinear rheology of monodisperse polymers.

Then the focus will turn to the molecular origins of nonlinear polymer viscoelasticity. The anisotropy of the mobility of macromolecules moving among other macromolecules is considered. The reptation models will be discussed with emphasis on predictions of the rheological properties of flexible-chain polymers.

The most attention will be paid to the non-reptation molecular approach based on the non-Markovian Langevin equation, which takes into account the relaxation character of interaction of a single macromolecule with polymer environment. The microscopic basis for this approach is discussed. The theory of non-Markovian stochastic system is of paramount importance for describing a wide range of statistical phenomena in physics and chemistry.

Future studies of the molecular origins of nonlinear polymer viscoelasticity will be considered.

I gratefully acknowledge financial support from the US National Science Foundation, Grant No. DMR-9700928.

ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ:
СЕТКА ЗАЦЕПЛЕНИЙ ИЛИ СЕТКА ФИЗИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ?

С.Е.Варюхин, Л.И.Кузуб, В.И.Иржак

Институт проблем химической физики РАН

Черноголовка Московской области

E-mail: irzhak@icp.ac.ru

Динамические свойства несшитых полимеров при температурах выше T_g (высокоэластическое состояние, расплав, концентрированные растворы) описываются, как правило, с позиций сетки топологических узлов – зацеплений. Однако анализ показывает, что основанная на этом представлении теория Дой-Эдвардса не позволяет адекватно описать экспериментальные данные.

Модель физической сетки предполагает, что наряду с топологическими узлами следует принять во внимание и физические узлы, и не только сильные, типа водородных связей, но и другие долгоживущие, которые могут возникнуть как следствие кооперативности слабых связей и/или как результат “solid-like” флуктуаций плотности. Поэтому она применима к полимерам любого типа.

Модель сетки физических связей служит альтернативой рептационной модели: хотя зацепления есть физическая реальность (вследствие непроницаемости цепей), на динамическом поведении макромолекул это, по-видимому, не сказывается; по-видимому, релаксация физической сетки является наиболее медленным, лимитирующим процессом в динамике полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-33358)

REOLOGIC AND DEFORMATION PROPERTIES OF VOLUMETRIC AND SURFACE MODIFIED ELASTOMERS

S. N. Vasil'eva, E. B. Bablyuk, I. A. Evlampieva, V. P. Stolyarov, V. G. Nazarov

Military University of Radiation, Chemical and Biological Defense
13, Brigadirsky per., Moscow, 107005, Russia.

In recent years the works on modification of polymers by the additives with low surface energy were intensified to provide to polymer products such good properties and characteristics as chemical resistance, small friction factor etc. It is established that the most perspective in this respect additives are organofluoric compounds (FC), having a lot of unique properties.

In the present work the influence of fluorine-containing compounds on a complex of technological (reological) and distortion properties of compositions on the basis of a butadiene acrylonitrile rubber SKN-26 is considered. As organofluoric compounds two additives of various molecular weight and chemical nature were selected: FC-1 - $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$, MM ~ 600 and FC-2 - $H(CF_2CF_2)_mCl$, MM ~ 1500.

For estimation of properties of rubber mixtures various parameters: plasticity, rigidity, elasticity restoring on Dephoe and viscosity on Mooney(M_v), were used. This parameters define the value of effective viscosity (η_e) of elastomeric compositions at various modes of deformation and at small shear velocities ($< 1.5 \text{ c}^{-1}$).

Analyzing of results obtained on studying of influence of organofluoric modifiers on rheologic properties of elastomers, it can be said with confidence that an addition of modifiers promotes decrease of effective viscosity of the latest on various conditions of deformation. So, on introduction of the additives FC-1 and FC-2 in the range from 0,5 up to 5 mass parts per 100 g of rubber, the viscosity on Mooney is reduced on 9-18 % and rigidity on Dephoe - on 11-18%. Thus, investigated organofluoric compounds reveal the plasticizer properties. On the basis of the references analysis it may be assumed that described decrease of effective viscosity of rubber mixtures is caused by plastification on hypomolecular level, i.e. so-called interstructural plastification.

For complex evaluation and forecasting of technological behavior of rubber mixtures it is necessary to have a concept of their adhesion and friction properties. With increase of addition of FC from 0,1 to 1,0 mass part, decrease of stickiness is observed as well as the addition of FC causes to decrease of friction factors of rubber mixtures, on average, 15-20 %, and the greatest decrease is observed at the temperature of 110°C (40 % for FC-1).

A study of influence of organofluoric compounds on parameters of process of mixing of SKN-26 with technical carbon PM-15 (50 mass parts per 100 mass parts of rubber) was conducted in the mixing adapter of plasticorder "Brabander". According to obtained results in the investigated range of concentration, FC behave as dispersers of technical carbon, accelerating process of its distribution in the elastomeric matrix.

A study of the process of extrusion of rubber mixtures, containing FC, was conducted on the laboratory extruder. Introduction of organofluoric additives results in noticeable increase of linear velocity of flow of extrudate and its volumetric consumption; in so doing the use of the additive FC-1 is more effective, especially at large rotation rate

of a worm. For processing of the rubber mixtures the ability of composition to accumulate elastic deformation characterized by swelling of extrudate is important. Introduction of even 0,5 mass parts of FC results in noticeable decrease of extrudate swelling.

Dependence of changes of elastic-relaxation and dynamic properties of rubbers containing FC has extremal character. The maximum improvement of the indicated properties (decrease of relative residual deformation at static and dynamic compression and heat production as well as increase of rubber resistance to continuous action of stress at increased temperature) occurs at dosing of FC in the range of 0.5-1,0 mass parts. FC-2 increases the resistance to durable action of stress to the largest measure.

Thus, investigated organofluoric compounds provide the modifying additives of multifunctional action, improving technological (decrease of mixing time, reduction of effective viscosity of composition and facilitation of extrusion process) and deformation (accumulation of residual deformations, reduction of heat production at repeated compression) properties of elastomeric compositions.

Реологические и деформационные свойства объемно и поверхностно модифицированных эластомеров

Васильева С.Н., Баблюк Е.Б., Евлампиева Л.А., Столяров В.П., Назаров В.Г.

Военный университет радиационной, химической и биологической защиты
107005, г. Москва, Бригадирский пер. 13

В последние годы интенсифицировались работы по модификации полимеров добавками с низкой поверхностной энергией для придания изделиям из полимеров позитивных свойств и характеристик, таких как химическая стойкость, небольшой коэффициент трения и др. Установлено, что наиболее перспективными в этом отношении добавками являются фторорганические соединения (ФС), обладающие рядом уникальных свойств.

В настоящей работе рассматривается влияние фторсодержащих соединений на комплекс технологических (реологических) и деформационных свойств эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26. В качестве фторорганических соединений были выбраны две добавки различной молекулярной массы и химической природы: ФС-1 - $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, ММ-600 и ФС-2 - $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_m\text{Cl}$, ММ-1500.

Для оценки реологических свойств резиновых смесей используют различные показатели - пластичность, жесткость, эластическое восстановление по Дефо и вязкость по Муни (M_u). Указанные показатели характеризуют величину эффективной вязкости (η_e) эластомерных композиций при различных режимах деформирования и небольших скоростях сдвига ($< 1,5 \text{ с}^{-1}$).

Анализируя результаты, полученные при изучении влияния фторорганических модификаторов на реологические свойства эластомеров, можно заключить, что введение модификаторов способствует снижению эффективной вязкости резиновых смесей при различных условиях деформирования. Так, при введении добавок ФС-1 и ФС-2 от 0,5 до 5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, вязкость по Муни снижается на 9-18%, а жесткость по Дефо - на 11-18%. Таким образом, исследуемые фторорганические соединения проявляют свойства пластификаторов. На основе анализа литературных источников можно предположить, что описанное уменьшение эффективной вязкости резиновых смесей вызвано пластификацией на надмолекулярном уровне, т.е. так называемой межструктурной пластификацией.

Для комплексной оценки и прогнозирования технологического поведения резиновых смесей необходимо иметь представления об их адгезионных и фрикционных свойствах. С увеличением дозировки ФС от 0,1 до 1,0 мас.ч., наблюдается уменьшение клейкости и снижение коэффициентов трения невулканизованных резиновых смесей в среднем на 15-20%, причем наибольший эффект наблюдается при температуре 110°C (на 40% для ФС-1).

Изучение влияния фторорганических соединений на параметры процесса смешения СКН-26 с техническим углеродом ПМ-15 (50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) проводилось в смесительной приставке пластикордера «Брабендер». Согласно полученным результатам в исследованном диапазоне концентраций (0,5-5,0 мас.ч.) ФС ведут себя как диспергаторы технического углерода, ускоряя процесс его распределения в эластомерной матрице.

Исследование процесса шприцевания резиновых смесей, содержащих ФС, проводили на лабораторном экструдере. Введение фторорганических добавок приводит к заметному увеличению линейной скорости истечения экструдата и его объемного расхода, при этом применение добавки ФС-1 более эффективно, особенно при больших скоростях вращения червяка. Для переработки резиновых смесей важна способность композиции к накоплению эластической деформации, характеризуемой разбуханием экструдата. Введение даже 0,5 мас.ч. ФС приводит к заметному снижению разбухания экструдата.

Концентрационные зависимости изменения упруго-релаксационных и динамических свойств резин, содержащих ФС, носят экстремальный характер. Максимальное улучшение указанных свойств (уменьшение относительной остаточной деформации при статическом и динамическом сжатии и теплообразования, а также повышение стойкости резин к продолжительному действию напряжения при повышенной температуре) происходит при дозировках ФС 0,5-1,0 мас.ч. Стойкость к длительному действию напряжения в наибольшей степени повышает ФС-2.

Таким образом, исследованные фторорганические соединения являются модифицирующими добавками полифункционального действия, улучшающими технологические (уменьшение времени смешения, снижение эффективной вязкости композиции и облегчение процесса шприцевания) и деформационные (накопление остаточных деформаций, снижение теплообразования при многократном сжатии) свойства эластомерных композиций.

SQUEEZE FLOWS OF VISCOPLASTIC FLUIDS

Edward WALICKI and Anna WALICKA

Technical University of Zielona Góra, Department of Mechanics
ul. Szafrana 2, P.O.Box 47, 65-016 Zielona Góra, POLAND.

Many fluids of engineering interest appear to exhibit yield behaviour, where flow occurs only when the imposed stress exceeds a critical yield stress. Such viscoplastic fluids, which were first analyzed systematically by Oldroyd, Prager and Shulman include some polymer liquid crystals and some filled thermoplastics. In order to describe the rheological behaviour of viscoplastic fluids in complex geometries the Ostwald - de Waele and Bingham models are often used. Recently, the non-linear model of Shulman [1] has been successfully used. The constitutive equation for this model is the following:

$$\tau = \left[\tau_0^{1/M} + (\mu \dot{\gamma})^{1/N} \right]^M \quad (1)$$

where τ is the shear stress, τ_0 is the yield shear stress, μ is the coefficient of plastic viscosity, N and M are the non-linearity indices, $\dot{\gamma}$ is the shear rate. By reducing the coefficients in the Shulman equation one can obtain simpler models describing flow of viscoplastic fluid.

This paper deals with the laminar squeezed flow of a viscoplastic fluid in a clearance of small thickness between two curvilinear surfaces of revolution, having a common axis of symmetry, as shown in Fig.1. Using on the method of integral approaches as in [2] we have obtained the following equation for the pressure distribution in the clearance:

$$\frac{\rho}{k+1} \left(\frac{1}{R} \frac{dR}{dx} + \frac{\partial}{\partial x} \right) \int_{-h}^{+h} v_x^{k+2} dy = - \frac{dp}{dx} \int_{-h}^{+h} v_x^k dy + \int_{-h}^{+h} v_x^k \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} dy \quad (2)$$

where $\tau_{yx} = \left[\tau_0^{1/M} + \left(\mu \left| \frac{\partial v_x}{\partial y} \right| \right)^{1/N} \right]^M$ is the non-zero component of stress tensor. The solution of Eq. (2) has a form [4]:

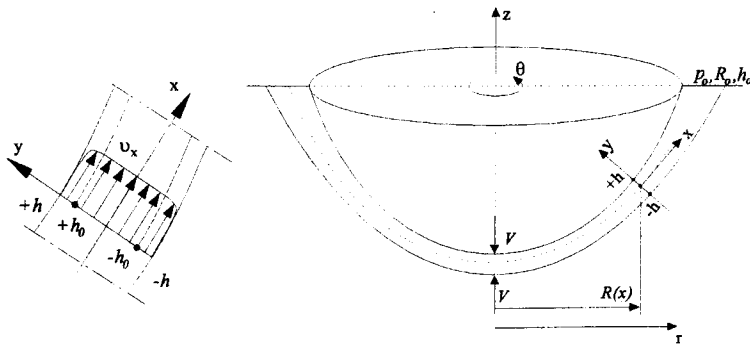


Fig.1. Clearance between curvilinear surfaces.

$$p(x,t) = p_R(x,t) + p_I(x,t) \quad (3)$$

where $p_R(x,t)$ is the solution of Eq. (2) in the Reynolds approximation (without inertia, $k=0$; [3]) and $p_I(x,t)$ is the correction term connected with the inertia.

The study has been performed for the following fluids: Herschel-Bulkley ($M=1$), Bingham ($M=N=1$), Ostwald-de Waele ($M=1, \tau_0=0$) and Newton ($M=N=1, \tau_0=0$). The dimensionless pressure distribution $\tilde{p}$ depends on the Reynolds number R_λ of squeeze flow and the viscoplastic indices, where:

$$\tilde{p} = \frac{2^{1+\frac{1}{N}} (p - p_0) h_0^{1+\frac{1}{N}}}{\mu^{\frac{1}{N}} R_0^{1+\frac{1}{N}} V_0^{\frac{1}{N}}}, \quad R_\lambda = \frac{2^{1+\frac{1}{N}} \rho R_0^{1-\frac{1}{N}} V_0^{2-\frac{1}{N}}}{\mu^{\frac{1}{N}} h_0^{1-\frac{1}{N}}}, \quad K_{0N} = \frac{\mu R_0 V_0}{h_0^2 \tau_0^N}, \quad \tilde{x} = \frac{x}{R}.$$

Figures 2 and 3 show the pressure distribution $\tilde{p}$ for the flow of Herschel-Bulkley and Ostwald-de Waele fluids between two disks; the values of $R_\lambda = 0$ indicate the flows without inertia.

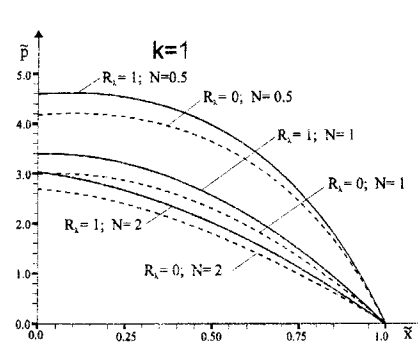


Fig.2. Dimensionless pressure distributions for the Ostwald-de Waele fluid; case of $N=1$ represents the Newtonian fluid.

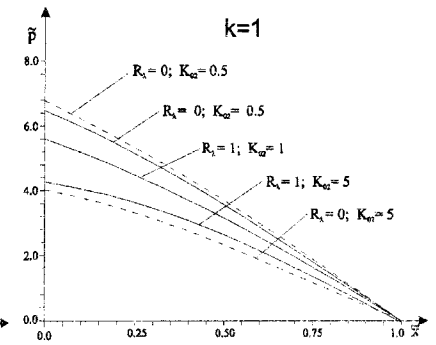


Fig.3. Dimensionless pressure distributions for the Herschel-Bulkley fluid; $N=2, k=1$.

References

- [1] Shulman Z.P.: *Convective Heat Transfer of Rheologically Complex Fluids*. - Energy, Moscow, 1975.
- [2] Walicka A. and Walicki E.: *Integral approaches for the flow of a power-law fluid in a slot between fixed surfaces of revolution*. - Acta Technica, Acad. Sci. Hung., 1993, 105, 4, 357-371.
- [3] Walicka A. and Walicki E.: *Viscoplastic flow between fixed surfaces of revolution. Analysis based on the averaged inertia*. - Sci. Rep. Tech. Univ. of Zielona Góra, Phys.-Chem., 1994, 6, 219-242.
- [4] Walicki E., Walicka A., and Falicki J.: *Inertia effect of viscoplastic lubricant in curved squeeze film*. - Applied Mechanics and Engineering, NCBS'99 Zielona Góra, 15-18 September, 1999, 4, 99-108.

CONVERGENT FLOWS OF GENERALIZED SECOND GRADE FLUIDS OF A POWER – LAW TYPE

Edward WALICKI and Anna WALICKA

Technical University of Zielona Góra, Department of Mechanics
ul. Szafrana 2, P.O.Box 47, 65-016 Zielona Góra, POLAND.

Convergent flows of viscous fluids have received considerable attention in recent years for a variety of reasons and several distinct approaches to the problem have been used. Such flows occur frequently in many industrial applications, particularly in manufacturing processes involving polymer melts and in those instances the prediction of pressure losses is often of paramount concern.

Manufacturing is often realized by extrusion where a molten polymer forms a mixture of liquid polymer with solidified particles. The flow of this mixture may be modeled as the flow of viscoplastic fluids. To describe the rheological behaviour of such fluids the non-linear model of Shulman is often used [1]. Sometimes viscoplastic fluids may include some polymer liquid crystals and some filled thermoplastics and they can manifest stresses that develop orthogonal to planes of shear which is typical to viscoelastic fluids.

To obtain a model that does exhibit both viscoplastic and viscoelastic behaviour we propose the following two constitutive equations [2]:

$$\text{– model I: } \mathbf{T} = -p\mathbf{I} + M\mathbf{A}_1 + \alpha_1\mathbf{A}_1^2 + \beta_1\mathbf{A}_2, \quad (1)$$

$$\text{– model II: } \mathbf{T} = -p\mathbf{I} + M(\mathbf{A}_1 + \alpha_2\mathbf{A}_1^2 + \beta_2\mathbf{A}_2), \quad (2)$$

where p is the pressure, α_i and β_i ($i=1$ or 2) are the material moduli, $\mathbf{I}$ is the unit tensor, $\mathbf{A}_1$ and $\mathbf{A}_2$ are the first two Rivlin-Ericksen tensors defined by [3]:

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{L} + \mathbf{L}^T, \quad \mathbf{A}_2 = \dot{\mathbf{A}}_1 + \mathbf{A}_1\mathbf{L} + \mathbf{L}^T\mathbf{A}_1, \quad \mathbf{L} = \text{grad } \mathbf{v}, \quad (3)$$

where $\mathbf{v}$ is the velocity vector and $(\dot{})$ represents the material derivative with respect to time. The coefficient M represents the Shulman function of viscoplasticity which is given by the following formulae:

$$M = \left[\tau_0^{\frac{1}{n}} + (\mu A)^{\frac{1}{n}} \right] A^{-1}, \quad A = \left[\frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{A}_1^2) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

where τ_0 is the yield shear stress, μ is the coefficient of plastic viscosity, m and n are non-linearity indices, A is the second invariant of the stretching tensor. By reducing the material coefficients in Eqs (1), (2) and (4) one can obtain simpler models of fluid. Basing on the considerations suggested in the works [4-6] the authors present in this paper an approximate analysis for a convergent flow of generalized second grade fluids. The detailed formulae for pressure drops are given for a power-law type fluid ($\tau_0=0$, $n=1$) and for two flow configurations: conical die and wedge shaped die (as shown in Fig. 1).

There are three modes of pressure drops in convergent flows of generalized fluids due to: telescopic shear Δp_s , extensional flow Δp_e , and normal stresses Δp_{nl} . For the flow of a power-law type fluid these pressure drops are as follows:

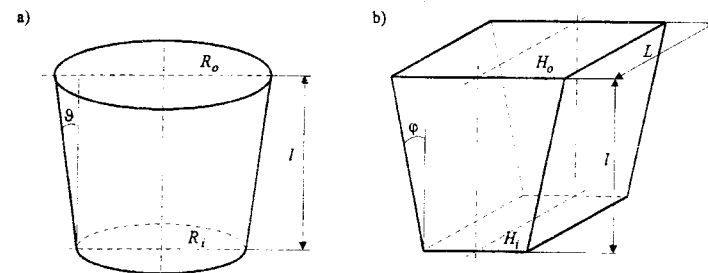


Fig.1. Geometry of a conical die (a) and a wedge shape die (b).

– for a conical die

$$\Delta p_s = \frac{2mF_p}{3}(1 - \beta^{3/m})\cot\theta, \quad \Delta p_e = \frac{mF_p}{3}(1 - \beta^{3/m})\tan\theta, \quad (5)$$

$$\Delta p_{nl} = \frac{\gamma_1(F_m)^2}{3}(1 - \beta^6), \quad \Delta p_{nl} = \frac{2m\gamma_2\mu^{1/m}(F_m)^{1+1/m}}{3(m+1)}(1 - \beta^{3+3/m}); \quad (6)$$

– for a wedge shaped die

$$\Delta p_s = \frac{2mF_p}{3}(1 - \beta^{2/m})\cot\phi, \quad \Delta p_e = \frac{mF_p}{12}(1 - \beta^{2/m})\tan\phi, \quad (7)$$

$$\Delta p_{nl} = \frac{\gamma_1(F_m)^2}{2}(1 - \beta^4), \quad \Delta p_{nl} = \frac{m\gamma_2\mu^{1/m}(F_m)^{1+1/m}}{m+1}(1 - \beta^{2+2/m}). \quad (8)$$

$$\text{Here } \beta = R_i/R_o, \quad F_m = \frac{(m+3)Q}{\pi R_i^3} \quad \text{or} \quad \beta = H_i/H_o, \quad F_m = \frac{(m+2)Q}{LH_i^2} \quad \text{and}$$

$$\gamma_j = \alpha_j + 2\beta_j \quad (j=1 \text{ or } 2), \quad F_p = (\mu F_m)^{1/m}; \quad Q \text{ is the flow rate.}$$

The total pressure drop in the die is: $\Delta p = \Delta p_s + \Delta p_e + \Delta p_{nl}$.

References

- [1] Shulman Z.P., *Convective Heat Transfer of Rheologically Complex Fluids*. - Energy Moscow, 1975.
- [2] Walicki E., Walicka A., *Basic flows of generalized second grade fluids*. - XIX Symp. on Rheology of RAS, Klaipeda, 22-27 June, Coll. Abstracts, 1998, 78.
- [3] Rivlin R.S., Ericksen J.L., *Stress deformation relations for isotropic materials*. - J. Rat. Mech. Anal., 1955, 4, 323.
- [4] Walicki E., Walicka A., *An approximate analysis for conical flow of viscoplastic fluids*. - Reports, T.U. Zielona Góra, Fizyka-Chemia, 1994, 6-7, 197.
- [5] Walicki E., Walicka A., Michalski D., *Pressure drops in the conical flow of a molten metal*. - Proc. 5th European Rheology Conference, Portoroz (Slovenia), 6-11 Sept. 1998, 169.
- [6] Walicki E., Walicka A., Michalski D., Ratajczak P., *Approximate analysis for conical flow of generalized second grade fluids*. - Les Cahiers de Rhéologie, 1998, 15, 309.

Investigation of creepage and strain relaxation in trifluorochloroethene copolymers under the influence of physically active liquid and vaporous media

G.M.Zatchinyaev, A.P.Kondratov

Military University of Radiation, Chemical, and Biological Defence
13, Brigadirski per., Moscow, 107005

Homo- and copolymers of trifluorochloroethene (TFCE) are used in modern technology for protection of metal parts from corrosion and as a constructional material to produce elements of devices exposed simultaneously to mechanical strain and aggressive liquid and vaporous media. Investigation of small strain deformations of TFCE copolymers in liquid and vaporized hydrocarbons and water solutions of organic substances characterized by different polarity is of the greatest interest. The data obtained can be used for substantiating limits of physical and chemical resistance of products made of TFCE in operating media.

"Flat" films of TFCE copolymers containing 2-46 % of vinylidene fluoride (F-3, F-3M, F-32L, F-2M makes) received by extrusion of molten mixture with an air cooling were studied. Physical and chemical resistance of samples under the influence of constant stretching tension in contact with solutions and vapours of organic substances was characterized by 10^2 - 10^5 sec. creepage during the trials. Structural changes (delocalized «crazing») and a rate of strain relaxation in films deformed inside physically active liquids were estimated. Specific changes in rate and direction of relaxation in strained films when changing chemical composition or phase state of medium were also studied.

An unvarying reduction of physical and chemical resistance of TFCE copolymer films in n-alkane vapours of different concentrations was shown according to decreasing molecular weight of n-alkanes that was typical for liquids. Dependence of TFCE copolymers creepage in vapours and water solutions of organic substances on a strain level was confirmed to have S-image form; a significant difference in activity of polar and non-polar chemicals was also confirmed.

A strain relaxation in polymer films under the influence of vapours of physically active liquids was revealed to be reversible and conditioned by a vapour concentration, specific «affinity» of a liquid to a polymer, and also a sample deformation history. Reversibility of strain relaxation under the influence of vaporized active liquids was confirmed for different polymer films in various physical states (including highly dispersed oriented state) and can be used in practice for developing different sorption mechanical devices.

Исследование ползучести и релаксации напряжения в сополимерах трифтор-хлорэтилена под действием физически активных жидких и парообразных сред

Г.М.Зачиняев, А.П.Кондратов

Военный университет радиационной, химической и биологической защиты
107005, г. Москва, Бригадирский пер., 13

Гомо и сополимеры трифторхлорэтилена (ТФХЭ) применяются в современной технике для защиты металлических деталей от коррозии и в качестве конструкционного материала для изготовления элементов устройств, подвергающихся одновременному воздействию механических напряжений и агрессивной жидкой или парообразной среды. Наибольший интерес представляет исследование малых деформаций растяжения сополимеров ТФХЭ в жидких и парообразных углеводородах и водных растворах органических веществ различной полярности. Полученные данные могут быть использованы для обоснования границ физико-химической устойчивости изделий из ТФХЭ в эксплуатационных средах.

Исследовались «плоские» пленки сополимеров ТФХЭ с содержанием винилиденфторида от 2 до 46 масс. % (марки Ф-3, Ф-3М, Ф-32Л, Ф-2М), полученные экструзией расплава с воздушным охлаждением. Физико-химическая устойчивость образцов под действием постоянного растягивающего напряжения в контакте с растворами и парами органических веществ характеризовалась ползучестью за время испытаний 10^2 - 10^5 с. В процессе испытаний оценивались структурные изменения (делокализованный «крейзинг») и скорость релаксации напряжений в пленках, деформирующихся в физически активной жидкости. Параллельно изучалось специфическое изменение скорости и направления релаксации напряжений в деформированных пленках при изменении химического состава или фазового состояния среды.

Показано монотонное снижение физико-химической устойчивости пленок сополимеров ТФХЭ в парах n-алканов различной концентрации по мере снижения молекулярной массы n-алкана, характерное для жидких сред. Подтвержден S-образный вид зависимости ползучести сополимеров ТФХЭ в парах и водных растворах органических веществ от величины напряжения, а также существенное различие активности полярных и неполярных веществ.

Установлено, что релаксация напряжения в полимерных пленках под действием паров физически активных жидкостей имеет обратимый характер и определяется концентрацией паров, специфическим «средством» жидкости и полимера, а также деформационной историей образца. Обратимость релаксации напряжений под действием паров активных жидкостей подтверждена на пленках различных полимеров, находящихся в разных физических (включая высокодисперсное ориентированное) состояниях и может быть использована на практике для разработки сорбционно-механических устройств различного назначения.

Обобщенные температурно-пенетрационные зависимости битумов В.А. Золотарев

Автомобильно-дорожный технический университет
г. Харьков, Украина

Оценка механических свойств вязких дорожных битумов осуществляется по показателям: глубины проникания иглы (П-пенетрация); температур размягчения (T_p) и хрупкости (T_{xp}). Пенетрация, хотя и недостаточно аргументировано, рассматривается как характеристика условной вязкости, а температуры размягчения и хрупкости - как косвенные характеристики перехода битумов соответственно в вязко-текучее и застеклованное состояние.

С учетом эквивалентных физических состояний, т.е. равноудаленности показателя вязкости или жесткости от температуры приведения, можно предположить, что все битумы описываются одной температурно-пенетрационной зависимостью. Такая зависимость возможна, если в качестве температуры приведения ($T_{пр}$) принимается температура, равная

$$T_{пр} = T_u - \frac{T_p + T_{xp}}{2}$$

(T_u - температура определения пенетрации).

Анализ свойств более 60 битумов, изученных в 12 странах показал, что отклонения от обобщенной зависимости сводятся к минимуму, если учитываются реологические особенности, установленные Г.В. Виноградовым, В.А. Золотаревым, А.И. Исаевым, Е.А. Веребской для битумов разных типов (гель, золь-гель, золь). С учетом этих особенностей показано, что веер обобщенных логарифмических прямых пересекается в точке, где $T_{пр}=0$, т.е.

$$T_u = \frac{T_p + T_{xp}}{2}$$

эта точка соответствует пенетрации 31·0,1 мм.

Эквивалентная температура с погрешностью 20 % может рассматриваться как температура равных значений модуля упругости и когезии, но никоим образом - как эквивязкая температура. Обобщенная температурная зависимость пенетрации дает возможность определить температуру хрупкости на основе известных температуры размягчения и пенетрации или известных эквивалентной температуры и температуры размягчения.

DYNAMICS OF POLYELECTROLYTE SOLUTIONS OF PROPYLCHITOSAN IN LONGITUDINAL AND SHEAR FLOWS

Z.Zoolshoev, I.Strelina, L.Nudga.

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

The dynamics of solution of semirigid chain propylchitosan in 2% acetic acid was investigated by birefringence technique in longitudinal and shear flows. It has been shown, that the propylchitosan chains transition in practically completely uncoiled state occurs in the longitudinal flow. The degree of uncoiling β was estimated by ratio of experimentally determined birefringence Δn to the limiting possible birefringence Δn_{∞} .

The critical velocity gradient g_{cr} , which corresponds to a loss of stability of uncoiling state and transition to the uncoiled state was determined. The effect of thermodynamical rigidity, polymer concentration and solvent viscosity on propylchitosan molecules transition to the uncoiled state was studied. It was shown, that increase of polymer concentration led to decrease of g_{cr} values. The increase of thermodynamical rigidity (by decreasing of solution ionic strength) and increase of solvent viscosity intensify the shifting of g_{cr} to the lower values.

Authors are grateful to the Russian Foundation of Basic Research
(grant 98-03-33250) for the financial support of this work.

RHEOLOGY OF GELS BASED ON AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYMERS

L.M. Trufakina

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences,

Tomsk, Russia

E-mail: canc@ipc.tsc.ru

Mixing of polymers is one of the promising ways of production of new polymeric materials possessing optimal physicochemical, mechanical and other operation properties, the problem of polymer compatibility or mixability becoming very acute. A special place between the polymeric systems of a complex composition is held by interpolymers. The method of their production is connected with irreversible reactions between heterogeneous macromolecules. The study of 'macromolecule-macromolecule' reactions is an intensively developing field of the chemistry of high-molecular compounds. The investigation of polymer-polymer interactions is important both from scientific and practical points of view. Intermacromolecular complexes, products of these reactions, possess unique properties that differ significantly from the properties of initial components. These complexes are widely used in technology, medicine and other fields.

The goal of the work was to obtain polymeric materials possessing an enhanced strength due to the intermolecular interaction that is a definite factor of structurization.

Using the data of measurements of dynamic viscosity of solutions, critical concentrations for both polymers were calculated which were interpreted as crossover concentrations. The excess of these concentrations evidences the changes in the mass-transfer mechanism.

The changes in dynamic viscosity and limiting shear stress of gels produced on the base of aqueous polymer solutions were carried out to elucidate the structurization processes because usually the value of the limiting shear stress determined by the strength of elementary contacts between particles and depending on their number in a volume unit is used as a strength characteristic.

The increase of the strength of gel structure with time is obviously connected with the formation of links of different nature (hydrogen, hydrophobic, electrostatic bonds).

Thus, the study of the development of three-dimensional space structure of gels using the changes in above two parameters demonstrated that the gel-formation process is kinetic, developing with time. Structure strengthening occurs at supercritical concentrations.

DYNAMICS OF MECHANICAL RESISTANCE
IN THE SYSTEM 'POLYACRYLAMIDE - FORMALDEHYDE - WATER'

L.M. Trufakina, A.V. Bogoslovsky, L.K. Altunina, V.N. Alexeev

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences,

Tomsk, Russia

E-mail: canc@ipc.tsc.ru

Polyacrylamide is a well-studied polymer that is applied in oil-producing, medical and other branches of the industry. One of the methods for the modification of the rheological behavior of its solutions is polycondensation with formaldehyde. This increases many times over the viscosity and reduces flowability. Long-term kinetics of this process was studied up to the gel collapse appearance, it is characterized by an induction period. After the induction period a non-monotonous relationship between the rheological characteristics and time is observed. Such a dynamics is usually interpreted as a consequence of the coalescence of small gel-like forms (SGF) into a large percolation cluster (LPC), i.e. as a presence of spatial and timing hierarchies of the process.

We studied the initial stage of polycondensation. We used a high-speed viscometer 'Rheokinetika' that provides a continuous viscosity registration. We obtained quasiperiodic relationships between the mechanical resistance and time. Their characteristic feature is a significant decrease in the imaginary part of the complex dynamic coefficient of elasticity. A small value of loss coefficient comes as no surprise for gels that was noted in the monograph by J. Ferry. At the same time the presence of systematic maximums of dissipative properties have analogy in the processes of interference of mechanical waves. The probe of the viscometer vibrating, the appearance of elastic of elastic properties of enclosing continuous medium should be followed by the radiation of the shear wave.

Energy dissipation being small, measuring cell having finite sizes, motion frequency being rather high, one should expect for the appearance of resonances connected with the coincidence of the fold length of the radiated wave and the distance between the probe and the solid wall. We suggest a 'resonance' interpretation of a small-scale periodicity on the relationship between the polymer solution viscosity and time recorded by the vibrational method. This resonance periodicity is connected with the appearance of elastic characteristics, it applies on the main kinetic curve characterizing the changes in the rheological behavior in the polycondensation process.

РЕОЛОГИЯ ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ - ПАВ.

Е.А.Литманович, Г.В.Сядук, В.А.Касаикин

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

Методами ротационной и капиллярной вискозиметрии исследованы реологические характеристики полимер-коллоидных комплексов (ПКК), образующихся при взаимодействии анионного мицеллообразующего ПАВ - додецилсульфата натрия (ДСNa) с противоположно заряженным полиэлектролитом - полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ). В режиме полуразбавленных растворов ($1 \leq c \leq 10\%$) введение даже небольших количеств ПАВ в раствор ПДАДМАХ приводит к возрастанию вязкости на 3 порядка с образованием однородных тиксотропных гелей. Гели ПКК представляют собой трехмерную сетку, узлами которой служат мицеллы ПАВ, армированные участками полимерных цепей, а последовательности ионизованных звеньев ПДАДМАХ, не связанные с ионами ПАВ, выступают в роли проходных цепей. На кривых течения ПКК наблюдается аномалия вязкости, обусловленная разрушением структуры гелей под действием сдвиговой нагрузки. При этом предел ньютоновского течения, характеризующий прочность пространственной сетки, линейно возрастает как с ростом концентрации ПДАДМАХ при фиксированном составе ПКК, так и с ростом содержания ПАВ в системе при фиксированной концентрации полимера. Это означает, что прочность сетки определяется концентрацией мицеллярных контактов между цепями полиэлектролита.

Уменьшение концентрации ПДАДМАХ от 1 до 0,5% сопровождается резким падением вязкости системы, и в интервале концентраций $0,1 \leq c < 0,5\%$ вязкость растворов ПКК по порядку величины соответствует вязкости растворов свободного ПДАДМАХ соответствующей концентрации. Следовательно, гелеобразование в системе начинается при концентрации полимера 0,5%. Важно, что концентрация начала гелеобразования не зависит от содержания ПАВ в системе и совпадает с концентрацией кроссовера в растворах ПДАДМАХ. То есть, необходимым условием образования трехмерной структуры ПКК является проведение реакции в полуразбавленном растворе поликатиона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 99-03-33403а).

КРОССОВЕР В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА.

Е.А.Литманович, А.П.Орленева, Б.А.Королев, В.А.Касаикин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Кроссовер в водных растворах сильнозаряженного поликатиона (ПДАДМАХ $M_w=460000$), содержащих 0,05М NaCl исследован методами вискозиметрии и светорассеяния. Установлено, что концентрационная зависимость приведенной вязкости имеет максимум при концентрации перекрывания полимерных клубков ($c^* \approx 1,5\%$) и минимум при концентрации образования зацеплений ($c \approx 10\%$). Концентрационные зависимости относительной вязкости в разбавленном и полуразбавленном незацепленном режимах линейны с тангенсом угла наклона 0,5 (закон Фуосса), в полуразбавленном зацепленном режиме наклон резко возрастает до 4-5.

Динамическим светорассеянием показан переход от унимодальной автокорреляционной функции к бимодальной в концентрационном интервале 0,5-1,5%. Коэффициент диффузии медленной моды резко падает с ростом концентрации, а коэффициент диффузии быстрой моды растет $\sim c^{0,44}$.

Статическое светорассеяние показало, что появление медленной диффузионной моды сопровождается резким падением средней интенсивности рассеянного света, что говорит о значительном уменьшении флуктуаций концентрации полимерных звеньев. Следовательно, медленная мода связана не с появлением крупных агрегатов, а с образованием структуры скоррелированных единиц в растворе. Предложена модель полуразбавленного раствора без зацеплений, в котором структурными единицами являются домены, образованные за счет ориентированных сегментов разных макромолекул и связанные проходными цепями.

Увеличение концентрации NaCl от 0,05 до 0,75 М приводит к экранированию электростатических взаимодействий, уменьшению области полуразбавленных растворов без зацеплений и при достаточной ионной силе к ее исчезновению.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 99-03-33403а).

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИИ РАСПЛАВОВ Н-КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КИСЛЫХ ДИЭФИРОВ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНООРГАНОПЛАСТОВ

Т.А.КОСТЕРЕВА, В.Н.АРТЕМЬЕВА, В.В.КУДРЯВЦЕВ,
Н.В.КУКАРКИНА, Ю.Н.ПАНОВ, В.П.САМАРИН, В.Е.ЮДИН

ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31

Н-комплексы кислых метиловых и этиловых диэфиров ароматических бензофенонтетракарбонной (БЗФ), дифенилтетракарбонной (ДФ) и дифенилоксидтетракарбонной (ДФО) кислот с ароматическими диаминами (диаминодифенилметан (ДАДФМ) и м-фенилендиамин (м-ФДА) или их смесь) получены в абсолютных или водных (7-10% об. воды) спиртах (метанол, этанол). Их использовали в качестве связующего для пропитки полиимидного войлока при получении пеноорганопластов.

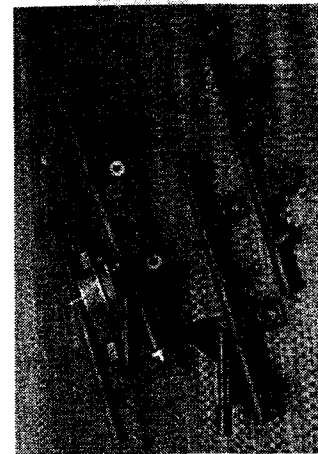
Впервые изучены вязкостные характеристики расплавов Н-комплексов при температурах 95 и 105°C. Рост вязкости расплавов во времени обусловлен процессами структурирования расплава (образование Н-комплексов), частичной термической имидизацией и пенообразованием.

Время жизни расплава, определяющее условия пропитки матрицы, значительно возрастает при замене диметилового эфира тетракарбонной кислоты на диэтиловый. На реологические характеристики существенно влияет также добавка воды.

Исследование зависимости вязкости расплавов связующего от скорости сдвига показало, что Н-комплексы в расплаве формируют надмолекулярную структуру, упорядоченность которой возрастает во времени.

Изучение закономерностей изменений вязкости расплава связующего позволили оптимизировать процесс получения композиционного материала, обладающего высокими термомеханическими и упругими характеристиками.

Ticona



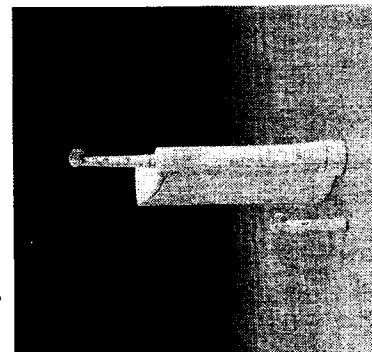
Автомобильная
топливная рама
Материал - Фортрон

Торговые марки пластмасс производства фирмы Тикона ГмбХ известны во всем мире. Это **Хостаформ** – полиацеталь, **Целанекс** и **Вандар** – полибутилентерефталат, **Имнет** – полиэтилентерефталат, **Фортрон** – полифениленсульфид, **Ритефлекс** – термопластичные эластомеры, **Гур** – сверхвысокомолекулярный полиэтилен, **Вектра** – жидкокристаллические полимеры, **Тоназ** – циклоолефиновый сополимер, **Цельстран**, **Компел** – полимеры на базе ПП, ПА, ПС, армированные специальным длинным стекловолокном.

ЗАО Тикона Конструкционные Полимеры
117198 г. Москва Ленинский проспект 113/1
«Парк Плес» Офис Д 105
Тел. (095) 956 53 65
Факс (095) 956 53 66
E-mail: mail@ticona.ru
Internet: www.ticona.ru

Тикона ГмбХ – один из крупнейших производителей технических, (конструкционных) пластмасс в Европе и мире, представлена в России и странах СНГ российским дочерним предприятием – ЗАО «Тикона конструкционные полимеры». Задача фирмы «Тикона конструкционные полимеры» – поставлять на российский рынок высококачественные технические пластмассы, которые позволяют производить изделия и товары, соответствующие мировым стандартам.

Производственная программа фирмы Тикона ГмбХ охватывает широкий спектр конструкционных пластмасс, которые находят свое применение практически во всех отраслях промышленности. Электротехника и автомобилестроение, производство бытовых приборов и спортивного инвентаря, связь, электроника и медицинская техника, везде, где требуется сочетание таких



Зубная щетка Braun
Материал - Хостаформ

качеств технических пластмасс как надежность, долговечность, простота в переработке, отличный внешний вид изделий.

Детали мобильного телефона
Материал - Вектра

ЗАО «ЦНИИМаш-ПОЛИКОМП»

Многолетние исследования, позволили создать методологическую, программную и испытательную базу для проектирования, технологической отработки и испытаний элементов сотовых и размеростабильных конструкций.

ЗАО «ЦНИИМаш-ПОЛИКОМП»

предлагает

Совместное создание производств и участков по изготовлению сотовых заполнителей с заданными физико-механическими характеристиками из любых материалов.

Изготовление сотовых заполнителей с заданными физико-механическими характеристиками.

Разработку рабочей документации на лабораторную технологическую оснастку для изготовления сотовых заполнителей с заданными физико-механическими характеристиками.

Разработку и выпуск технической документации на методы определения действительных механических характеристик сотовых заполнителей и оснастку для проведения испытаний с определением не менее 24 характеристик в диапазоне действующих температур $\pm 100^\circ\text{C}$.

Совместную разработку и патентование новых типов сотовых заполнителей, технологий их изготовления и технологического оборудования.

Разработку методик, математического описания аппарата и программного продукта по расчету физико-механических характеристик сотовых заполнителей, включая характеристики разрушения.

Разработку методов, математического аппарата и программного продукта по расчету оптимальных сотовых конструкций, обладающих минимальной массой, размеростабильностью, заданными характеристиками прочности, жесткости, устойчивости или другими параметрами.

Совместное создание производств и участков по изготовлению размеростабильных конструкций из углепластика для космических систем.

Изготовление размеростабильных углепластиковых элементов космических систем с заданными физико-механическими характеристиками.

Разработку рабочей документации на лабораторную технологическую оснастку для изготовления размеростабильных углепластиковых элементов космических систем с заданными физико-механическими характеристиками.

Разработку и выпуск технической документации на оснастку (стендовое оборудование) и методы определения действительных механических характеристик размеростабильных углепластиковых элементов космических систем

Совместную разработку и патентование новых типов размеростабильных углепластиковых элементов космических систем, технологий их изготовления и технологического оборудования.

Разработку методик, математического описания аппарата и программного продукта по расчету физико-механических характеристик размеростабильных углепластиковых элементов космических систем.

Разработку методов, математического аппарата и программного продукта по расчету оптимальных размеростабильных углепластиковых элементов космических систем, обладающих минимальной массой, размеростабильностью, заданными характеристиками прочности, жесткости, устойчивости или другими параметрами.

По всем вопросам обращаться по адресу:

141070, г.Королев, Московской обл., ул. Пионерская, 4, ЗАО «ЦНИИМаш-ПОЛИКОМП» Тел. (095) 516-89-90, факс (095) 511-23-97.

Altukhov Yu.A., Pyshnograd G.V.

"Modified Pokrovsky-Vinogradov Rheological Model: Numerical Experiment for Free Surface Flows"

Алтухов Ю.А., Пышноград Г.В.

"Модифицированная реологическая модель Покровского-Виноградова: численный эксперимент для течений со свободной поверхностью"5

Alabyeva G, Sorokoletov S., Djanashya P.

"Influence of Course Reception Ralofekt-200 on Microcirculation and Photosensitivity of the Patients with Diabets Mellitus"

Алябьева Ж.Ю., Сороколетов С.М., Джанашия П.Х.

"Влияние курсового приема Ралофекта-200 на микроциркуляцию и светочувствительность больных сахарным диабетом"7

Al-Itavi Kh.I., Frenkin E.I., Kotova E.V., Bondarenko G.N., Shklyaruk B.F., Kuleznev V.N., Kuptsov S.M.

"PET/LC copolyester blends: P-V-T Characteristics and Structure"

Аль-Итави Х.И., Френкин Э.И., Котова Е.В., Бондаренко Г.Н., Шклярук Б.Ф., Кулезнев В.Н., Купцов С.М.

"P,V,T характеристики и структура смесей полиэтилентерефталата с ЖК-сополиэфиром"8

Antonov S.V., M.L. Kerber, Kotomin S.V., Kulichikhin V.G.

"Polymer Melts Flow and Interfacial Interaction at Impregnation"

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

"Течение полимерных расплавов и поверхностные взаимодействия при пропитке"9

Arinshtein A.E.

"Microstructure of Rigid Polymeric Chain and Supramolecular Formations in Polymeric Systems"

Аринштейн А.Е.

"Микроструктура жесткой полимерной цепи и надмолекулярные образования в полимерных системах"10

Borodin I.P., Khazanovich T.N.

"New Model for Slow Dynamics of Flexible Polymers in Flowing Solutions"

Бородин И.П., Хазанович Т.Н.

"Новая модель медленной динамики гибкоцепных полимеров в текущих растворах".....26

Bousmina M.

"Non-linear Rheology of Polymer Blends"

Боусмина М.

"Нелинейная реология смесей полимеров".....30

Budtova T., Bel'nikovich N., Zoolshoev Z.

"Structural Changes in Ultra High Molecular Weight. Polymethylmethacrylate Solutions in the Shear and Elongational Fields"

Будтова Т., Бельникевич Н., Зоолшоев З.

"Структурные изменения в растворах сверхвысокомолекулярных полиметилметакрилатах при сдвиге и растяжении".....31

Covas J.A., Machado A.V., M. Van Duin

"Rheological Behaviour of Polymers and Polymer Blends Along a Twin Screw Extruder"

Коваш Ж., Мачадо А., М. Ван Дуин

"Реологическое поведение полимеров и полимерных смесей в двухчервячном экструдере"....33

Dganashya P., Sorokoletov S., Alimirzaeva N.

"Dynamics of the Hemorheological Parameters at Course Application of the Food Additive Allisor"

Джанашья П.Х., Сороколетов С.М., Алимйрзаева Н.М.

"Динамика параметров гомореологии при курсовом применении пищевой добавки Алликор".....35

Dganashya P., Sorokoletov S., Gyrtovenko I.

"Valuation of Change of Rheological Properties of Blood at Diabets Mellitus"

Джанашья П.Х., Сороколетов С.М., Гуртовенко И.Ю.

"Значение изменения реологических свойств крови при сахарном диабете".....38

Dganashya P., Sorokoletov S., Gyrtovenko I.

"Variant of the Circuit in Inspection the Rheological Properties of Blood at the Diabets Mellitus"

Джанашья П.Х., Сороколетов С.М., Гуртовенко И.Ю.

"Вариант схемы обследования реологических свойств крови (РСК) при сахарном диабете (СД)".....40

Dzyura E.A., Volkov D.V.

"Relaxation Characteristics of Rubber/Fiber Composites"

Дзюра Е.А., Волков Д.В.

"Релаксационные характеристики резиноволокнистых композитов".....41

Dreval V.E., Kulichikhin V.G., Al-Itavi Kh.I., Shklyaruk B.F., Antipov E.M.

"High Pressure Influence on the Structure and Properties of Polmer Binary Blends"

Древалъ В.Е., Куличихин В.Г., Аль-итави Х.И., Шклярук Б.Ф., Антипов Е.М.

"Влияние высокого давления на свойства и структуру бинарных смесей полимеров".....42

Emelyanov S.V., Dreval V.E., Yulovskaya V.D., Shershnyov V.A.

"Rheokinetics of the Rubber Blends Vulcanization"

Емельянов С.В., Древалъ В.Е., Юловская В.Д., Шершнеъ В.А.

"Реокинетика вулканизации смесей каучуков".....43

Emelyanov D.N.

"Rheology of Heterophase Synthesis for Polyacrylate Dispersions"

Емельянов Д.Н.

"Реология процесса гетерофазного синтеза полиакрилатных дисперсий".....45

Ershova L., Gorbunova N., Lichovetskaya Z., Sherbinina S., Kurbanova G., Shmarov D.

"Erythrodiuresis and Change of Hemorheology at Hereditary Hemochromatosis"

Ершова Л.И., Горбунова Н.А., Лиховецкая З.М., Щербинина С.П., Курбанова Г.Н., Шмаров Д.А.

"Эритродиурез и изменения реологии крови при наследственном гемохроматозе".....46

Faitelson L.A., Jakobsons E.

"The Limits of Use of the Postulate of Sticking"

Файтельсон Л.А., Якобсонс Э.

"Пределы применимости постулата прилипания".....47

Firsov N.N., Korotaeva T.V., Vyshlova M.A.

"The Clinical Significance of the Blood Rheological Parameters and Classification Hemorheological Distructions"

Фирсов Н.Н., Коротаева Т.В., Вышлова М.А.

"Клиническая ценность гемореологических показателей и классификация тяжести гемореологических расстройств".....49

Firsov N.N., Sirko I.V., Priezhev A.V.

"Modern Problems of the Optical Investigation of Whole Blood Aggregation"

Фирсов Н.Н., Сирко И.В., Приезжев А.В.

"Современные проблемы в агрегометрии цельной крови".....50

Gamlitskiy Yu.A.

"Some Regularities of Simple Shear"

Гамлицкий Ю.А.

"О некоторых закономерностях простого сдвига".....51

Gamlitskiy Yu.A., Shvachich M.V., Mudruk V.I.

"Constitutive Equations for Filled Rubers"

Гамлицкий Ю.А., Швачич М.В., Мудрук В.И.

"Уравнения состояния наполненных резин".....52

Georgiou G.

"The Steady Annular Extrusion of a Newtonian Liquid at High Reynolds Numbers"

Георгиоу Г.

"Установившаяся экструзия в кольцевом зазоре Ньютоновской жидкости при высоких числах Рейнольдса".....54

Getmanchuk I.P., Shumsky V.F., Lipatov Yu.S.

"Linear Viscoelasticity of Polymethylmetacrylate/polystyrene Blends Melts. Influence of the Interface Tension and Small Amounts of Disperse Fillers"

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

"Линейная вязкоупругость расплавов смесей полиметилметакрилата с полистиролом. Влияние межфазного натяжения и малых добавок дисперсных наполнителей".....55

Gorbatkina Yu.A., Brantseva T.V., Kerber M.L.

"Influence of Loading Rate on Fiber-Bipolymer Matrix Interphase Behaviour"

Горбаткина Ю.А., Бранцева Т.В., Кербер М.Л.

"Влияние скорости нагружения на поведение границы раздела волокно-биполимерная матрица".....57

Gromov A.N.

"Change of Surface Energy of Semi-Crystalline Polymers Under Deformation"

Громов А.Н.

"Изменение поверхностной энергии аморфно-кристаллических полимеров в процессе деформирования".....59

Gorbunova I.Yu., Kerber M.L., Balashov I.N., Kazakov S.I.

"Study of the Phenol-Urethane Composition Curing by Different Methods"

Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Балашов И.Н., Казаков С.И.

"Изучение процесса отверждения фенол-уретановой композиции различными методами".....65

Gotlib Yu., Gurtovenko A.

"The Theory and Relaxation Spectra of Polymer Networks - Dynamic Moduli and Viscosity"

Готлиб Ю., Гуртовенко А.

"Теория и релаксационные спектры полимерных сетей - динамические модули и вязкость".....66

Gotlib Yu. Ya., Toshchevnikov V. P.

"High-Frequency Torsional-Vibrational Relaxation of Polymer Chains. Model of Elastically-Coupled Rotators"

Готлиб Ю. А., Тошчевиков В. П.

"Высокочастотная торсионно-вибрационная релаксация полимерных цепей: модель упруго связанных ротаторов".....68

Grossman A. A.

"Two-phase Model of Turbulent Flows of Diluted Polymer Solutions"

Гроссман А. Г.

"Двухфазная модель турбулентных течений разбавленных растворов полимеров".....69

Gusev A. S., Zinovitch S. A., Pyshnograd G. V.

"Mathematical Modelling of Flow of Polymer Solutions and Melts Theory and a Numerical Experiment"

Гусев А. С., Зинович С. А., Пышноград Г. В.

"Математическое моделирование течений растворов и расплавов линейных полимеров. Теория и численный эксперимент".....70

Ionova V. G., Smirnov V. E., Demina E. G., Kanonidi Ch. D., Sergeenko N. P., Sazanova E. A.

"Estimation of Rheological Properties of the Human Blood at Conditions of Heliogeophysical Disturbances"

Ионова В. Г., Смирнов Е. В., Демина Е. Г., Канониди Х. Д., Сергеев Н. П., Сазанова Е. А.

"Оценка реологических свойств крови человека в условиях гелиогеофизических возмущений".....71

Ionova V. G., Smirnov V. E., Gornostayeva G. V., Demina E. G.

"The Rheological Properties of Blood and Risk-Factors of the Stroke for Patients with Cerebrovascular Disorders"

Ионова В. Г., Смирнов Е. В., Варавкин Ю. Я., Горностаева Г. В., Демина Е. Г.

"Реологические свойства крови и факторы риска инсульта у больных с цереброваскулярными заболеваниями".....73

Isayev A. I.

"Rheology of Particle Filled Polymers: Theory and Comparison with Experiment"

Исаев А. И.

"Реология дисперсно наполненных полимеров. Теория и сопоставление с экспериментом".....75

Ivanov A. V.

"The Scheme of Polymer Streamline in Forming Channels"

Иванов А. В.

"Схема течения полимеров в формующих каналах".....76

Ivannikova E. I., Zhilina T. S., Ivannikova T. V.

"Rheological Properties of Flour Confectionery"

Иванникова Е. И., Жилина Т. С., Иванникова Т. В.

"Реологические свойства мучных кондитерских изделий".....78

Ivannikova T. V., Koroban R. A.

"Structural and Rheological Properties of Proteine Molecules and their Ecological and Prophylactic Safeness"

Иванникова Т. В., Коробан Р. А.

"Структурные и реологические свойства белковых молекул, их эколого-профилактическая безопасность".....80

Izhik A. P., Petrova M. K., Abrosenkova V. F., Ur'ev N. B.

"Rheology of Aqueous Suspensions of Carbon Particles With Patchy Surface"

Ижик А. П., Петрова М. К., Абросенкова В. Ф., Урьев Н. Б.

"Реология водных суспензий на основе углерода с мозаичной поверхностью частиц".....82

Izmailova V. N., Yampolskaya G. P., Levachev S. M., Nuss P. V., Tulovskaya Z. D.,

Tarasevich B. N.

"Rheological Parameters of Protein Interfacial Layers in Mixture with Other Components"

Измайлова В. Н., Ямпольская Г. П., Левачев С. М., Нусс П. В., Туловская З. Д.,

Тарасевич Б. Н.

"Реологические параметры белковых межфазных слоев в смеси с другими компонентами".....83

Irzhak V.I., Varyukhin S.E., Kuzub L.I.

"A Model of the Physical Network in Polymer Dynamics"

Иржак В.И., Варюхин С.Е., Кузуб Л.И.

"Модель физической сетки в динамике полимеров".....85

Joseph S., Thomas S., Oommen Z.

"Melt Rheology and Extrudate Morphology of Polystyrene/ Polybutadiene Blends"

Джозеф С., Томас С., Ооммен З.

"Реология расплавов и морфология экструдатов полистирол-полибутадиеновых смесей".....86

Kandyrin L.B., Kuleznev V.N.

"Properties of Industrial Thermosetting Resins Blends"

Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н.

"Исследование свойств смесей промышленных термореактивных смол".....87

Karoli N.A., Rebrov A.P.

"Antithrombogenic Activity of a Wall of Vessels at the Patients Bronchical Asthma"

Кароли Н.А., Ребров А.П.

"Антитромбогенная активность стенки сосудов у больных бронхиальной астмой".....88

Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Aldakov D.A., Kazakov S.I.

"Some Features of Curing of the Modified Epoxyamine Compositions"

Кербер М.Л., Горбунова И.Ю., Алдаков Д.А., Казаков С.И.

"Особенности процессов отверждения модифицированных эпоксиаминовых композиций".....90

Koroban V.A., Ivannikova E.I., Bulanov E.V.

"Influence of Thickening Agents on Rheological Properties of Water Solutions"

Коробан В.А., Иванникова Е.И., Буланова Е.В.

"Влияние загустителей на реологические свойства водных растворов".....91

Kotomin S.V., Borodulina T.A., Feldstein M.M.

"Durability and Rheology of Viscoelastic Adhesives"

Котомин С.В., Бородулина Т.А., Фельдштейн М.М.

"Долговечность и реология вязкоупругих адгезивов".....94

Khokhov R.V., Illarionov I.N., Gromov A.N.

"An Influence of Non-Ionic Surfactants on Stability of the Foamed Compositions Based of Polyvinyl Alcohol"

Хохлов Р.В., Илларионов И.Н., Громов А.Н.

"Влияние неионогенных ПАВ на стабильность пенных композиций на основе поливинилового спирта".....95

Kozlowski M.

"Melt Rheology of LCP Polymer Blends"

Козловски М.

"Реология расплава ЖКЛ-смесей".....99

Krashennnikov A.I.

"Regulation of Polymer Composites Properties by Means of Directed Use of Rheological Phenomena"

Крашенинников А.И.

"Регулирование свойств полимерных композиционных материалов путем направленного использования реологических явлений".....101

Lavygin I.A.

"Analysis of Temperature - Viscosity Relationship and II-Transitions in Liquids"

Лавыгин И.А.

"Анализ температурно-вязкостных зависимостей II-переходов в жидкостях".....102

Laka M., Chernyavskaya S., Faitelson L., Jakobsons E.

"Rheological Behaviour of Hydro- and Alcolgels of Microcrystalline Cellulose"

Лака М., Чернявская С., Файтельсон Л., Якобсон Е.

"Реологическое поведение микрокристаллических целлюлозных гидро- и алкогелей".....104

Levchenko A.A., Abdullaev Kh.M., Kulichikhin V.G., Antipov E.M.

"Rheological Properties, Structure and Thermal Behaviour of One Representative of LC Copolyester"

Левченко А.А., Абдуллаев Х.М., Куличихин В.Г., Антипов Е.М.

"Реологические свойства, структура и термическое поведение одного из ЖК-сополиэфира".....105

229	Levchenko A.A., Razumovskaya I.V., Antipov E.M., Stamm M., Lemstra P.J.
	"Phase Composition of Liquid Crystalline Main-Chain With Complicated Chemical Structure"
	Левченко А.А., Разумовская И.В., Антипов Е.М., Штамм М., Лемстра П.Ж.
	"Фазовый состав ЖК полимеров со сложной химической структурой".....106
	Lichovetskaya Z., Gorbunova N., Ershova L., Kurbanova G., Postnikov A., Borgev A., Model C., Tsiba N.
	"Change of Rheological Properties of Blood and Level Hemolysis for Patients with Heart Diseases. Medical Plasmapheresis"
	Лиховецкая З.М., Горбунова Н.А., Ершова Л.И., Курбанова Г.Н., Постников А.А., Божьев А.А., Модел С.В., Цыба Н.Н.
	"Изменение реологических свойств крови и уровня гемолиза у больных сердечно-сосудистыми заболеваниями. Лечебный плазмаферез".....107
	Lyamets L.L., Firsov N.N.
	"The New Opportunities in the Soft Biological Tissue Biomechanics"
	Лямец Л.Л., Фирсов Н.Н.
	"Новые возможности в биомеханике мягких биологических тканей".....108
	Letuchy M., Miroshnikov Yu.
	"The Inter Phase Interactions in Ternary Immiscible Polymer Blends"
	Летучий М.А., Мирошников Ю.П.
	"Межфазные эффекты в расплавах тройных смесях несовместимых полимеров".....109
	Levin V.A., Zingerman K.M.
	"Stress Concentration near Interacting Cavities in Nonlinear Viscoelastic Solids under Finite Deformation"
	Левин В.А., Зингерман К.М.
	"Концентрация напряжений вблизи взаимодействующих пустот в нелинейных вязкоупругих твердых телах при малых деформациях".....111
	Luscheikin G.A.
	"Modelling of Elastic Properties of Glass Filled Polymers"
	Лушекин Г.А.
	"Моделирование упругих свойств стеклонеполненных полимеров".....113

Miroshnikov Yu.	
"A Droplets Coalescence in a Convergent Flow"	
Мирошников Ю.П.	
"Изучение коалесценции капель в конвергентном потоке".....115	
Makarova V., Avdeev N., Kotomin S., Kuleznev V	
"Compatibility and Viscous Properties of Blended Polycarbonate and Polymethylmetacrylate"	
Макарова В., Авдеев Н., Котомин С., Кулезнев В	
"Совместимость и вязкостные свойства смесей поликарбоната и полиметилметакрилата".....117	
Malkin A. Ya.	
"Some Inverse Problems in Polymer Rheology"	
Малкин А.Я.	
"Некоторые обратимые задачи в полимерной реологии".....118	
Malchevsky V.A.	
"Hydrodynamic and Conformation Characteristics of Nitrocellulose Macromolecules in Solution"	
Мальчевский В.А.	
"Гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул нитроцеллюлозы в растворе".....119	
Manzhai V.N., Krylova O.A., Altunina L.K.	
"Rheology of Gel-Forming Systems for Enhanced Oil Recovery"	
Манжай В.Н., Крылова О.А., Алтунина Л.К.	
"Реологические исследования гелеобразующих систем для повышения нефтеотдачи пластов".....121	
Mikesova J., Bouda V.	
"Rheological, Electrical and Electrorheological Properties of Carbon Black Filled Polyethylene Melts"	
Микешова Я., Боуда В.	
"Реологические, электрические и электрореологические свойства расплавов ПЭ, наполненных сажей".....123	

Mit'kovskaya N.P., Mansurov V.A., Katsuaki Yoshizaki, Vilanskaya S.V., Muharskaya Yu.A.,
 Laban F.N., Bel'skaya E.S., Dus D.D., Starostin A.V.

"Rheological Properties of Blood in Course of Experimental and Clinical Crioplasmoderese"

Мит'ковская Н.П., Мансуров В.А., Катсиаки Йошизаки, Виланская С.В., Мухарская Ю.А.,

Лабань Ф.Н., Бельская Е.С., Дусь Д.Д., Старостин А.В.

"Реологические свойства крови в процессе экспериментального и лечебного

криоплазмафереза".....124

Munstedt H., Gabriel C., Hepperle J.

"Influence of Long-Chain Branching on Rheological Properties of Polymer Melts"

Мюнштедт Х., Габриэль С., Эпперле Дж.

"Влияние длинноцепного разветвления на реологические свойства расплавов

полимеров".....127

Mezhikovskii S., Vasil'chenko E., Zapadinskii B.

"Features Rheological Behaviour of Liquid Oligomers Mixtures"

Межиковский С., Васильченко Е., Западинский Б.

"Реологическое поведение смесей жидких олигмеров с олигоимидами".....129

Mushina E., Podolsky Yu., Antipov E., Stamm M., Lemstra P.

"Unusual Behaviour of Some Polyolefines and Polydienes Prepared by Synthesis with Binuclear

Catalysts Immobilized on the Surface of Solid Carrier"

Мушина Е., Подольский Ю., Антипов Е., Штамм М., Лемстра П.

"Необычное поведение некоторых полиолефинов и полидиенов, полученных на биядерных
 каталитических системах, иммобилизованных на поверхности твердого носителя".....130

Nikitina N.

"Hemorheologic Curve and its Analysis the Patients with Angina Pectoris"

Никитина Н.

"Темореологическая кривая и ее анализ у больных стабильной стенокардией".....131

Ovchinnikov P.Ph.

"Mathematical Patterns of Vibrorheology"

Овчинников П.Ф.

"Математические модели в виброреологии".....133

Optov V.A., Sabsai O.Yu.

"Motion of the Cured Polymers Viscoelastic Powders in Channels Comparable with Particles Size"

Оптов В.А., Сабсай О.Ю.

"Движение вязко-упругих порошков сшитых полимеров в каналах, соизмеримых с размером
 частиц".....135

Osipchik V.S.

"Rheological Properties of the LHS-based Binders"

Осипчик В.С.

"Реологические свойства связующих на основе ЛХС".....136

Parfenov A.

"Clinical Haemorheology at Atherosclerosis"

Парфенов А.

"Клиническая гемореология при атеросклерозе".....137

Paven H.

"Rheological Equations and Selection Rules for Linear Viscoelastic Composite Systems"

Павен Х.

"Реологические уравнения и правила отбора для линейных вязкоупругих композитных
 систем".....138

Pogrebnyak V., Pisarenko A.

"Solutions of Polymers Under Wall-Adjacent Turbulent and Filtration Flows Conditions"

Погребняк Л., Писаренко А.

"Растворы полимеров в условиях пристеннотурбулентного и фильтрационного
 течений".....140

Polikarpov V.M., Vasnev V.A., Stamm M., Lemstra P.J., Antipov E.M.

"The Narrow Temperature Window for Processing of a Carborane-Containing Main-Chain
 Semiflexible Copolyesters"

Поликарпов В.М., Васнев В.А., Штамм М., Лемстра П., Антипов Е.М.

"Узкое температурное окно для переработки карборан-содержащих полужесткоцепных
 сополиэфиров".....143

Polikarpov V.M., Ushakov N.V., Belyaev Yu.A., Antipov E.M., Plate N.A.

"Effect of Backbone and Side Groups Structure of Some Polycarbosilanes on Their Temperature Behaviour, Phase Composition and Ability to be Oriented"

Поликарпов В.М., Ушаков Н.В., Беляев Ю.А., Антипов Е.М., Платэ Н.А.

"Влияние структуры основной и боковых цепей некоторых поликарбосиланов на их температурное поведение, фазовый состав и способность к ориентации".....144

Priss L.S.

"Theory of Birefringence of Polymer Networks with Steric Restrictions"

Присс Л.С.

"Теория двулучепреломления полимерных сеток со стерическими ограничениями".....145

Prut E.V.

"Structure and Properties of Thermoplastic Elastomers"

Прут Э.В.

"Структура и свойства термопластичных эластомеров".....146

Rakhimbekova G.

"Infringement of System Hemostasis at the Patients with Iron Deficiency Anemia in City Astana and Area"

Рахимбекова Г.А.

"Нарушение системы гемостаза у больных железодефицитной анемией в г.Астана и области (Казахстан)".....147

Ratushny A.S., Ivannikova T.V., Cheberyak R.N.

"Investigation of Rheological Properties of Cookery Products"

Ратушный А.С., Иванникова Т.В., Чеберяк Р.Н.

"Исследование реологических свойств кулинарной продукции".....148

Rebrov A.V., Dubinski V.A., Antipov E.M., Stamm M.

"Oriented Compositions Based on Simplest Polyolefins Obtained by Polymerization *in situ* with a New Catalyst System"

Ребров А.В., Дубинский В.А., Антипов Е.М., Штамм М.

"Ориентированные композиции, основанные на простейших полиолефинах, полученные полимеризацией "in situ" на новой каталитической системе".....150

Rebrov A.V., Gordeyev S.A., Nekrasov Y.P., Volova T.G., Antipov E.M.

"Non-traditional Approach to Form a High-oriented State of Biodegradable Poly (β -hydroxybutyrate) and its "Hard-elastic" Properties"

Ребров А.В., Гордеев С.А., Некрасов Ю.П., Волова Т.Г., Антипов Е.М.

"Нетрадиционный подход к формированию высокоориентированного состояния биodeградируемого поли (β -гидроксibuтирата) и его характерные высокоупругие свойства".....151

Rodionova N.S., Polyansky K.K.

"Some Rheological Features of Milk-pectic Systems"

Родионова Н.С., Полянский К.К.

"Реологические особенности молочно-пектиновых систем".....152

Roitman E.V., Dementieva I.I., Pechennikov V.M., Verhovets Yu., Sklyarenko V., Malisheva O.

"Xanthan-based Solutions as Model Systems for Clinical Blood Viscometry"

Ройтман Е.В., Дементьева И.И., Верховец Ю., Печенников В.М., Скляренко В.И., Малышева О.

"Контрольные материалы на основе ксантана для клинической вискозиметрии крови".....154

Ryazantseva N.V., Novitskii V.V., Semin I.R., Antonenko N.M.

"Features of Rheological Properties of Erythrocytes at the Schizophrenic Process"

Рязанцева Н.В., Новицкий В.В., Семин И.Р., Антоненко Н.М.

"Особенности реологических свойств эритроцитов при шизофреническом процессе".....155

Samsonova N.A., Plyusch M.G., Klimovich L.G., Grosheva T.V., Nikitina T.G.

"Rheological Status of Patients with Complex Pathobiology of the Heart Valves and Coronary Arteries Before and After Operation"

Самсонова Н.Н., Плющ М.Г., Климович Л.Г., Грошева Т.В., Никитина Т.Г.

"Реологический статус у больных с сочетанной патологией клапанов сердца и коронарных артерий до и после оперативного лечения".....156

Sanevich G.A., Belousov S.I., Godovsky Yu.K.

"Rheological Properties of Polydiethylsiloxane in Mesophase State"

Саневич Г.А., Белоусов С.И., Годовский Ю.К.

"Реологические свойства полидиэтилсилоксана в мезофазном состоянии".....158

Savarmand S., Golkar-Narenji M.R., Saedi K.

"Rheology of Glase Suspensions"

Саварманд С., Голкар-Наренджи М.Р., Саеди К.

"Реология суспензий глазури" 159

Savarmand S., Azizmohammadi S., Bahrami A., Golkar-Narenji M.R.,

"A Method for Calculation of Final Film Thickness in Free Coating of Viscoelastic Fluids Onto a Vertical Surface"

Саварманд С., Азизмохаммади С., Бахрами А., Голкар-Наренджи М.Р.

"Метод расчета конечной толщины пленки при свободном нанесении вязкоупругих жидкостей на вертикальной поверхности" 160

Semakov A.V., Kulichikhin V.G.

"A Model of Rheological Self-organizing Polymer Structure"

Семаков А.В., Куличихин В.Г.

"Модель полимерной реологической самоорганизующейся структуры" 161

Shatalova A.M., Avdeev N.N., Borodina O.E., Golova L.K., Kuleznev V.N.

"Phase States and Rheological Behaviour of Solutions of Cellulose/LC-Polymer Blends"

Шаталова А.М., Авдеев Н.Н., Бородин О.Е., Голова Л.К., Кулезнев В.Н.

"Фазовые состояния и реологическое поведение растворов смесей целлюлозы с ЖК-полимером" 163

Slavnov E. V.

"Orientational Effects and Dynamic Properties of Hydroextrudates"

Славнов Е.В.

"Ориентационные эффекты и динамические свойства гидроэкструдата" 164

Shipovskaya A. V., Timofeyeva G.N.

"Hydrodynamic Properties of Modified Cellulose Acetate"

Шиповская А.В., Тимофеева Г.Н.

"Гидродинамические свойства модифицированного ацетата целлюлозы" 166

Sokolovich A., Ryazantseva N., Novitskii V., Chesnokova Yu.

"Functional Status of Systems Hemostasis and Fibrinolysis of Blood at Critical Ischemia Lower Extermities"

Соколович А.Г., Рязанцева Н.В., Новицкий В.В., Чеснокова Ю.А.

"Функциональное состояние систем гемостаза и фибринолиза крови при критической ишемии нижних конечностей" 167

Solov'yev M.E., Raukhvarger A.V., Goptsev A.V., Kapustin A.A.

"Thermodynamic Model of Viscoelasticity"

Соловьев М.Е., Раухваргер А.В., Гопцев А.В., Капустин А.А.

"Термодинамическая модель вязкоупругости" 168

Sorokoletov S., Alyab'eva G., Alimirzaeva N.

"Influence of Course Reseption Allicor on Microcirculation of the Patients with Angina Pectoris and with Accompanying Diabets Mellitus"

Сороколетов С.М., Алябьева Ж.Ю., Алимйрзаева Н.М.

"Влияние курсового приема Алликора на микроциркуляцию больных ИБС с сопутствующим сахарным диабетом" 169

Sorokoletov S., Panov V., Djanashya P.

"The Rheological Properties of Blood at Diabets Mellitus and Correction them by Application Evion, Ralofect and Plasma Exchange"

Сороколетов С.М., Панов В.Г., Джанашия П.Х.

"Реологические свойства крови при сахарном диабете и коррекция их путем применения Эвиона, Ралофекта и Плазмафереза" 172

Stolin A.M., Savchenko V.I., Stelmakh L.S., Fomina O.N., Zhinenko Zh.A.

"Structural-Inhomogeneous Flow Regimes and Rheological Effects at Spreading of Olygomer and Polymer Materials"

Столин А.М., Савченко В.И., Стельмах Л.С., Фомина О.Н., Зиненко Ж.А.

"Структурно-неоднородные режимы течения и реологические эффекты при растекании олигомерных и полимерных материалов" 175

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

"Non-Steady Viscometry of Visco-Plastic and Pseudoplastic Media with Discrete Step Rotational Viscometer"

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

"Исследование возможностей нестационарной вискозиметрии вязко- и псевдопластичных сред с помощью шагового ротационного вискозиметра".....176

Taran E. Yu., Pridatchenko Yu. V., Gryaznova V.A.

"Magnetorheology of Suspensions in Liquids With Moment Stresses"

Таран Е.Ю., Придатченко Ю.В., Грязнова В.А.

"Магнитореология суспензий в жидкостях с моментными напряжениями".....177

Teplakov A., Kruchinskii N., Prichepova E., Chegerova T., Teplakova D.

"Secretion of Molecules of Cellular Adhesion and Cytokines in Regulation of Intercellular Interactions at Coagulation of Blood and Rheological Stress for Patients with Atherosclerosis"

Тепляков А.И., Кручинский Н.Г., Прищепова Е.В., Чегерова Т.И., Теплякова Д.В.

"Секреция молекул клеточной адгезии и цитокинов в регуляции межклеточных взаимодействий при свертывании крови и реологическом стрессе у пациентов с атеросклерозом".....178

Teplakov A.I., Kruchinskii N.G., Teplakova D.V., Chegerova T.I., Kovalenko S.D.,

Прокопович А.С., Хохлова В.Л., Ковалева Л.Н., Остапенко В.А.

"Профессиональное и экологическое низкоуровневое радиационное воздействие: сравнительный анализ влияния на реологические свойства крови и структурно-функциональные параметры эритроцитов у пациентов с атеросклерозом".....179

Tereshin A.K., Isayeva E.V., Kulichikhin V.G.

"Anisotropic Rheological Properties and Morphology of Heterophase Mixtures of Polymer Solutions"

Терешин А.К., Исаева Е.В., Куличихин В.Г.

"Анизотропные реологические свойства и морфология гетерофазных смесей растворов полимеров".....181

Tovbin Yu.K.

"Possibilities of the Kinetic Theory of Condensed Phases in Solving of the Micromechanics Problems"

Товбин Ю.К.

"Возможности кинетической теории конденсированных фаз в решении проблем микромеханики".....182

Tovbin Yu.K., Komarov V.N., Zhidkova L.K.

"Theoretical Investigations of Molecular Flows in Narrow Pores"

Товбин Ю.К., Комаров В.Н., Жидкова Л.К.

"Теоретические исследования молекулярных течений в узких порах".....183

Tsebrenko M.V., Rezanova N.M., Tsebrenko I.A.

"Some Rheological Features of Three-Component Polymer Blends Melts"

Цебренко М.В., Резанова Н.М., Цебренко И.А.

"Особенности реологических свойств расплавов трехкомпонентных смесей полимеров".....184

Troitskaya E. Ya., Puchkova V.F., Ivannikova T.V.

"Rheological Properties in Estimation of New Culinary Products Made of Rye Flour"

Троицкая Е.Я., Пучкова В.Ф., Иванникова Т.В.

"Реологические показатели в оценке качества новых кулинарных изделий из ржаной муки".....186

Tsamalashvili L.A., Plotnikova E.P., Kerber M.L.

"Rheological and Morphological Features of Polymer Blends Flow"

Цамалашвили Л.А., Плотникова Е.П., Кербер М.Л.

"Реологические и морфологические особенности течения смесей полимеров".....187

Turusov R.A.

"Anastomosis Problem and Feature of Mechanical Behaviour Materials of Intestin Wall of Human"

Турусов Р.А.

"Проблема анастомоза и особенности механического поведения материала стенки кишки человека".....189

Uriev N.B.

"Physical-Chemical Dynamics of the Structurizing of Disperse Systems"

Урьев Н.Б.

"Физико-химическая динамика структурирования дисперсных систем".....190

Uriev N.B., Tkachev A.Yu., Cheremisov A.V.

"Computer Simulation of Structure of the Formation and Flow of Concentrated Suspensions"

Урьев Н.Б., Ткачев А.Ю., Черемисов А.В.

"Компьютерная оценка процесса формирования структур и течения концентрированных суспензий".....191

Voron'ko N.A., Derkach S.R., Izmailova V.N.

"Rheological Properties of Gelatine-based Gels"

Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Измайлова В.Н.

"Реологические свойства гелей на основе желатины".....193

Vol'fson S.I., Khakimullin Yu.N.

"Influence of Fillers on Viscoelastic Properties of Oligomer and Polymer Systems"

Вольфсон С.И., Хакимуллин Ю.Н.

"Влияние наполнителей на вязкоупругие свойства олигомерных и полимерных систем".....194

Vol'kov V.S.

"Molecular Origins of Nonlinear Viscoelasticity"

Волков В.С.

"Молекулярная природа нелинейной вязкоупругости".....195

Varyukhin S.E., Kuzub L.I., Irzhak V.I.

"Macromolecular Dynamics: Entanglement Network or Physical Bonds Network?"

Варюхин С.Е., Кузуб Л.И., Иржак В.И.

"Динамика макромолекул: сетка зацеплений или сетка физических связей?".....196

Vasil'eva S.N., Bablyuk E.B., Evlampieva L.A., Stolyarov V.P., Nazarov V.G.

"Rheological and Deformation Properties of Bulk and Surface Modified Elastomers"

Васильева С.Н., Баблюк Е.Б., Евлампиева Л.А., Столяров В.П., Назаров В.Г.

"Реологические и деформационные свойства объемно и поверхностно модифицированных эластомеров".....197

Walicki E., Walicka A.

"Squeeze Flows of Viscoplastic fluid"

Валицки Е., Валицка А.

"Течение при сжатии вязкопластической жидкости".....201

Walicki E., Walicka A.

"Convergent Flows of Generalized Second Grade Fluids of a Power-Law Type"

Валицки Е., Валицка А.

"Сходящиеся течения обобщенных жидкостей второго рода степенного типа".....203

Zatchinyaev G.M., Kondratov A.P.

"Investigation of Creepage and Stress Relaxation of Trifluorochloroethylene Copolymers under the Influence of Physically Active Liquids and Vapors"

Зачиняев Г.М., Кондратов А.П.

"Исследование ползучести и релаксации напряжения в сополимерах трифторхлорэтилена под действием физически активных жидких и парообразных сред".....205

Zolotarev V.A.

"Generalized Temperature- Penetration Dependencies of Bitumens"

Золотарев В.А.

"Обобщенные температурно-пенетрационные зависимости битумов".....207

Zoolshoev Z., Strelnina I., Nudga L.

"Dynamics of Polyelectrolyte Solutions of Propylchitosan in Elongation and Shear Flows"

Зоолшоев З., Стрелина И., Нудга Л.

"Динамика полиэлектролитных растворов пропилхитозана при продольном и сдвиговом течении".....208

Trufakina L.M.

“Rheology of Gels Based on Aqueous Solutions of Polymers”

Труфакина Л.М.

“Реология гелей водорастворимых полимеров”209

Trufakina L.M., Bogoslovsky A.V., Altunina L.K., Alexeev V.N.

“Dynamics of Mechanical Resistance in the System ‘Polyacrylamide-Formaldehyde-Water’”

Труфакина Л.М., Богословский А.В., Алтунина Л.К., Алексеев В.Н.

“Динамика механической устойчивости системы полиакриламид-формальдегид-вода”210

Kostereva T.A., Artemyeva V.N., Kudryavtsev V.V., Kukarina N.V., Panov Yu.N., Samarin V.P.,
Yudin V.E.

“Rheology of H-Complexes on the Basis of Tetracarboxylic Acids Esters Used for Preparation of
Foamed Polyorganoplastics”

Костерева Т.А., Артемьева В.Н., Кудрявцев В.В., Кукаркина Н.В., Панов Ю.Н., Самарин В.П.,
Юдин В.Е.

“Исследование реологии расплавов Н-комплексов на основе кислых эфиров тетракарбоновых
кислот, используемых для получения пенооганопластов”211

Litmanovich E.A., Orleneva A.P., Korolev B.A., Kasaikin V.A.

“Crossover in Aqueous-Salt Solutions of Poly (diallyl-ammonium) chloride”

Литманович Е.А., Орленева А.П., Королев Б.А., Касаикин В.А.

“Кроссовер в водно-солевых растворах полидиаллилдиметиламмоний хлорида”212

Litmanovich E.A., Syaduk G.V., Kasaikin V.A.

“Rheology of Semi-Diluted Solutions of Complexes Polyelectrolyte-Surfactant”

Литманович Е.А., Сядук Г.В., Касаикин В.А.

“Реология полуразбавленных растворов комплексов полиэлектролит ПАВ”213