

Реологическое общество им. Г. В. Виноградова

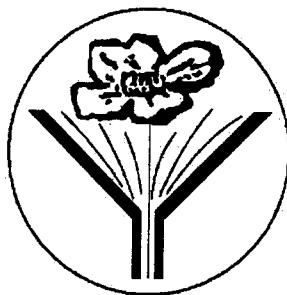
Российская академия наук

Институт нефтехимического синтеза

им. А. В. Топчиева

21 СИМПОЗИУМ ПО РЕОЛОГИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



24 - 29 июня, 2002
г. Осташков

В сборнике помещены тезисы докладов 21 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 формированием полимерных материалов, композитов и т.д.

Ответственный редактор
член-корреспондент РАН, профессор В.Г. Куличихин

Редактор-составитель
Кандидат технических наук Л.И. Иванова

© Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии наук

STATE AND DEVELOPMENT OF POLYMER SCIENCE IN RUSSIA

Nicolai Plate^{*} and Valery Kulichikhin

Russian Academy of Sciences

OUTLINE

I. Main levels of Polymer Science in Russia

- I.1. Problems
- I.2. Role of internal and external grants and collaboration agreements

II. Polymer Science in Academy.

- II.1. Brief history
- II.2. Structure and geography

III. Polymer Science in Universities and Federal Scientific Centers

- III.1. Specifics of education on polymer science in Russia
- III.2. Interrelationship of Academy and Universities

IV. Some examples of outstanding works in polymer physics, chemistry, and rheology

V. Conclusion: perspectives and trends

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Алтухов Ю.А., Гусев А.С., Пышнограй Г.В.

Исходя из микроструктурных представлений о динамике полимерной цепи получено реологическое определяющее соотношение растворов и расплавов линейных полимеров. При этом были учтены: внутренняя вязкость, релаксационный характер взаимодействия макромолекулы со своим окружением, наведенная сдвиговым потоком анизотропия подвижности частиц макромолекулы. При выводе реологического определяющего соотношения были сделаны следующие предположения: одномолекулярное приближение к описанию динамики полимерной системы, модель гауссовых субцепей, локально-равновесное распределение для скоростей и др. Полученная реологическая модель представляет собой систему релаксационных уравнений для двух наборов внутренних термодинамических переменных, которые описываются тензорами второго ранга. Для решения этой системы необходима оценка восьми параметров: начальной сдвиговой вязкости, максимального времени релаксации, меры усиления внутренней вязкости, параметра последействия окружения, и четырех параметров наведенной анизотропии. В настоящей работе рассматриваются динамические характеристики смесей двух полимерных расплавов различного молекулярного веса. Были рассчитаны составляющие комплексного модуля сдвига: модуль упругости и модуль потерь и проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными для смесей двух образцов полистирола в различных соотношениях и отмечено удовлетворительное соответствие теории и эксперимента.

Далее в работе рассматривается простая реологическая модель, полученная как нулевое приближение исходной модели по имеющимся малым параметрам. На основе этой модели были изучены более сложные, чем реализуемые в вискозиметрах, течения растворов и расплавов линейных полимеров. А именно: течения в каналах с внезапными сужениями и расширениями, вид свободной поверхности при течении в цилиндрическом сосуде с вращающимся дном, вторичные течения в цилиндрическом сосуде с вращающимся верхом, разбухание струи при выходе из экструдера. Все эти расчеты демонстрируют качественное и количественное соответствие полученной реологической модели нулевого приближения экспериментальным данным и расчетам выполненным на основе других моделей.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ПРОЦЕСС ПРОПИТКИ ЕГО ВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ ПОЛИМЕРОВ

Антонов С.В.*, Котомин С.В.*[,] Кербер М.Л.**

* Институт нефтехимического синтеза РАН им А.В. Топчиева

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

Использование расплавов термопластов в качестве матриц для композиционных материалов обладает рядом несомненных эксплуатационных и технологических преимуществ. К ним можно отнести высокую прочность изделий при ударном нагружении, отсутствие необходимости в длительном отверждении и удалении растворителя (по сравнению с реактопластами и растворами термопластов соответственно) и т. д. Основная проблема, которая при этом возникает, связана с высокой вязкостью расплавов термопластов.

В литературе имеются указания на успешное использование добавок ЖК-полимеров с целью снижения вязкости термопластичного расплава. При этом в многих случаях наблюдалось улучшение механических характеристик (модуля Юнга и прочности при растяжении) изделий.

В настоящей работе исследовался процесс пропитки модельных волокнистых наполнителей расплавами ароматического полисульфона (ПСФ), ЖК-сополиэфира полизилентерефталата и *n*-оксибензойной кислоты и их смесями при различных температурах, давлениях и плотностях упаковки волокна. Ориентация волокон модельного наполнителя по отношению к направлению течения расплава была параллельной, перпендикулярной и хаотической (войлок).

С точки зрения практического применения важным представляется изучение возможности расчета скорости протекания процесса в зависимости от его параметров.

Приведены зависимости глубины пропитки модельных систем от времени для чистых ПСФ, ЖК-сополиэфира и их смесей в различных условиях (температура, давление, вязкость матричного полимера, капиллярно-пористая структура наполнителя). Анализ этих данных и их сопоставление с кривыми течения исходных систем позволяют сделать выводы о возможности предсказания скорости процесса и управления им, а также -о факторах, которые необходимо принять при этом во внимание.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКОЛЛОИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Антонов С. В., Плотникова Е. П., Забугина М. П., Бородулина Т. А.,
Куличихин В. Г., Parandoosh S.

Разработана серия композиций на основе гидрофобных термоэластопластов и каучуков, наполненных гидрофильными дисперсными фазами для применения в качестве биомедицинских адгезивов.

В случае сшиваемых полимеров (полизопрен, полибутиадиен, бутилкаучук и др.) реологическое описание системы заключалась в измерении вязкости компонентов и системы на разных стадиях смешения, реокинетической оценке индукционного периода отверждения и измерении упругого восстановления готовых адгезивов методом течения сжатия. Приведены примеры использования комплекса указанных выше методов для конкретных композиций.

В случае термоэластопластичных матриц, например триблоксополимера стирол – изопрен – стирол затвердевание композиции при охлаждении происходит в результате сегрегации стирольных блоков. Для таких систем реокинетические измерения теряют смысл.

Что же касается гидрофильных компонентов (обычно это смесь водорастворимых и водонабухающих полисахаридов), то их роль в этом случае становится более существенной, особенно в формировании предела текучести, который необходим при эксплуатации адгезива в условия периодического сжатия.

Сопоставление свойств композиций, измеренных при 150 и 20 °C позволяет предсказать некоторые эксплуатационные свойства изделий на основе гидроколлоидов, например, медицинских пластырей.

ЛОКАЛЬНАЯ ФОРМА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ИХ КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА В СОБСТВЕННОЙ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

А.Э. Аринштейн

ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия.

E-mail: arinst@polymer.cphp.ras.ru

Многие физические свойства полимерных систем определяются конформационными свойствами макромолекул, т.е. набором их возможных конформаций и их конформационной подвижностью. Усреднение по всем возможным конформациям пробной макромолекулы либо по ансамблю однотипных цепей, либо по времени, за которое макромолекула успевает многоократно перебрать все возможные конформации, показывает, что макромолекула представляет собой сферически изотропный гауссов клубок, характерный размер которого пропорционален квадратному корню длины цепи (степени полимеризации).

Однако если рассматривать мгновенную конформацию одной пробной цепи, ее форма будет существенно отличаться от сферической. Следовательно, полимерная система в каждый момент времени представляет собой статистический ансамбль анизотропных элементов. Если на такую систему не действуют внутренние и/или внешние ориентирующие факторы, то все ориентации анизотропных элементов системы будут равновероятными, и усреднение по ансамблю приведет к тому, что в целом система будет изотропна. Именно такая ситуация имеет место в разбавленных и полуразбавленных растворах и неструктурированных расплавах полимеров. Однако если к полимерным растворам приложена внешняя ориентирующая сила (например, при течении) или в полимерной матрице образуются надмолекулярные структуры, ситуация может принципиально измениться: распределение по ориентациям полимерных цепей становится неравномерным, в системе появляется не только локальная, но и глобальная анизотропия, и макроскопические свойства такой системы заметно меняются.

Для количественного описания этого эффекта построена функция распределения полимерной цепочки в локальной системе координат, связанной с характерными точками макромолекулы. Рассчитаны 1-ый и 2-ой моменты этого распределения, позволяющие оценить степень анизотропии полимерного клубка в собственной системе координат. Задача решена как в двумерном, так и в трехмерном пространствах. Оказалось, что полимерный клубок представляет собой анизотропный эллипсоид с отношение квадратов большей и меньшей осей равным 5.

Эти результаты хорошо коррелируют с результатами численного моделирования, приводимыми в литературе.

Fibers from Bacterial Biodegradable Polyesters. Processing, Structure and Properties

Evgueni M. Antipov,

Alexandr V. Rebrov, Vadim A. Dubinsky, Sergei A. Gordeev, Yurii P. Nekrasov,
Manfred Stamm*

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences,
Leninsky prospect 29, 117912 Moscow, Russia, e-mail: antipov@ips.ac.ru

* Institut für Polymerforschung Dresden e. V., Hohe str. 6, D-01069 Dresden,
Germany, e-mail: stamm@ipfdd.de

Biodegradable polyhydroxyalkanoates, an intriguing class of bacterial copolymers, reveal numerous advantages being compared with the "usual" thermoplastics. One of them is the well-known poly(β -hydroxybutyrate) (PHB), the remarkable polymer with many potential applications also interesting from the viewpoint of basic research. However, this is still relatively expensive material. Its another disadvantage is related with relatively "poor" mechanical properties of resulting materials produced by injection molding and extrusion.

Since the recent indication that PHB may soon become available at a relatively low price in large-scale quantities there is the only problem still remains, which should be solved, the way of successful processing. Meanwhile, up to the present there have only been a limited number of studies related to the effects of processing conditions on the development of the structure and mechanical characteristics. In particular, as far as we know, there is the only successful attempt to produce PHB in the way commonly used in the fiber processing technology. This is the high-speed spinning. Probably, another successful approach is the gel-spinning proposed for the first time in our group.

We use this approach to produce PHB fibers, where all the advantages of the polymer oriented state might be realized, and it seems are successful. Because, as it turned out, from a technological point of view the fibers prepared look very promising, it is therefore important to examine its structure, phase composition and mechanical behaviour in order to control the properties of the resulting material. Here we report these data.

In particular, the structure and mechanical properties of the fibers of PHB processed by gel-spinning were studied by X-ray analysis and mechanical tests at the ambient temperature. It is found that the as-spun fibers of regular homopolymer reveal the well-pronounced hard-elasticity: in contrast to the high crystallinity of the polymer in the oriented state it exhibits the reversible reproduction of sample dimensions on "loading-unloading" cycles and an elastic behaviour up to 65 % and higher deformation. It was observed that elastic drawing leads to the formation of the columnar mesophase in addition to the orthorhombic crystalline and amorphous phases of the initial material. The phenomenon also has a reversible character.

The financial support from Russian Foundation for Basic Research (grant No 01-03-33094), and INTAS foundation (grant 00-0525) as well as "Metabolix Ltd." (USA) is gratefully acknowledged.

НООТРОПНЫЙ ПРЕПАРАТ СЕМАКС, КАК АНТИТРОМБОТИЧЕСКОЕ СРЕДСТВО

Ашмарин И.П., Кубатиев А.А., Черкасова К.А., Ляпина Л.А., Романова Е.П.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Российская
Медицинская Академия Последипломного Образования, Москва, Россия

Цель - исследовать влияние ноотропного препарата Семакс на плазменный и сосудисто-тромбоцитарный гемостаз крыс.

Крысам (массой 200-250 г.) интраназально вводили в течение 7 дней по 1 мг/кг Семакса. Препарат синтезирован в лаборатории регуляторных пептидов института Молекулярной генетики РАН. Кровь отбирали из яремной вены (v. jugularis) в пластиковую пробирку, содержащую антикоагулянт- 3,8% раствор цитрата натрия на 3-ий, 5-ый и 7-ой день, а так же через 3 и 6 дней после отмены препарата.

Показано, что Семакс увеличивал антикоагулянтные свойства плазмы крови, определяемые по тесту АЧТВ, повышал содержание антитромбина III, но не влиял на уровень протеина C в плазме крови по сравнению с контрольными животными. Введение препарата вызывало увеличение фибринолитической активности плазмы крови, влияя на различные показатели этой системы. При действии Семакса снижались концентрация антиплазминов и активность фактора XIII в плазме крови животных. Концентрация фибриногена оставалась неизменной на всех сроках наблюдения. Следует подчеркнуть, что эффект действия пептида был выявлен уже на 3-ий день введения и сохранялся в течение 3 дней, после отмены препарата. Через неделю, после отмены Семакса, исследуемые показатели не отличались от таковых у контрольных животных.

При введение Семакса на всех сроках наблюдения не изменялась АДФ-стимулируемая (15 и 30 Мкм) максимальная амплитуда агрегации тромбоцитов-(Bmax), но на 5-й и 7 -ой дни введения на 40% -50% достоверно снижалась скорость достижения максимальной амплитуды агрегации тромбоцитов-(V). Иная картина наблюдалась при использовании в качестве индуктора агрегации тромбоцитов коллагена (4мкг/мл).. Через 5 и 7 дней после введения препарата достоверно уменьшалась Bmax на 25 % и V на 33% и 53%,соответственно в сравнении с показателями у контрольных животных. При 7-ми кратном введении Семакса ристомицин-стимулированная (1,5мг/мл) V агрегации тромбоцитов снижалась на 50,5%, а Bmax не отличалась от таковой у контрольных животных. Тромбин-индцированная (0,5ед/мл) агрегации не влияла на величину максимальной агрегации тромбоцитов в динамике введения Семакса, но при 5-тикратном и 7-микратном введении препарата, скорость достижения максимальной амплитуды агрегации уменьшалась на 47% в сравнении с контролем. Через 3 и 7 дней после отмены препарата, исследуемые показатели агрегации тромбоцитов не отличались от таковых в контроле. Следует отметить, что уровень спонтанной агрегации тромбоцитов у крыс, получавших Семакс, не отличался от такового у контрольных животных.

При экспериментальном тромбообразовании по методу Wessler установлено, что после введения крысам Семакса в течение 5 дней вес тромбов составлял 35%, от контрольного уровня.

Таким образом, проявление сочетанных антикоагулянтных, фибринолитических и антитромбоцитарных свойств исследованного в работе ноотропного препарата Семакс, обеспечивает в итоге его антитромботические и тромболитические эффекты.

Effect of polymeric additives on dynamics of bubbles and breakup of liquid films and jets

A.V.Bazilevsky, V.M.Entov, A.N.Rozhkov

Institute for Problems in Mechanics of Russian Academy of Sciences
101-1, Prospect Vernadskogo, Moscow 119526
E-mail rozhkov@ipmnet.ru

Small polymeric additives can significantly modify a number of high-speed hydrodynamic processes. Typically, the course of a hydrodynamic process is controlled by competition of inertial, viscous and capillary forces. High molecular polymeric additives can introduce additional elastic stresses in the liquid, which, in their turn, can influence the process. The effect of polymeric additives is the most significant at the stages of the flow where liquid elements are subjected to rapid strong extension. In particular, this takes place during disintegration of free liquid films, when individual droplets tend to detach from main liquid volume. In a Newtonian viscous fluid the liquid bridge between droplet and main volume disintegrates fast and droplet detaches. In polymeric fluid elastic stress develops in the bridge due to local high extension of liquid. Elastic stress prevents fast disintegration of the bridge and assists in its transformation into a long-living thinning filament. Sometimes the axial stress in the filament can even retract the forming droplets back into the main volume. Therefore the splashing is suppressed, or disintegration of polymeric liquid film happens not so intensively as in the case of pure solvent. The same features are observed during the disintegration of free jets. Each attempt of the polymeric jet to break up into the droplets is suppressed by arising axial elastic stress in the thin parts of the jet. This leads to formation of long-living liquid filaments in thin parts of the jet. In the case of a pulse liquid jets of finite length the polymer-induced retardation of disintegration can allow the long jet to retract back into a single drop due to elastic and capillary forces, whereas the jet of a Newtonian fluid of the same length disintegrates into the separate droplets. All mentioned above is valid until elastic stresses counteract to relatively small capillary forces. However in dynamic processes where more mighty forces dominate, the level of elasticity may prove to be insufficient for effective competition. This situation was observed during the collapse of small vapor bubble in polymeric fluid. Even relatively high concentrations of polymers do not affect the cavitation process, because very large ambient pressure ~100 kPa dominates in this case. The influence of molecular parameters of polymers on considered phenomena is also discussed.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СУСПЕНЗИЙ ОКИСЛЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА
В ВАЗЕЛИНОВОМ МАСЛЕ

Бару Р.Л., Соболев А.А., Урьев Н.Б.

Институт физической химии Российской академии наук
117915, Москва, Ленинский проспект, 31

Проведены исследования влияния сдвиговой деформации, вибрационного поля и их совместного воздействия на структурообразование и деструктурирование супензий окисленного (19,7%O₂) технического углерода (7-13%) в вазелиновом масле (неполярный диэлектрик), при этом в качестве критериев оценки этого влияния использовали как реологические параметры, так и электрическое сопротивление дисперсных систем. Методология исследований основана на разработанной установке, позволяющей осуществлять одновременно сдвиговую деформацию и вибрацию в ячейке цилиндр-цилиндр и проводить электрические измерения в режиме низковольтного сигнала (2 В) переменного тока частотой 10²-10⁴ Гц.

Установлено, что снижение вязкости супензий с ростом скорости деформации сопровождается увеличением их электрического сопротивления. В большинстве испытаний увеличение электрического сопротивления в процентном отношении заметно выше, чем снижение вязкости супензий. Согласно проведенной оценке электропроводность исследованных супензий реализуется через мостики структуры с лиофобными контактами частиц (агрегатов) твердой фазы. С учетом этого электросопротивление может рассматриваться как независимый (по сравнению с реологическими параметрами) эффективный критерий оценки степени и характера структурирования дисперсий на основе диэлектрической среды и химически инертной твердой фазы. В супензиях с концентрацией технического углерода выше 9% при определенных скоростях деформации выявлены области дилатансии, в которых наблюдается одновременно увеличение вязкости и снижение электросопротивления. Эти явления обоснованы с позиции представлений о вторичном структурообразовании пептизированных агрегатов первичной структуры. За пределами области дилатансии с ростом скорости деформации наблюдается снижение вязкости супензий вплоть до ее величины, достаточно близкой к величине вязкости вазелинового масла.

Наличие корреляции между вязкостью и электросопротивлением исследованных супензий позволило оценить влияние вибрации на их деструктурирование без одновременного воздействия сдвиговой деформации. Показано, что электросопротивление супензий увеличивается с ростом амплитуды (уменьшением частоты) вибрации, достигая максимума, а при дальнейшем ее увеличении резко снижается, что также может быть интерпритировано как следствие вторичного структурообразования.

Деструктурирующее действие вибрации при одновременном наложении сдвиговой деформации в наибольшей степени проявляется при относительно небольших скоростях деформации. С ростом скорости деформации это действие вибрации уменьшается вплоть до полного его нивелирования, что фиксируется значениями вязкости и электросопротивления и может быть обосновано ориентационными эффектами (ориентацией агрегатов разрушенной вибрацией структуры в плоскости сдвиговой деформации, параллельной плоскости электрического измерительного сигнала переменного тока).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32282) и программы "Ведущие школы России" (грант № 00-15-97327)

РЕЗОНАНСЫ В ЯЧЕЙКЕ ВИБРАЦИОННОГО ВИСКОЗИМЕТРА ПРИ
ПРЕВРАЩЕНИИ РАСТВОРА В ТВЕРДООБРАЗНОЕ ТЕЛО

А.В. Богословский, Л.Г. Глазов, Л.А. Стрелец
Институт химии нефти СО РАН, Томск
E-mail: bav@ipc.tsc.ru

Динамика формирования сетчатых структур представляет интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Вибрационная вискозиметрия (ВВ) представляет собой весьма удобный метод контроля таких процессов. При этом предполагается, что измерение происходит в условиях полного затухания генерируемой механической волны. Такая ситуация реализуется, например, при измерениях в большом реакционном сосуде – ванне.

Применение ВВ в лабораторных условиях сопровождается осложнением, связанным с конечными размерами измерительного сосуда. Начальное условие $\delta \ll l$ изменяется во время формирования геля. Пробное тело будет источником первичной, а стенка ячейки – отраженной волны, при сложении которых возможен резонанс. Картина волнового поля в этом случае является результатом интерференции. При центральной симметрии измерительного узла решение волнового уравнения в цилиндрической системе координат (r, θ, z) выражается через функции Бесселя.

Действующее на вискозиметр механическое сопротивление при этом будет

$$\frac{Z}{S\rho\omega} = -i\beta^{-1} \cdot \frac{J_1(\beta \cdot r_0)Y_0(\beta \cdot R_0) - J_0(\beta \cdot R_0)Y_1(\beta \cdot r_0)}{J_0(\beta \cdot r_0)Y_0(\beta \cdot R_0) - J_1(\beta \cdot R_0)Y_1(\beta \cdot r_0)}, \text{ где}$$

$$dJ_0(z)/dz = -J_1(z), dY_0(z)/dz = -Y_1(z), \beta = \beta_1 - \beta_2 = [\rho\omega^2/(G + i\omega\eta)]^{0.5}, \beta_1 = 2\pi/\lambda, \beta_2 = 1/\delta$$

- комплексное волновое число; ρ , G и η — массовая плотность, динамический модуль сдвига и (эффективная) вязкость геля. $\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T$ - частота колебаний. λ и δ есть длина и глубина проникновения плоской волны $e^{i\omega t - i\beta x} = e^{i\omega t - i2\pi x/\lambda} \cdot e^{-x/\delta}$ с той же частотой в данной среде. $J_n(z)$ и $Y_n(z)$ – функции Бесселя первого и второго рода порядка. Рассматриваемое уравнение описывает немонотонную квазипериодическую зависимость сопротивления от модуля упругости, которая соответствует экспериментально наблюдаемой картине при формировании твердообразного тела в ячейках конечного размера. Это дает новые возможности интерпретации результатов вискозиметрических измерений и оценки динамики упругих характеристик.

RHEOLOGY OF MONOLAYERS AND SELF-ORGANIZED DISCRETE MULTILAYERS OF POLYORGANOSILOXANES.

S.I.BELOUSOV, 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

It has been established that many of the novel cyclolinear polysiloxanes (CLPOS) form either columnar or quasi-2d-nematic mesophases in the bulk state in spite of their flexible nature. Moreover, as a result of this mesophase behaviour CLPOS's are capable building ordered Langmuir monolayers. The most striking feature of the mesophase LM of CLPOS, however, happened to be their self-organized collapse, resulting in the formation of stable multilayers during the lateral compression. Several plates occur at ratios of the area that are consistent with stepwise layer growth from monolayer to bilayer, bilayer to trilayer, etc., continuing up to seven-ten layers. For our knowledge, this is the maximal number of LM self-organized in polymeric multilayers directly on the liquid/air interface during the continuos lateral compression.

The effect of MM on equilibrium thermodynamic value of surface pressure monomolecular and multilayers was studied by the method of measuring of a relaxation of surface pressure. The significant effect of MM on process of forming of multilayers is revealed. The influence of MM is explained to that the incremental value of thermodynamic pressure grows out accruing additional energy. This energy, probably, is storaged in folds and kinks of macromolecules, as in a separate monolayer, and arrangement is simultaneous of parts of a macromolecule in several layers. These reasons essentially supplement model of the self-organized collapse in multilayers of structure, in which the macromolecule is considered as a uniform rigid rod. The introduction of concept of "defect" in such strong rod explains results of influence of flexibility of a chain, linear relation of temperature isotropisation, MM from of surface pressure of formatting of multilayers.

Methods of canal and torsion pendulum surface viscosimetry were used to check the model of the formation multilayers. 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 97-0485), RFBR (grant 01-03-32173).

Реокинетическое исследование бисмалеимидных систем

Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Бисмалеимидные матрицы на основе 4,4'-(N,N'-бисмалеимид)дифенилметана с использованием в качестве отвердителя 2,2'-диаллилбисфенола А (система I) широко применяются для создания высокопрочных и высокотеплостойких конструкционных углепластиков. Однако, присущие им недостатки—высокая хрупкость, низкая вязкость разрушения и пористость—ограничивают области их применения и требуют поиска путей их модификации. С целью устранения реакции дегидратации фенольных групп 2,2'-диаллилбисфенола А, приводящей к пористости матрицы (Morgan R.J., Shin E., Rozenberg B.A., Yutrek A. *Polymer*, 1997, V. 38, №3, P. 639), был синтезирован и использован в качестве отвердителя его метилированный аналог (система II). В настоящей работе приведены результаты сравнительных реокинетических исследований исходной и модифицированной бисмалеимидных систем.

Реокинетическим методом на приборе Рестест-2 исследован процесс гелеобразования в системах I и II при температурах 140, 150 и 160°. В параллельных опытах критическую конверсию гелеобразования определяли по растворимости в ДМФА отобранных во времени проб. Кинетику реакций исследовали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1.

Показана повышенная реакционная способность системы II, для которой по сравнению с системой I при всех температурах наблюдается более низкая величина критической конверсии гелеобразования α_g . Для обоих исследованных систем найдены относительно большие величины α_g , соответствующие 20–30% превращения по малеимидным группам, причём отмечена явно выраженная тенденция роста α_g с увеличением температуры отверждения.

Данные реокинетического исследования подтвердили предложенный нами на основе кинетических закономерностей поликонденсационно-полимеризационный механизм отверждения бисмалеимидных систем (Б.А. Розенберг, Г.Н. Бойко, R.J.Morgan, E.E. Shin. Высокомол. соед. т.43, № 4, стр. 630–646, 2001). Отмечено удовлетворительное совпадение результатов определения точки геля по данным реокинетики и по растворимости в ДМФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №00-03-33195.

Стендовый доклад, Богданова Людмила Михайловна, Отдел полимеров и композиционных материалов ИПХФ РАН, с.н.с., к.б.н., 142432 Черноголовка Московская область
e-mail: bogda@icp.ac.ru

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АБС-СОПОЛИМЕРОВ В РАСПЛАВЕ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ.

Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Семаков А.В., Емельянов С.В., Древаль В.Е.

Исследованы АБС-сополимеры, различающиеся по M_w и ММР стирол-акрилонитрильной (САН) матрицы и размерам частиц полибутадиена.

Реологические исследования расплавов проводились при периодическом и непрерывном деформировании на реометре ПИРСП-2 и капиллярном микровискозиметре МВ-3М в интервале температур 175 – 250° С. Релаксационные переходы изучали методом механической спектрометрии при частоте 25 – 30 Гц и скорости нагрева 1 °С/мин. Были определены также разрывные прочность и деформация, ударная вязкость (УВ) и температуры хрупкости АБС-сополимеров.

Различие в величинах вязкостей АБС определяется, прежде всего, молекулярной массой цепей САН. Величины G' и G'' для разных партий АБС в расплаве значительно различаются при малых частотах деформирования и возрастают с увеличением M_w цепей САН. Это сопровождается ростом УВ. УВ АБС является возрастающей функцией M_w только до $M_w \approx 1,7 \cdot 10^5$, т.е. слои САН вокруг частиц полибутадиена должны достигать определенной толщины, чтобы влиять на УВ.

В области температур 110 – 127° С у АБС наблюдается расщепление максимума тангенса угла механических потерь ($\tan \delta_{\max}$) основного релаксационного перехода. Предполагается, что цепи сополимера акрилонитрила и стирола содержат микроблочные фрагменты, обогащенные либо стиролом, либо акрилонитрилом. Увеличение интенсивности низкотемпературной моды $\tan \delta_{\max}$ соответствует увеличению УВ. Эта корреляция может отражать связь между дополнительной микрогетерогенностью, обусловленной присутствием последовательностей акрилонитрильных и стирольных блоков, и более эффективной диссипацией энергии.

STUDY OF POLYMERIC NETWORK STRUCTURE BY DYNAMIC MODULUS MEASUREMENTS AT VARIOUS STATIC STRAINS.

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

Kostroma State Technological University, Kostroma, 156005

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, 119991, Russia.

The work presents the analysis of the experiments in which small oscillating strains are superimposed on statically deformed rubbers. Such experiments allow to measure the strain dependency of the dynamic modulus. It was found in the majority of published experiments that dynamic modulus increases when the static uniaxial extension growth. This effect was attributed to finite extensibility of network chains. In order to find relationship between loss modulus E'' and draw ratio λ we restrict ourselves to the frequency transition zone between glassy and rubberlike states. Dissipation processes in this zone are due to so-called semilocal dynamics. The semilocal motions in polymer chains are rather insensitive to topological constraints operative in elastomers. Such insensitivity strongly simplifies the analysis. Assuming that network chain deformations are affine an expression for E'' was obtained which involves the moments $q^2 = \langle Nh^2 / \langle N \rangle L^2 \rangle$ and $q^4 = \langle Nh^4 / \langle N \rangle L^4 \rangle$, where N is the number of segments in a elastically active chain, h and L are correspondingly its end-to-end distance and contour length, and the brackets mean averaging over the network. These moments are new structural characteristics, which can be extracted from experimental dependence E'' on λ by fitting procedure. The fraction of elastically inactive chains also can be extracted from such dependencies. Realization of procedure proposed is demonstrated using some published experimental data.

Ferromagnetic flow of a viscoplastic fluid in the clearance between rotating surfaces of revolution

Anna Walicka and Edward Walicki
 University of Zielona Góra, Department of Mechanics
 ul. Szafrana 2, P.O.Box 47, 65-516 Zielona Góra 5

The steady laminar flows of viscous fluids through the narrow space between surfaces of revolution have been the subject of theoretical and experimental studies [1].

In recent years a considerable interest has been shown to use ferrofluids in machine designing. The ferrofluids are colloidal suspensions of fine particles of solid ferromagnetic materials such as magnetite in non-conducting base liquid. The carrier liquid may be a diester base, a hydrocarbon base, an ester base and even a water base. The particles are very small in size (about 10 nm) and coated with a surfactant (oleic acid) to prevent coagulation; therefore, the ferrofluids are very stable and practically neither aggregation nor sedimentation occurs in gravitational and magnetic fields. Hence the concentration of the particles in the mother liquor is constant. Under an applied magnetic field, the particles are orientated and become the loci of magnetic forces. The contact phenomena at the surface between the solid particles and the liquid carrier disseminate the magnetic stresses in the mass of the ferrofluid. Therefore, a new kind of body forces is introduced when the motion of the fluid is considered. The density and viscosity of magnetic suspensions differ from those of the mother liquor, as the particle concentration and magnetization change [2].

The purpose of the paper is to investigate the steady laminar flow of an electrically nonconducting ferrofluid, treated as a viscoplastic fluid of the Shulman type, in the clearance between rotating curvilinear surfaces of revolution – having a common axis of symmetry – in the presence of a longitudinal magnetic field, as shown in Fig.1.

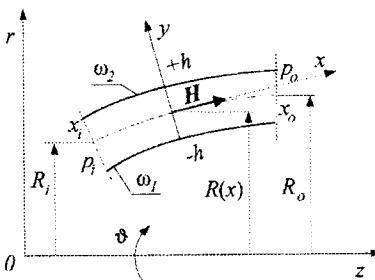


Fig.1. Clearance of small thickness between rotating surfaces of revolution.

The governing equations of the steady flow are [3]:

- the equation of continuity:

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

- the equation of momentum:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p + \operatorname{div} \mathbf{A} + \mu_0 (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{H}, \quad (2)$$

- the Maxwell equations:

$$\nabla \times \mathbf{H} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (3)$$

where

$$\mathbf{A} = \left[\tau_0^{\frac{1}{n}} + (\mu A)^{\frac{1}{m}} \right]^n \mathbf{A}^{-1} \mathbf{A} \quad (4)$$

and

$$(\mathbf{A})_{ij} = \frac{1}{2} (v_{i,j} + v_{j,i}), \quad A = \left[\frac{1}{2} \operatorname{tr} (\mathbf{A}^2) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

Here \mathbf{v} is the velocity vector with components v_i , \mathbf{H} is the magnetic field vector, \mathbf{B} is the magnetic induction vector, \mathbf{M} is the magnetization, τ_0 is the yield stress, p is the pressure, ρ is the ferrofluid density, μ is the ferrofluid plastic viscosity, μ_0 is the magnetic permeability of the free space.

The assumption typical for the flow in a narrow space that:

$$h \ll R(x)$$

and assumption that the magnetic Reynolds number is small can be used to make order-of-magnitude arguments for Eqs.(1)–(5). If the asymptotic transformations have been made as in [4] these equations can be reduced to a simpler form:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial (R v_x)}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, \quad (6)$$

$$-\rho v_y^2 \frac{R'}{R} = -\frac{dp}{dx} + \frac{\partial}{\partial y} \left(L \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) + \mu_0 M_x \frac{dH_x}{dx}, \quad (7)$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial y} \left(L \frac{\partial v_y}{\partial y} \right), \quad (8)$$

$$L = \left[\tau_0^{\frac{1}{n}} + \left(\mu \left| \frac{\partial v_y}{\partial y} \right| \right)^{\frac{1}{m}} \right]^n \left| \frac{\partial v_y}{\partial y} \right|^{-1}. \quad (9)$$

Solving these equations one obtains the formulae for velocity components and pressure. The examples of flow between two disks and two spherical surfaces are considered.

References

- [1] Walicka A.: Asymptotic solution for laminar flow an incompressible fluid between rotating surfaces of revolution showing inertia effects. – Appl. Mech. Engng, 1996, 1, 2, 231-261.
- [2] Rosensweig R.E.: Ferrohydrodynamics. – Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1985.
- [3] Walicka A.: Rheodynamics of a Non-Newtonian Fluids Flow in Straight and curved channels. – Univ. Press, Zielona Góra, 2002.
- [4] Walicki E. And Walicka A.: Rotational inertia effects for the flow of a ferrofluid between rotating surfaces of revolution. – Acta Technica Acad. Sci. Hung. 1993, 105, 4, 341-156.

Squeeze film with one porous wall of a couple-stress fluid

Anna Walicka and Edward Walicki and Paweł Jurczak
 University of Zielona Góra, Department of Mechanics
 ul. Szafrana 2, P.O.Box 47, 65-516 Zielona Góra 5

At present there exist several new developments in fluid mechanics that are concerned with structures within the fluids. Certain fluids, e.g. emulsions, solutions of polymers, polymer melts and suspensions are known to fall beyond the domain of applications of the classical theory of Newtonian fluids.

A number of theories of the microcontinuum have been postulated and applied. One theory due to V.K. Stokes allows for polar effects such as the presence of couple-stresses. One of possible applications of couple-stress fluid is its use to the study of mechanism of lubrication of synovial joints. The field equations for the motion of an incompressible fluid with couple-stresses are [1]:

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (1)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} - \eta \nabla^4 \mathbf{v}, \quad (2)$$

where \mathbf{v} is the velocity vector, p - the pressure, ρ - the density, μ - the shear viscosity, η - the couple-stress viscosity.

The purpose of the paper is a study of an inertia effect on the pressure distribution in a squeeze flow between two surfaces of revolution with one porous wall, as shown in Fig.1.

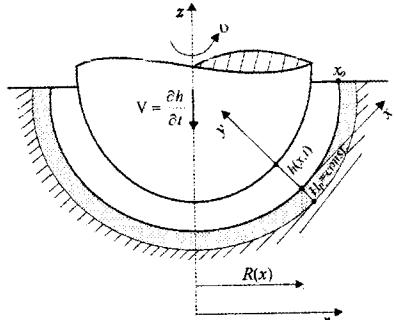


Fig.1. Configuration of a squeeze flow with one porous wall.

The equations of an unsteady motion of a couple-stress fluid may be presented in the form [2]:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial(Rv_x)}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0, \quad (3)$$

$$\rho \left[\frac{\partial v_x}{\partial t} + \left(\frac{R'}{R} + \frac{\partial}{\partial x} \right) v_x^2 + \frac{\partial}{\partial y} (v_x v_y) \right] = -\frac{dp}{dx} + \mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} - \eta \frac{\partial^4 v_x}{\partial y^4}. \quad (4)$$

The problem statement is complete after specification of boundary conditions which are:

$$v_x = 0, \quad v_y = V_H, \quad \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = 0 \quad \text{for} \quad y = 0, \quad (5)$$

$$v_x = 0, \quad v_y = \frac{\partial h}{\partial t} = \dot{h}, \quad \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = 0 \quad \text{for} \quad y = h, \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{y=0} = 0, \quad p(x_o) = p_o. \quad (7)$$

Averaging the left-hand side of Eq.(4) across the clearance thickness and introducing the notation:

$$f(x, t) = \frac{1}{\mu} \frac{dp}{dx} + \frac{\rho}{\mu h} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^h v_x dy + \frac{\rho}{\mu h} \left(\frac{R'}{R} + \frac{\partial}{\partial x} \right) \int_0^h v_x^2 dy \quad (8)$$

we obtain the following equation:

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} - l^2 \frac{\partial^4 v_x}{\partial y^4} = f(x, t), \quad (9)$$

where $l^2 = \eta / \mu$. Its solution takes the form:

$$v_x = \frac{f}{2} \left[y^2 - hy + 2l^2 \left(I - \operatorname{ch} \frac{y}{l} - \frac{1 - \operatorname{ch} \frac{h}{l}}{\operatorname{sh} \frac{h}{l}} \operatorname{sh} \frac{y}{l} \right) \right]. \quad (10)$$

By substituting Eq.(10) into Eq.(8) one obtains:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial x} (Rh^3 f) = 12 \left(\frac{\partial h}{\partial t} - V_H \right). \quad (11)$$

The flow in the porous matrix is given by Darcy law [2], therefore one has:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial x} (Rh^3 f) = 12 \left[\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\Phi}{\mu} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} \right], \quad (12)$$

where \bar{p} is the pressure in the porous matrix.

Using the Morgan-Cameron approximation [3] one obtains

$$\left. \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial y} \right) \right|_{y=0} = -\frac{\mu H}{R} \frac{\partial}{\partial x} (Rf) \quad (13)$$

and the Reynolds equation for the flow in a squeeze film:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial x} (Rh^3 f) = 12 \left[\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\Phi H}{R} \frac{\partial}{\partial x} (Rf) \right]. \quad (14)$$

Solving this equation we find f and next - from (10) - v_x ; substitution to Eq.(8) allows us to find the pressure distribution.

References

- [1] Stokes V.K.: Couple-stresses in fluids. – Phys. Fluids 1966, 9, 9, 1709-1715.
- [2] Walicka A.: Rheodynamics of a Non-Newtonian Fluids Flow in Straight and curved channels. – Univ. Press, Zielona Góra, 2002.
- [3] Morgan V.T., Cameron A.: Mechanism of lubrication in porous metal bearings. – Proc. Conf. On Lubrication and Wear, Inst. Mech. Eng., London 1957, 151-157.

**The monocrystal formation and orientation of
octaphenylcyclotetrasiloxane crystallites induced by plastic
flow in the mesomorphic state**

VICTOR G. VASILIEV,

OLGA I. SHCHEGOLIKHINA,

MIKAIL Y. ANTIPIN

FEDOR M. DOLGUSHIN

Institute of Organoelement compounds, Russian Academy of Sciences,
Vavilov St. 28, Moscow 119991, Russia

EVGENYA G. BELENOVA,

ELENA V. MATUKHINA

Department of Physics, Moscow State Pedagogical University,
Malaya Pirogovskaya St. 1, Moscow 119882, Russia

Extrudates of octaphenylcyclotetrasiloxane $[(C_6H_5)_2SiO]_4$ with the monocrystal and oriented polycrystalline structure were obtained by an extrusion at different temperatures corresponding to its mesomorphic state existence with subsequent cooling up to the room temperature. In this way perfect single crystals, more than 1.6 mm. in diameter, were grown thereby giving evidence for the existence of the novel 28th method of monocrystal growth. The structure of the extrudates was analysed by X-ray methods including a single crystal X-ray diffraction technique. The type of a crystalline modification as well as crystallites' sizes and a degree of their reorientation were shown to be dependent on a thermal prehistory of a sample and extrusion conditions. The highest degree of an order in the plastically crystalline mesophase (3D) and the very high rate of a crystallization were shown to be the main factors responsible for the monocrystal formation.

**Реологические свойства растворов и гелей
гидрофобно-модифицированного полиакриламида.**

В.Г.Васильев, Л.З.Роговина, Н.А.Чурочкина, Т.А.Пряхина

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва, 119991 ул. Вавилова 28

Введение в полиакриламид небольшого количества боковых неполярных групп, приводит к значительному увеличению вязкости его водных растворов, а в ряде случаев и к гелеобразованию. Структурообразование в растворах гидрофобно-модифицированного полиакриламида (ГМ ПААм), основная цепь которого гидрофильна, происходит за счет самоассоциации гидрофобных групп.

Методом мицеллярной сополимеризации синтезированы двойные сополимеры ПААм с нонил- и додецилметакрилатом, а также тройные сополимеры, содержащие заряженные группы - COONa.

Гели ГМ ПААм представляют собой Бингамовские тела, в которых течение с наибольшей ньютоновской вязкостью (в режиме постоянного напряжения сдвига) начинает развиваться только после достижения предела текучести. При большом содержании гидрофобных групп наблюдается даже рост вязкости с увеличением напряжения сдвига, возможно также фазовое расслоение системы. Процесс течения с неразрушенной структурой продолжается до определенного напряжения, выше которого происходит резкое падение вязкости (на несколько порядков), связанное с разрушением сетки геля. После прекращения деформирования, происходит тиксотропное восстановление структуры геля.

Гели ГМ ПААм достаточно устойчивы к температуре, и при высокой блочности (задаваемой условиями синтеза) не плавятся вплоть до температуры 80°C.

Динамическим механическим методом изучено влияние солей щелочных и щелочноземельных металлов на вязкоупругие характеристики водных растворов и гелей ГМ ПААм. Показано, что при небольшом содержании солей низконконцентрированные водные растворы переходят в гелеобразное состояние.

ГЕМОЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ИНФУЗИОННЫХ РАСТВОРОВ: ВЛИЯНИЕ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРОВИ БОЛЬНОГО

Б.В.Виноградов, А.В.Карякин

Гематологический научный центр РАМН, г.Москва

Инфузионные лекарственные формы, выпускаемые в полимерных емкостях (раствор натрия хлорида изотонический 0,9%, растворы глюкозы различных концентраций и др.), неизбежно содержат в своем составе пластификаторы и другие вещества-добавки, экстрагируемые из материала контейнера (моно- и диэтилгексилфталаты и др.). Эти добавки могут оказывать токсическое действие на организм больного. Общим их свойством является гемолитическое действие, т.е. способность вызывать гемолиз эритроцитов человека в условиях, близких к физиологическим (изотоническая среда и pH, близкий к нейтральному) (ЕФ, 1998). Гемолитическое действие инфузионного раствора неизбежно вызывает нарушения в структуре мембран эритроцитов больного, ухудшение функционального состояния клеток крови и, как следствие, ухудшение их капиллярной микроциркуляции и ухудшение реологических свойств крови в целом. Оно измеряется степенью гемолиза в процентах к полному за заданный промежуток времени. Таким образом, по степени гемолиза донорских эритроцитов можно судить о том, превышает или нет содержание гемолитически действующих веществ в данном растворе допустимую норму. В результате выполненного исследования разработаны методики измерения гемолитического действия и выведены допустимые нормы гемолиза для ряда инфузионных растворов (натрия хлорид изотонический 0,9%, глюкоза 5,10,20 и 40%). Внедрение в практику измерения этого показателя для инфузионных лекарственных форм в полимерных емкостях позволит существенно улучшить контроль их качества, что особенно важно для педиатрических трансфузий. Оценка гемолитического действия инфузионного раствора позволит прогнозировать его влияние на реологию крови больного.

О КАВИТАЦИИ ПРИ МЕДЛЕННОМ ДВИЖЕНИИ СФЕРИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ ВДОЛЬ СТЕНКИ В ЖИДКОСТИ

Воинов О.В.,

Институт механики многофазных систем. Тюмень. Россия

Прокунин А.Н.

Институт механики. Московский государственный
университет. Россия.

Рассматривается экспериментально и теоретически медленное (при ползущем движении жидкости) скатывание твердой сферической частицы малого диаметра (несколько миллиметров) под действием веса по наклонной плоскости в неподвижной жидкости. Частица имеет малую шероховатость, стенка имеет значительно меньшую шероховатость.

Показано, что при достаточно больших углах наклона плоскости, когда прижимающая частицу к плоскости составляющая веса относительно мала, частица может двигаться без контакта с плоскостью. Необходимая для этого подъемная сила не обусловлена инерцией жидкости, т.е. не является силой Магнуса. Расстояние между частицей и стенкой при этом мало (имеет порядок микрона). С уменьшением угла наклона плоскости зазор между частицей и стенкой уменьшается, и при некотором критическом угле частица касается стенки вершинами шероховатостей.

Показано, что обычных гидродинамических параметров недостаточно, чтобы описать наблюдаемое движение частицы, и следует рассматривать дополнительные механизмы (такие, как аномалия вязкости и кавитация), которые могут быть важны в малой области в зазоре между частицей и стенкой.

В пользу кавитации говорят наши опыты, в которых изменение статического давления приводило к изменению движения частицы.

На основе уравнений Стокса рассчитан минимум давления, возникающий в зазоре. Минимум смешен относительно оси симметрии частица-плоскость. При сравнении расчетов и экспериментов показано, что возможна кавитация при ползущем движении жидкости в зазоре частица-стенка. В случае традиционного рассмотрения движения частицы вдоль стенки подъемная сила отсутствует. В случае же образования кавитационной зоны в малой области отрицательное давление практически не реализуется, что приводит к уменьшению нормальных напряжений на поверхности частицы в этой области и возникновению подъемной силы.

RHEOLOGY OF ANISOTROPIC VISCOELASTIC FLUIDS

V.S. Volkov

Laboratory of Rheology, Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky Pr., Moscow 119991, Russia

The various approaches to modeling such rheologically complex fluids as liquid crystalline (LC) polymers, polymer suspensions and nanocomposites are discussed. These anisotropic viscoelastic fluids consist of molecules or particles which are orientable. The anisotropic relaxation phenomena play a central role for such polymer fluids.

Initially a discussion is devoted to the Ericksen theory of anisotropic fluids. It provides an example of a simplest theory for the fluids with internal rotation but without couple stress. The applications of Ericksen concept to develop a theory for suspensions of ellipsoidal particles, blood flow, and LC rheology are considered.

The LC Polymers are considered as the viscoelastic fluids with anisotropic relaxation times. The most attention is given to the continual model based on the anisotropic Maxwell fluid with internal rotations. This theory extended the Maxwell constitutive equation to an anisotropic fluid for the case of small transient elastic deformations, was aimed at studying anisotropic viscoelasticity of monodisperse LC polymers in slow relaxation region. The stressed state of a continuum with internal rotations is characterized by the stress tensor, and couple stress tensor. These tensors are generally non-symmetric. Some effects of asymmetric viscoelasticity of LC polymers are considered. This continual approach is followed by a brief treatment of molecular theories for LC polymers.

Finally the thermodynamically related continuum theory of anisotropic nonlinear viscoelasticity for LC polymers and elastomers is presented. It can also be applied for analyzing flows of concentrated polymer suspensions and nanocomposites filled with uniaxially symmetric particles.

Acknowledgment

This work is supported by a grant from INTAS, Project No. 278, 2001.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МЕХАНИКА ЯВЛЕНИЯ УСИЛЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Гамлицкий Ю.А., Басс Ю.П.
ФГУП «НИИ шинной промышленности», Москва

The paper proposes a model of rubber interaction with active filler. Expressions are given that allow to predict the quasi-elastic and strength properties of a filled composite based on the knowledge of the matrix properties, the degree of filling and the value of the active surface interaction with the rubber macromolecules

Явление усиления заключается в существенном повышении уровня прочностных характеристик эластомера при его наполнении наночастицами, поверхность которых притягивает макромолекулы. Одно из основных отличий квазиупругих свойств наполненных активным наполнителем (АН) резин от ненаполненных состоит в том, что после первого цикла растяжения-сокращения кривая второго растяжения идет существенно ниже, чем первого. Объяснение указанного эффекта размягчения для саженаполненных резин обычно связывают со структурными изменениями в сажевых агрегатах (при малых деформациях) и каучуковой матрице (при конечных деформациях). При этом важную роль играют представления о наличии на границе «каучук - АН» слоя каучука повышенной жесткости и пониженной подвижности, образованного в результате взаимодействия молекул каучука с АН. Однако такое объяснение носит качественный характер и не формулируется на языке микромеханики деформирования.

Предлагается модель деформирования сплошного композита «каучук - АН» без предположений о разрушении частиц АН. В результате взаимодействия макромолекул с АН сегменты, расположенные вблизи поверхности, находятся в потенциальной яме, отделенной барьером от состояния вдали от поверхности. Выйти за этот барьер можно только в том случае, когда внешнее воздействие на макромолекулу (например, растягивающее усилие) понизит эффективную высоту данного барьера. Возвращение в состояние с повышенной жесткостью вблизи поверхности АН при снятии растягивающей нагрузки потребует очень большого времени, т.к. нет внешних воздействий, уменьшающих указанный барьер. Возвращение в исходное состояние происходит при повышенной температуре, что наблюдается в эксперименте. Данное явление качественно согласуется с явлением вынужденной эластичности. На его основе дано объяснение эффекта усиления.

Записаны соотношения для описания квазиупругих свойств резины, в том числе эффекта размягчения.

Терминал жидких удобрений в Клайпедском морском порту

Н. Гвоздаускиене

Проектируя терминал жидких удобрений, заранее нужно знать какой металл можно подобрать для технологического оборудования и резервуаров. Потому нужны данные о коррозионных свойствах. Коррозионные свойства жидких удобрений зависят от химической активности каждого их компонента. Но в смеси активность разных материалов может изменяться: одни из них могут стимулировать коррозию, другие — гасить. В литературе даются противоречивые мнения на счет образования пленки, когда ионы аммония контактируют с металлической стенкой. Одни утверждают, что образовавшаяся пленка защищает стенку от коррозии, другие — наоборот. Цель работы: выяснить экспериментальным путем коррозию углеродистой стали в среде жидких удобрений.

По экспериментальным данным можно сделать вывод: 1) самый активный по коррозионным свойствам — NH_4NO_3 ; 2) показатель коррозионной активности Cr не превышает 0,05 мм/год, потому Ст-20 и Ст-3 можно использовать для терминалов жидких удобрений азота, кальция, магния, аммиачной селитры, карбамида.

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ И МОРФОЛОГИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА И ВИНИЛ АЦЕТАТА С ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОМ. ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

И. П. Гетманчук, В. В. Давиденко, В. Ф. Шумский, Ю. С. Липатов
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

02160 Киев, Украина

Ф. Кассанью, Ж. Буато, Ф. Мелис

Университет Клод Бернара, Лион 1, 69622 Виллербан, Франция

В докладе представлены результаты исследования динамических механических характеристик и морфологии смесей СЭВ/ПИБ с малыми добавками мелкодисперсного кремнезема. Частотные характеристики модулей накопления и потерь $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ измеряли на спектрометре Rheometrics в частотном диапазоне от 0,01 до 100 c^{-1} при температурах ниже и выше $T_{\text{пп}}^{\text{СЭВ}}=72^\circ\text{C}$.

Наличие в СЭВ (содержит 27-29% ВА), плавление которого происходит в температурном интервале 40-72°C (данные ДСК), нерасплавленных кристаллитов этилена приводит к характерному вязкоупругому поведению сополимера при 70°C: зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в широком интервале низких ω имеют ярко выраженное плато, при этом при всех частотах $G' > G''$. Для смесей при увеличении содержания ПИБ имеет место уменьшение модулей в области плато и для СЭВ/ПИБ=3/7 плато наблюдается только для $G''(\omega)$ в диапазоне $\omega=0,01-0,05 \text{ c}^{-1}$, где по-прежнему $G' > G''$, а при $\omega>0,05 \text{ c}^{-1}$ в области средних частот $G'' > G'$. При $T > T_{\text{пп}}^{\text{СЭВ}}$ реализуются типичные для гибкоцепных полимеров зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

Диаграммы $\lg|\eta^*|$ — состав смеси при $\omega=\text{const}$ и температурах 70 и 90 °C представляют собой S-образные кривые. При этом экспериментальные данные для смесей составов 9/1 и 7/3 располагаются ниже аддитивной зависимости, а при 130 °C наблюдается положительное отклонение от аддитивности во всех диапазонах состава. Последнее свидетельствует об усилении взаимодействия между макромолекулами СЭВ и ПИБ при приближении к температуре фазового расслоения (данная смесь имеет ВКТР, равную 170 °C).

Для ненаполненных смесей состава 9/1 и 7/3 при $T > T_{\text{пп}}^{\text{СЭВ}}$ показано удовлетворительное согласие измеренных $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ с теоретическими предсказаниями для эмульсий вязкоупругих жидкостей (модель Пальерна) во всем частотном диапазоне.

Обнаружено заметное снижение комплексной динамической вязкости смеси состава 9/1 при добавке 2% SiO_2 (110 и 130 °C) и смеси СЭВ/ПИБ=3/7 при концентрации наполнителя 4% и всех исследованных температурах. Обсуждается возможный механизм такого эффекта.

Shear stress equivalent shear rate and „Rheological Simple Behaviour“

Wolfgang Gleißle, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik;
Universität Karlsruhe (TH), D-76128 Karlsruhe, Germany

Investigating the flow properties of solid liquid suspensions depending on the solid fraction one finds that the flow functions $\tau(\gamma)$ are shifted parallel along the shear rate axis (in logarithmic plots) to lower shear rates, if the measurements are carried out in the hydrodynamically dominated flow range. The magnitude of the shift is increasing with increasing solid fraction c_v . This shift defines a factor $B(c_v)$ which depends only on c_v . $B(c_v)$ can be interpreted as a scaling factor for the average internal shear rate between the rigid particles. The shear rate generating the same shear stress in the clear matrix liquid as in the suspension is called „**shear stress equivalent shear rate**“. The internal shear rate is by the factor $B(c_v)$ higher as calculated from the experimental data for the suspension.

If suspensions are formulated with the same particle collective but with different matrix fluids one finds for the same solid fraction the same factor $B(c_v)$. The increase factor for the internal shear rate is independent of the flow function of the matrix and depends only on the properties of the particles. This holds for Newtonian as for non-Newtonian viscoelastic liquids.

With the interpretation of the factor $B(c_v)$ as increase factor of the internal shear rate the transient viscosity $\eta_0(t)$ of suspensions can be predicted from the transient viscosity of the matrix for each concentration. So even the mirror relations are valid for suspensions.

The complex viscosity of suspensions can also be explained with the help of the concept of the **shear stress equivalent shear rate**. The complex viscosity $\eta^*(\omega)$ with respectively the complex shear modulus $G^*(\omega)$ are increased by the factor $B(c_v)$ with increasing solid fraction compared at a constant frequency ω .

The experimental result, that the change of the flow behaviour of suspensions can be scaled with one single number over the whole range must be the result of a very general flow property we will call „**rheological simple behaviour**“. This general simple behaviour is similar to the thermo-rheological simple behaviour, where the temperature shift factor can be found as a shift along the shear rate axis. With the concept of the **shear stress equivalent shear rate** and for **rheological simple behaviour** even extremely complex flow problems as the pressure loss of viscoelastic liquids over porous media (including separation of viscous and elastic pressure losses) can be solved. To apply the concept of the **shear stress equivalent shear rate** to this problem, the concept must be expanded to a „**stress equivalent**“ shear rate.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРУЖЕНИЯ И АКТИВНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ НА ПРОЧНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ И МОДЕЛЬНЫХ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Горбаткина Ю.А., Солодилов В.И., Антонов А.В.

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

Исследована прочность однонаправленных эпоксидных стекло-, угле- и органопластиков при сдвиге (τ_{km}) и адгезионная прочность (τ_{ad}) модельных соединений волокно – полимерная матрица при различных скоростях приложения внешней нагрузки. Матрицами служили смеси эпоксидированного олигомера ЭД-20 (аналог ДГЕВА) с активным разбавителем ДЭГ-1 (эпоксидированный диэтиленгликоль), отверждаемые триэтаноламинтитанатом (ТЭАТ). Концентрация ДЭГ-1 в смесях (w) изменялась от 0 до 50% масс. Скорости нагружения изменялись на 2-3 порядка.

Релаксационное поведение композитов и адгезионных соединений характеризовалось их чувствительностью к скорости нагружения (относительным изменением прочности при изменении скорости нагружения на порядок), т.е. величиной $m_0^* = \frac{d\tau_{km}}{\tau_{km}^0 \cdot d\lg t_{km}}$ – для

композитов и коэффициентом $C_2 = \frac{d\tau_{ad}}{\tau_{ad}^0 \cdot d\lg t_{ad}}$ – для адгезионных соединений; τ_{km}^0 и τ_{ad}^0 –

значения τ_{km} и τ_{ad} при максимальной (из исследованных) скорости нагружения $F \approx 10^3$ Н/с.

Оказалось, что с ростом скорости нагружения значения прочности и адгезионных соединений, и композиционных материалов растут.

Введение активного разбавителя по-разному влияет на прочность границы раздела и прочность композитов. С ростом концентрации ДЭГ-1 адгезионная прочность монотонно растет. При 50% ДЭГ-1 увеличение τ_{ad} достигает 20% (относительно значений τ_{ad} для немодифицированной смолы). Прочности стекло- и углепластиков меняются мало, уменьшаясь на ~ 10% при росте w до 50% масс. У органопластиков зависимость τ_{km} – w описывается кривой с максимумом.

При изменении скорости нагружения вид кривых τ_{km} – w не меняется, изменяются только абсолютные значения прочности при сдвиге.

Концентрационная зависимость адгезионной прочности при уменьшении скорости нагружения становится менее выраженной. При снижении скорости до 0,01 Н/с значения τ_{ad} перестают зависеть от w.

Введение в эпоксидный олигомер активного разбавителя по-разному оказывается и на чувствительности к скорости нагружения межфазной прочности и прочности композитов: у адгезионных соединений зависимость C_2 – w изменяется по кривой с максимумом; в то время как у всех композитов m_0^* практически линейно растет с ростом значений w. Однако у стекло- и углепластиков этот рост весьма мал – 2-4%. У органопластиков значения m_0^* возрастают существенно быстрее, чем у стекло- и углепластиков.

Анализ всех полученных данных показывает, что при сдвиге «слабое звено» в изученных композитах это – матрица, а не граница раздела. Проведенное исследование говорит, таким образом, о том, что реологические измерения позволяют судить о механизме процесса разрушения в пластиках, армированных волокнами.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 01-03-32991).

Реокинетика процессов отверждения модифицированных эпоксидных олигомеров.

Горбунова И.Ю., Шустов М.В., Казаков С.И., Кербер М.Л.

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

В настоящее время материалы на основе эпоксидных олигомеров применяются в различных отраслях промышленности. Известно, что эпоксидные полимеры являются достаточно хрупкими, поэтому широкое распространение получили различные методы их модификации. В последнее время часто используются термопластичные модификаторы эпоксидных полимеров, добавление которых позволяет существенно повысить прочностные характеристики отверженных композиций без снижения модуля упругости и температуры стеклования.

В настоящей работе исследовалось влияние теплостойких термопластов на свойства эпоксидных клеев и связующих на основе ЭД-20. В качестве отвердителей использовались диаминодифенилсульфон и дициандиамид.

Методами ротационной вискозиметрии, ДСК, ИКС и ДМА изучены закономерности процесса отверждения эпоксидного олигомера. Установлено, что поведение системы описывается феноменологическим кинетическим уравнением, отражающим эффект автоускорения. Предложены соотношения, характеризующие изменение вязкости в процессе отверждения, и описывающие поведение, как исходной системы, так и композиций, содержащих ускоритель.

Показано, что метод ДСК чувствителен только на начальных этапах процесса отверждения, а степень отверждения на всех стадиях процесса можно оценивать по изменению температуры стеклования.

Показатели реологии крови и гемолиза – как критерий безопасности и эффективности лечебного плазмафереза у больных сердечно-сосудистыми заболеваниями

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

Гематологический научный центр РАМН, Москва

Увеличение числа сердечно-сосудистых заболеваний – одна из важнейших социальных и медицинских проблем современности.

Лечебный плазмаферез (ЛПА), используемый в случаях недостаточной эффективности традиционного медикаментозного лечения, оказывает многогранное положительное воздействие на течение разнообразных патологических процессов, в силу чего получил в последние десятилетия заметное распространение в лечении многих заболеваний.

Эффективность, безопасность и экономическая целесообразность операций экстракорпоральной гемокоррекции в условиях дневного стационара явились решающими аргументами для широкого их внедрения в клиническую практику. Проведение у больных различными формами атеросклероза, аллергическими и аутоиммунными заболеваниями плазмафереза в комбинации с плазмосорбцией и другими методами позволило добиться положительного эффекта у 91-95 % больных.

Настоящая работа проведена с целью изучения эффективности и безопасности лечебного плазмафереза в условиях амбулаторно-поликлинической практики. Основное внимание уделено исследованиям реологических свойств крови и гемолиза.

Плазмаферез проводили преимущественно на непрерывно поточных фракционаторах ПФ-05, ПФ-05 – 04 и в единичных случаях – на аппаратах VIVACELL DT 790 DE,AUTOPHERESIS-C или рефрижераторных центрифугах. В качестве антикоагулянта использовался гепарин.

Показатели гемодинамики при проведении плазмафереза, уровень гематокрита до и после операции практически не изменялся, а концентрация общего белка достоверно снижалась.

Проведение лечебного плазмафереза несущественно влияло на показатели исходно измененных кислотных эритрограмм. Снижение кислотной резистентности эритроцитов связано с эффектом «деплазмирования», уменьшающим не только агрегационную активность эритроцитов, но и устойчивость их к кислотному гемолизу. Максимальный гемолиз после ЛПА также не претерпевал существенных изменений. Снижение после ЛПА исходно повышенного уровня свободного гемоглобина сыворотки крови, обусловлено частичным его удалением в составе извлекаемой плазмы и указывает на отсутствие сколько-нибудь

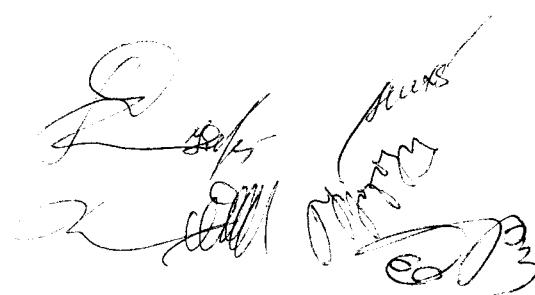
ощутимого гемолиза в процессе проведения плазмафереза . Это свидетельствует о малотравматичности для эритроцитов проведения аппаратного плазмозамещения в указанном выше режиме.

Проведение плазмафереза благоприятно влияло на показатели гемореологии. При этом существенно снижалась вязкость плазмы за счет удаления при плазмаферезе фибриногена, других белков, липопротеидов и соответственным заместительным разведением изотоническим солевым раствором. Аналогичные механизмы лежат, очевидно, в основе уменьшения агрегации эритроцитов. Известно, что у больных атеросклерозом значительная часть фибриногена связана с мембранами эритроцитов. Применение плазмафереза частично или полностью освобождает клетки крови от примембранных фибриногена.

Суммирование эффектов снижения вязкости плазмы и агрегации эритроцитов приводит к тенденции снижения вязкости крови и создает благоприятный фон для улучшения микроциркуляции, снижения общего периферического сопротивления и нагрузки на сердечную мышцу.

Одним из важнейших условий применения ЛПА в поликлинике является безопасность и эффективность этого вмешательства. В ходе выполнения данной работы безопасность проведения плазмафереза обеспечивалась системой мер, позволившей сделать эту лечебную процедуру контролируемой и предсказуемой.

Определенное место в обосновании проведения ЛПА принадлежит исследованиям реологических свойств крови и уровня гемолиза.



THE THEORY OF LARGE-SCALE RELAXATION SPECTRA OF POLYMER NETWORKS WITH DIFFERENT TYPES OF HETEROGENEITY (INTERPENETRATING NETWORKS, HARD OR TREE-LIKE INCLUSIONS, DOMAIN STRUCTURE).

Gotlib Yu.Ya.

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

The real polymer network systems are in general very non-uniform irregular systems with different types of chemical and physical structural irregularities. These irregularities manifest in many physical and mechanical properties, especially in relaxation visco-elastic properties. These irregularities appear either in intrachain small-scale (between junctions) or in comparatively large-scale relaxation characteristics (i.e. if the scale of motion is greater than the distances between neighboring junctions that can belong to the same or to the neighboring chains). The irregularities in the network structure have a great influence on the times of the relaxation spectra, on the time- and frequency dependencies of the dynamic modulus and viscosity.

In this paper some types of the manifesting of large-scale heterogeneity in visco-elastic properties are considered.

- (1) The differences between relaxation spectra of mesh-like and tree-like regions coexisting in real polymer networks.
- (2) The role of collective interactions between interpenetrating polymer networks with viscous and elastic interactions between these networks.
- (3) The difference in the relaxation properties of longitudinal and transversal elements in the polymer chains, especially in the chain with high bending and rotational rigidity.
- (4) The relaxation properties of the network consisting of the domains with different sizes and mobility (due to random cross-linking). The role of the chain lengths distribution.
- (5) The origin of power-type and stretched-exponent time behavior in the relaxational modulus.
- (6) The role of the interaction between network components and effective viscous medium in elastic bulk polymer systems.
- (7) The influence of the local ordering (e.g. in nematic LC) on the relaxation properties in nematic elastomers.
- (8) The influence of the included hard rods on the relaxation properties of the elastic polymer networks.

Acknowledgments

This work was carried out with the financial support of Russian Foundation of Basic Research (grants 02-03-33132, 02-03-06376), Russian Federal Program "Integration", INTAS (projects 99-1114, 00-445, 00-712) and ESF Program "SUPERNET".

References

- [1] Yu.Gotlib, A.Gurtovenko. *J. Computer Aid. Materials Design*. **2000**. 7 (1). 11-23.
- [2] A.Gurtovenko, Yu.Gotlib. *Macromolecules*. **2000**. 33 (17). 6578-6587.
- [3] Yu.Gotlib, V.Toshchevikov. *Polymer Sci. Ser. A*. **2001**. 43 (5). 525-534.
- [4] A.Gurtovenko, Yu.Gotlib. *J. Chem. Phys.* **2001**. 115. 6785-6793.
- [5] A.Gurtovenko, Yu.Gotlib, H.-G.Kilian. *Macromol. Theory Simul.* **2000**. 9. 388.
- [6] Yu.Gotlib, I.Torchinskii, V.Shevlev. *Polymer Sci. Ser. A*. **2001**. 43 (10). 1066-1073.

INTERRELATION BETWEEN RELAXATION TIMES AND LOCAL FLUCTUATION CHARACTERISTICS OF NEMATIC ELASTOMERS.

Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Toshchevikov V.P.

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

In recent decades liquid crystalline polymers have been a subject of extensive investigations (see, e.g., the review [1]) because of their unique physical properties and wide use of liquid crystals in technology and every-day life. As it was shown [2], relaxation times manifested in viscoelastic properties of linear nematic polymers (melts and solutions) are determined by local fluctuation characteristics of chain segments. The present work deals with relaxation times of nematic elastomers. Nematic elastomers (see [1]) represent polymer networks exhibiting strong nematic-like interactions between segments of network strands. In contrast to linear nematic polymers, local mobility in nematic elastomers depends on the chain stretching between network junctions.

To describe local mobility in nematic elastomers we use here Gaussian subchain model with fixed mean-square lengths of elements. This model was originally proposed in Ref. [2] for describing local dynamic properties of linear nematic polymers. In this model it is supposed that mean-square Cartesian projections of "soft" Gaussian segments changes during the ordering but mean-square length of each segment remains constant and does not depend on the ordering. The equations of motion for chain elements in nematic elastomers are considered here in the framework of a simplified "three chain" network model [3] built from Gaussian subchains with fixed mean-square lengths of elements [2]. The influences of ordering and chain stretching between network junctions on the mobility of chain segments are taken into consideration. The relaxation times in this dynamic model contain two factors. The first ("dynamic") factor is related to the friction of chain elements and the second one ("statistical" factor) is determined by statistical mean-square fluctuations of segment projections on three axis of rectangular frame of reference. We consider influence of the "statistical" factor only on the relaxation spectrum of nematic elastomers.

Relaxation spectrum of ordered nematic elastomer consists of two branches. The first branch corresponds to relaxation times for longitudinal processes. Relaxation times of this branch increase with degree of ordering S due to increasing with S of effective segment length along the director [1]. The second branch is related to relaxation times for transversal processes. Relaxation times of this branch decrease with degree of ordering S due to decreasing with S of effective segment length perpendicular to the director [1]. Relaxation times of both branches decrease with chain stretching between network junctions (or with degree of cross-linking). A qualitative analysis of dependence of relaxation times on the wave number is carried out.

Statistical factor of relaxation times obtained above in the framework of simplified network model consisting of Gaussian subchains is calculated with use of network model built from freely-jointed-rod chains. A good agreement between statistical factors for two network models (built from Gaussian subchains and freely-jointed-rod chains) is shown. This result confirm the validity for describing dynamics of real rod-like mesogenic groups in nematic elastomers in terms of simplified chain model consisting of "soft" Gaussian segments with fixed (on the average) lengths.

Acknowledgments

This work was carried out with the financial support of Russian Foundation of Basic Research (grants 02-03-33132, 02-03-06376), INTAS (projects 99-1114, 00-445, 00-712), ESF Program "SUPERNET" and Russian Federal Program "Integration".

References

- [1] Wang X.J. Prog. Polym. Sci. 1997. 22. 735-764.
- [2] Gotlib Yu., Medvedev G., Fridrikh S. Macromol. Symp. 1993. 65. 153-162.
- [3] Monnerie L. Macromolecules. 1979. 12, No 2. 316-320.

Необычное влияние неионного рентгеноконтрастного вещества (ультравист) на показатели реологии крови у больного хронической почечной недостаточностью

Готман Л.Н., Ершова Л.И. Курбанова Г.Н.

Гематологический научный центр РАМН, г.Москва

Известно, что ангиографические исследования у больных хронической почечной недостаточностью (ХПН) с применением современных рентгеноконтрастных триодированных препаратов ограничены из-за их относительно высокой поливалентной токсичности. В то же время применение неионных препаратов (РКП) у больных ХПН мало исследовано, в частности, в отношении гемореологии. Мы выявили необычное влияние препарата этой группы (ультравист-370) на показатели реологии крови у больного А., 66 лет (и/б 150M-02), находящегося в клинике в ренопривном состоянии, осложненным массивным желудочно-кишечным кровотечением, не остановленным резекцией желудка по поводу кровоточащей эрозии, применением массивных инфузий СЗП, криопреципитата. Для установления источника кровотечения ему выполнено ангиографическое исследование чревного ствола, верхней брыжеечной, левой желудочной артерий, потребовавшее инфузии около 300,0 мл РКП, составившее суммарно 112,0 г йода (1,4 г/кг массы), что в 2,8 раза превышает рекомендуемую дозу. Был выявлен и устранен эмболизацией источник кровотечения в культе желудка. Несмотря на превышение дозы РКП, у больного не отмечено побочных реакций и осложнений. Исследования реологических свойств крови проведено до и через 2 часа после инфузий РКП до проведения очередного гемодиализа.

Установлены значительные микрогемореологические изменения у ренопривного больного до проведения рентгеноконтрастного исследования: снижена деформируемость эритроцитов (ИР) до 74 у.е. (контроль 10-45 у.е.), увеличена агрегация эритроцитов до 120 мм (контроль - 58 мм), уменьшена асимптотическая вязкость крови до 2,4 мПа·с (контроль - 4,0 мПа·с). Обращает на себя внимание исходно повышенная кислотная резистентность эритроцитов на 39 %мин при относительном увеличении высокостойких популяций эритроцитов. Через 2 часа после ангиографических исследований отмечено улучшение микрогемореологических показателей: снизилась ригидность эритроцитов до нормальных величин, агрегация эритроцитов - на 17 %, процент высокостойких фракций эритроцитов увеличился в 1,8 раза в сравнении с контролем. Субэритродиеретические процессы, наблюдавшиеся в периоде после инфузии РКП, как известно, способствуют незначительной

гемодилюции (улучшение текучести крови), усилиению регенерации эритрона, тканей, активации иммунного ответа.

Таким образом, несмотря на значительное увеличение дозы неионных РКП при отсутствующей экскреторной функции почек, приведшей к длительной экспозиции молекул ультрависта с плазмой и форменными элементами крови, не наблюдалось не только общего токсического воздействия, но и отмечено улучшение реологических свойств крови на уровне микроциркуляции, что позволяет расширить показания к применению оптимальных доз неионных РКП при ХПН и трансплантации почек.

Исследование особенностей рекристаллизации полииimidной матрицы с целью оптимизации вязкости разрушения и теплостойкости углекомпозитов.

Г.Н.Губанова, В.Е.Юдин, В.М.Светличный, А.А.Диденко,
Е.Н.Попова, В.В.Кудрявцев.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, Большой пр.31

Полииimidные частично-кристаллические матрицы обладают превосходной термической и термоокислительной стабильностью, высокими механическими и адгезионными характеристиками, стойкостью к растворителям. Необходимым условием для использования данного типа матриц в составе композиционного материала является способность исследуемого полииимида кристаллизоваться из расплава (рекристаллизоваться) и сохранять кристаллическое состояние в композите. В этом случае возможно существенное увеличение теплостойкости композита, т.к. она будет определяться не температурой стеклования (T_g), а температурой плавления (T_m).

С этой целью полииimid поли-[4,4'-бис-(4"-N-фенокси)дифенил] имида 1,3-бис-(3',4'-дикарбокси-фенокси)бензола (Р-ОФ₂О), разработанный в ИВС РАН в качестве матричной смолы, допированся на стадии получения полииамидокислоты низкомолекулярными олигоимиидами. Кристаллизация полииimidной матрицы Р-ОФ₂О приводит к увеличению теплостойкости углекомпозита на 100°C и вдвое повышает модуль упругости на сдвиг. В то же время кристаллическое состояние матрицы снижает межслоевую вязкость разрушения композита. Поэтому необходим поиск оптимальной степени кристалличности матрицы для сочетания высоких значений теплостойкости и вязкости разрушения композиционного материала.

Показано, что в качестве допирирующей добавки следует использовать олигоимииды, подобные по химической структуре диангидридной или диаминной части макромолекулы или повторяющемуся звену макромолекулы. Добавка олигоимида в полииimidную матрицу не должна превышать 10% (масс.), т.к. при большем содержании олигоимида существенно снижается вязкость межслоевого разрушения композита. Обсуждается возможность рекристаллизации полимера Р-ОФ₂О при снижении молекулярной массы (за счет разбаланса диамина и диангидрида).

Допирование высококристаллическим олигоимиидом с отличной от основного полииимида химической структурой приводит к фазовому разделению полученной композиции и не будет способствовать рекристаллизационному процессу.

DYNAMIC BEHAVIOR OF LINEAR POLYMER CHAIN IN AN ELONGATIONAL FLOW

Darinskii A.A.*, Neelov I.M.***, Adolf D.B.** and Davies G.R.**.

*Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Russia, 199004, St. Petersburg, Bolshoi pr. 31, adar@imc.macro.ru
** IRC in Polymer Science and Technology, University of Leeds, LS2 9JT, UK

The simulation of a linear polymer chain in an elongational flow has been performed by the method of Brownian dynamics. Freely-jointed bead-rod chain model with excluded volume and hydrodynamic interactions was used. Parameters of the excluded volume potential correspond to those for θ -solvent. The sharp transition from the coiled to stretched state at some critical value of the elongational rate was observed both for chains with and without hydrodynamic interactions. The dependences of the critical rate on the chain length N agree with the theoretical predictions for Zimm ($N^{-1.5}$) and Rouse (N^{-2}) models correspondingly. The dependence of the birefringence on the chain extension is described well by the Kuhn-Grun formula in the whole deformation region. The stress-optical rule is fulfilled only in the pre-transitional region. The dependence of the local orientation of bonds on their position along the chain is close to the parabolic one in the vicinity of the transition. The fluctuations of chain size show a sharp maximum and their relaxation slows down at the critical elongational rate. The dependences of normal mode relaxation times on the elongational rate was obtained also.

Acknowledgments

This work was carried out with the financial support of Russian Foundation of Basic Research (grant 02-03-33135), Russian Federal Program "Integration", INTAS (projects 99-1114, 00-712), EPSRC (grant GR/M64215) and ESF Program "SUPERNET".

УДК 532.135:541.186

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ ИСХОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИУРЕТАНА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАБОЧИХ СОСТАВОВ

Дедов А.В., Чуринов Р.С.*, Назаров В.Г.

Военный университет радиационной, химической
и биологической защиты, 107005, Москва, Бригадирский пер., 13

*МРБОО "Коллега", г.Москва

Получение качественных полиуретановых (ПУ) покрытий на рулонных материалах достигается при определенных значениях вязкости (η) и сухого остатка ($C_{\text{п}}$) рабочих составов. При ракельном способе нанесения рабочего состава η может изменяться от 6 до 24 Па \times с, а $C_{\text{п}}$ – от 19 до 21 мас.%. В то же время вязкость исходных растворов ПУ изменяется в достаточно широких пределах при относительно постоянном значении их сухого остатка.

Цель работы - исследование влияния характеристик исходных растворов ПУ при их разбавлении на вязкость и сухой остаток рабочих составов.

Использовали раствор в диметилформамиде (ДМФА) полиуретана на основе полиэтиленбутиленгликольадипината, 4,4'-дифенилметандизоцианата и этиленгликоля марки Витур-Р-0512 по ТУ6-55-221-1085-89. Исходные растворы ПУ имели η от 50 до 2000 Па \times с при $C_{\text{п}}$, равной 25-26 мас.%. Рабочие составы получали разбавлением исходных растворов ДМФА. Значения динамической вязкости определяли ротационным вискозиметром фирмы KEIKI Co. (Япония) модель ВН при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Установлено, что оптимальным является использование исходных растворов с $\eta < 100$ Па \times с, разбавление которых обеспечивает получение рабочих составов с требуемыми характеристиками. Также возможно использовать исходные растворы с η от 100 до 500 Па \times с, при разбавлении которых требуемая вязкость рабочего состава достигается при величине сухого остатка порядка 16-18 мас.%. Дальнейшее увеличение вязкости исходных растворов ПУ практически исключает возможность их применения, что связано с достижением требуемой вязкости рабочего состава при низком сухом остатке. -XXXXXXX-

Уравнение, связывающее изменение вязкости в зависимости от степени разбавления исходных растворов, имеет вид:

$$\lg(\eta) = k_c \times C_{\text{п}} \quad (1)$$

где η имеет размерность Па \times с, а $C_{\text{п}}$ - мас.%; k_c - концентрационная постоянная, Па \times с/ мас.%.

Зависимость k_c от вязкости исходных растворов имеет вид:

$$k_c = 0,13 \times (\eta_0 / C_0)^{0.2} \quad (2)$$

где η_0 - вязкость исходного раствора ПУ, Па \times с; C_0 - сухой остаток исходных растворов, мас. %.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ
НА ВЯЗКОСТЬ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА**

Дедов А.В., Чуринов Р.С.*, Назаров В.Г.

Военный университет радиационной, химической
и биологической защиты, 107005, Москва, Бригадирский пер., 13
*МРБОО "Коллега", г.Москва

Целью работы являлись исследования по определению влияния различных наполнителей на вязкость бутадиенстирольного латекса. В качестве объектов исследования использовали бутадиенстирольный латекс марки БС-65А по ТУ-38-103650-84 (ОАО "Воронежсинтезкаучук"), окисленный графит, полученный гидролизом первой ступени бисульфата графита марки ГТ-1 (ГОСТ 4596-75) [1], тальк по ТУ 21-25-238-80 и волокнистый наполнитель на основе диспергированной целлюлозы по ТУ 75-057-06-55-90. Значения динамической вязкости образцов латекса определяли на ротационном вискозиметре фирмы KEIKI Co. (Япония) модель ВН (шпиндель №2, 20 об./мин) при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Значения плотности наполнителей, необходимые для расчета их объемного содержания в латексе, получали пикнометрическим способом.

Полученные данные показывают, что при использовании окисленного графита и талька увеличение вязкости наполненного латекса происходит только при критических концентрациях наполнителей выше 0,1 об.% и 0,17 об.%, соответственно. При использовании волокнистого наполнителя наблюдается непрерывное увеличение вязкости латекса.

В полулогарифмических координатах зависимости вязкости латекса от концентрации наполнителей имеют линейный характер и описываются уравнением типа:

$$\ln \eta = a + b \times \varphi$$

где φ – концентрация наполнителей в об.%, а и b – постоянные, зависящие от химической природы наполнителей. Для латекса, наполненного окисленным графитом и тальком, уравнение (1) можно применять только при концентрациях наполнителей выше критической величины. Значения коэффициентов уравнения представлены в табл.1.

Таблица 1.

Значения коэффициентов в уравнении для расчета вязкости
наполненного бутадиенстирольного латекса

Наполнитель	a	b
Волокнистый наполнитель	0,75	25
Окисленный графит	-1	20
Тальк	-1,6	16

Литература

1. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев. Наукова Думка. 1990. 198 С.

ОПИСАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

О.Р.Дорняк

(Воронежская государственная лесотехническая академия)

Древесина – анизотропный капиллярно-пористый материал, проявляющий вязкоупругие свойства, существенно зависящие от содержания влаги. Сложность адекватного описания напряженно-деформированного состояния древесины обусловлена особенностями ее строения. Перенос тепла и массы в древесине, осуществляется по системе крупных сосудов с диаметром $d \sim 20-40$ мкм, сердцевинных лучей ($d \sim 10$ мкм), окаймленных и простых пор ($d \sim 1-10$ мкм), с одной стороны, и через микрокапилляры в клеточных стенках, с другой стороны. Капилляры в клеточной стенке появляются с первой порцией сорбированной воды, которая диспергирует древесинное вещество, переводя его в коллоидное состояние. Материал стенок древесной клетки, как известно, в свою очередь, является сложной полимерной системой. При изменении напряженного состояния в древесине происходят структурные превращения, связанные со сложной динамикой влаги в системе пор и капилляров.

В данном докладе предлагается способ математического описания реологического поведения древесины с учетом объемного содержания твердой фазы и уровня насыщенности влагой. Такое описание является центральным моментом в проблеме моделирования различных технологических процессов модификации древесины.

Реологическая модель, учитывающая текущие значение влажности и пористости древесины, вязкоупругие свойства древесного скелета, построена на основе обобщения подхода, предложенного Ю.А.Буевичем для насыщенных сред с двойной пористостью¹, на случай ненасыщенных сред. При этом тензор фиктивных напряжений для древесного скелета имеет вид:

$$\sigma_f^{kl} = \frac{\sigma^{kl}}{1 - m_n} + \left[\frac{m_n \alpha_{n1}}{1 - m_n} + \alpha_{k1} \right] p_1 \delta^{kl} + \left[\frac{m_n \alpha_{n2}}{1 - m_n} + \alpha_{k2} \right] p_2 \delta^{kl}.$$

Здесь m_n – пористость, определяемая отношением объема макропор к объему материала; p_1 и p_2 – давление, создаваемое жидкой и газообразной фазами соответственно; α_{n1} и α_{n2} – объемное содержание парогазовой смеси и жидкости в крупных порах, а α_{k1} и α_{k2} – в капиллярах, σ^{kl} – полный тензор напряжений гетерофазной среды. Реологическое поведение структурного каркаса и древесинного вещества описывается классическими моделями нелинейной наследственной термо чувствительной среды.

¹Буевич Ю.А. Структурно-механические свойства и фильтрация в упругом трещиновато-пористом материале // ИФЖ, 1984, Т. 46, № 4, С. 593-600.

РЕОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ СШИВАНИЯ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ.

Емельянов С.В.*, Древаль В.Е.**, Шершнев В.А.* , Юловская В.Д.* , Куличихин В.Г.**

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

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.
119991 Москва, Ленинский пр. 29.

В настоящее время широко распространён реологический подход к оценке кинетики формирования химических сеток в полимерах. Обычно изучают образование сетчатых структур в индивидуальных полимерах, и чаще всего, в олигомерах. Между тем, в связи с широким распространением смесей полимеров, представляет интерес установления возможности контроля реологическими методами и в таких системах. Именно на решение этой задачи направлена данная работа. Изучали вулканизацию бинарных смесей полибутадиенов (ПБ), содержащих различное количество 1,2 - звеньев, с синтетическим 1,4 - пис - полизопреном (ПИ) или полихлоропреном (ПХП). Каучуки вулканизовали серосодержащими вулканизирующими группами, в ПХП также были введены ZnO и MgO. Выбор ингредиентов допускал совулканизацию в смесях ПИ/ПБ и затруднял её в случае смесей ПБ/ПХП. Эксперименты проведены на ротационном вискозиметре с рабочим узлом конус- плоскость. Измеряли в зависимости от времени вулканизации (t_v) при 140° С модули накопления (G') и потерь (G'') при разных частотах деформирования и вязкости (η) при разных скоростях сдвига. Определяли время до начала сшивания (гель - точка (t_{gt})) и время завершения процесса вулканизации (t_k) смеси, соответствующее достижению постоянной величины G' . Образование сетки на разных стадиях контролировали также по растворимости смесей в разных растворителях. Совулканизацию оценивали методом расслаивания дублированных образцов.

Было найдено, что резкое нарастание вязкости смесей во времени происходит уже после достижения гель - точки, а прекращение течения связано с отрывом системы от поверхности рабочего узла вискозиметра. Оба явления зависят от скорости сдвига. Другими словами, испытания при непрерывном

деформировании не могут быть в общем случае использованы для оценки сшивания в эластомерах. Они, вероятно, пригодны в случае отверждения олигомеров, что следует из анализа литературных данных. При периодическом деформировании было найдено, что началу гелеобразованию соответствует условие независимости тангенса угла механических потерь ($\tan \delta$) от частоты деформирования. При этом $\tan \delta = 1$, т.е. в качестве критерия гель-точки для высокомолекулярных соединений может быть использовано условие пересечения зависимостей $G'(t_v)$ и $G''(t_v)$. Это находится в соответствии с определением начала формирования сетчатых структур индивидуальных полимеров на основе переколяционных представлений об образовании сеток, развитых Винтером с соавторами.

Однако в данном случае речь идёт о начале образования в смеси эквивалентной сетки во всём её объёме. То же самое относится и к завершению формирования сетчатых структур. Была исследована зависимость времён t_{gt} и t_k во всём диапазоне составов смесей каучуков. При этом было показано следующее. Если процесс вулканизации в обеих фазах идёт по одному механизму, t_{gt} и t_k одинаковым образом изменяются с составом смеси (смеси ПИ/ПБ). При этом характер зависимостей определяется как морфологией смеси, так и возможностью частичного взаиморастворения полимеров и их совулканизацией. В случае протекания реакций сшивания по разным механизмам (смеси ПБ/ПХП) изменение кинетических параметров с составом зависит, прежде всего, от морфологии композиции.

**РОЛЬ СТРУКТУРНО – РЕОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
РАСТВОРОВ ПОЛИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ ВО ВПИТИВАНИИ ИХ В
КАПИЛЛЯРНО – ПОРИСТЫЕ ТЕЛА**

Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Шеронова О.И.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Изучено влияние структурно-реологического состояния растворов поли(мет)акриловых сополимеров на скорость их капиллярного поднятия и равномерность распределения полимера в объеме пористых тел – моделей памятников искусства из керамики, терракоты, лессовой и известковой штукатурки, бетона. О структурно – реологическом состоянии пропитывающих растворов полимеров судили по изменению с концентрацией их вязкостных свойств. Установлено, что в участке концентраций - C_{kp1} , отвечающих переходу раствора поли(мет)акрилата из вязко-ニュтоновского реологического состояния в структурно-вязкое происходит резкое снижение скорости капиллярного поднятия раствора в образцы из глины, мела и цементно-песчаные образцы с разным размером пор. Кроме того, в этой переходной области наблюдается ухудшение равномерности распределения полимера по высоте пористых образцов. Это означает, что при пропитке пористого образца раствором полимера с концентрацией выше C_{kp1} поглощенный полимер сосредотачивается в основном вблизи торцев, через которые ведется пропитка. Показано, что уменьшение проникновения раствора полимера в глубь твердого образца в области концентраций выше C_{kp1} связано с ухудшением смачивания поверхности твердых образцов растворами полиметакрилатов. При этом наблюдается снижение величины адсорбции полимера на поверхности наполнителя.

Таким образом, чтобы обеспечить более глубокое и прочное укрепление твердого пористого материала полимером необходимо использовать пропитывающие растворы, находящиеся в области перехода из вязко-ニュтоновского реологического состояния в структурно-вязкое.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 01-06-80328).

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИМЕРОВ – ДОДЕЛОЧНЫХ МАСС ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ
КУЛЬТУРНЫХ И ИСТОРИЧЕСКИХ ПАМЯТНИКОВ**

Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Шеронова О.И., Ананичева Ю.М.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Изучено реологическое поведение высоконаполненных глиной растворов поли(мет)акриловых сополимеров, которые могут быть использованы как доделочные массы при реставрации художественных произведений из керамики, терракоты, лессовой штукатурки.

Установлено, что все исследуемые композиции обладают вязкостно-тиксотропными свойствами. Существует критическая концентрация полимера, с которой интенсивность роста вязкости наполненного раствора резко возрастает. Причем, значение критической концентрации полимера в наполненных растворах совпадает со значением критической концентрации этого полимера в не наполненном растворе. Это свидетельствует о том, что структура в наполненном растворе образуется между частицами наполнителя, вероятнее всего, через прослойку полимера, адсорбированного на поверхности частиц. Показано также, что существует критическая концентрация и по содержанию в растворе наполнителя, начиная с которой происходит резкий рост вязкости и упрочнение структуры наполненного раствора. Выявлена возможность регулирования вязкостных и прочностных свойств высоконаполненных растворов поли(мет)акрилатов составом используемого растворителя. Это, в свою очередь, будет определять возможность нанесения доделочной массы на реставруемые предметы. Установлено, что прочность затвердевших доделочных масс для исследуемых полимерных компонентов с увеличением доли наполнителя резко возрастает. Нарастание прочностных свойств наполненных композитов происходит симбатно для каждого исследуемого сополимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 01-06-80328)

Получение и свойства металлополимерных композитных покрытий

В. Забукас, Н. Гвоздаускиене

Пористая структура каркасных материалов является сложной и определяет многие физико-механические, теплофизические, химические свойства. В зависимости от области применения пористых каркасных материалов конкретные свойства могут быть определяющими или иметь второстепенное значение. Как например, при использовании этих материалов в сочетании с полимерными экранирующими добавками для антакоррозионной защиты первостепенное значение имеют размеры и форма пор, а также их поверхностное состояние.

При формировании различных каркасных материалов под действием термомеханических факторов происходит соединение частиц между собой. Следовательно при анализе пористой структуры из сферических частиц учитывались и последствия, возникшие при формировании пористого изделия. К ним следует отнести: 1) срастание сферических частиц; 2) изменение состояния поверхности частиц; 3) их деформация; 4) физические и химические изменения самой твердой фазы каркасного материала. Поэтому специфические по отношению к материалу признаки рассматривались при исследовании пористой структуры в каждом конкретном случае.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЧВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ НАГРУЖЕНИЯ

Золотаревская Д.И.

Предложены и обоснованы математические модели деформирования уплотняющихся почв в различных условиях нагружения, отражающие реологические свойства этих почв. В результате обработки экспериментальных данных показано, что закономерности деформирования почв во времени при сжатии и при сдвиге с большой степенью точности моделируются линейным интегральным уравнением Вольтерра 2-го рода с нелинейным свободным членом и ядром Колтунова. Путем обработки по методике, предложенной М.А. Колтуновым, опытных кривых семейств ползучести и кривых релаксации напряжений найдены параметры этого интегрального уравнения нелинейной наследственной теории вязкоупругости для ряда суглинистых, супесчаных и песчаных почв при различных значениях их плотности и влажности.

Выявлено, что при малых значениях времени воздействия нагрузки и относительной деформации сжатия почвы определяющее интегральное реологическое уравнение почвы может быть с достаточной точностью заменено дифференциальным уравнением первого порядка, связывающим сжимающие напряжения, скорости изменения сжимающих напряжений и относительной деформации сжатия. Это уравнение аналогично по структуре уравнению модели Максвелла и отличается от него физическим смыслом параметров. Экспериментально подтверждены достоинства практического применения этого дифференциального реологического уравнения для моделирования закономерности сжатия исследованной дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы при влажности 16 – 26%.

Разработаны методики определения параметров предложенных реологических уравнений почв по кривым нормальных контактных напряжений, снятых при движении по почве жесткого колесного штампа.

Исследованы процессы ползучести и релаксации напряжений в уплотняющихся почвах, реологические свойства которых описаны предложенным дифференциальным уравнением. Проведены компьютерные эксперименты, в которых найдены показатели, характеризующие релаксационные процессы в исследованной дерново-подзолистой легкосуглинистой почве, ее уплотнение и упрочнение.

Экспериментально и теоретически исследованы процессы изменения напряжений, деформаций и плотности почвы при ее последовательных циклических нагружениях и разгружениях по гармоническому закону. Выполнен ряд серий компьютерных экспериментов, в результате которых выявлены закономерности изменения при последовательных циклических нагружениях характеристик реологических свойств почвы, деформаций и напряжений в почве. Найдены зависимости этих характеристик и показателей уплотнения почвы от величин внешней нагрузки, скорости деформирования, начальной плотности и влажности почвы в процессах ползучести, релаксации и при циклическом деформировании по гармоническому закону.

Полученные результаты использованы при выявлении путей снижения вредного воздействия сельскохозяйственной техники на плодородие почв.

Rheological parameters of Serum Albumin Interfacial Layers

V.N. Izmailova*, S.M. Levachev*, G.P. Yampolskaya*, P.V. Nuss**, V.V. Pelekh*,
I.I. Grigor'evskaya***

* Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow
119899, Russia

** Institute of Eye Diseases, Russian Academy of Medical Science, Rossolimo 11,
Moscow 111902, Russia

*** Peoples' Friendship University of Russia, Miklukho-Maklaya 6, Moscow
117198, Russia

The study of multi-component and multi-phase systems consisting of two immiscible liquids and surfactants is of significant theoretical and practical importance. Proteins are considered as surface active substances. On the basis of experimentally measured rheological parameters of interfacial layers, protein accumulation at the interface between two immiscible liquids, isotherms of interfacial tension, accounting theoretical ideas elaborated for multi-component systems, the formation of interfacial layers was referred to phase transition.

Flow curves of Serum Albumin 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.

Thus, a two-dimensional self-organizing structure is formed at the interface between two immiscible liquids; this structure is characterized by the LC state and thixotropic properties. Such interfacial structures are capable of enhancing the dispersion stability because of the structural-mechanical barrier (according to Rehbinder).

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research, project No 01-03-32129a

Состояние реологических свойств крови в динамике развития острых нарушений мозгового кровообращения у больных атеросклерозом.

Ионова В.Г., Россия, Москва, НИИ неврологии РАМН.

Задачей настоящей работы явилось проведение сравнительного анализа изменений реологических свойств крови в динамике развития острого ишемического инсульта (ИИ) с необратимыми симптомами и транзиторными ишемическими атаками (ТИА) у больных с атеросклеротическим поражением магистральных артерий головы (МАГ).

Для решения поставленной задачи изучались данные обследования 47 с ИИ в 1-3, 7, 14, 21 сутки от начала заболевания и 33 больных с ТИА, которые завершаются полным восстановлением функций в течение 24 часов. В качестве групп сравнения наблюдались 62 здоровых и 30 пациентов с атеросклеротическими поражениями МАГ (АС). Возраст больных с НМК и АС и лиц контрольных групп был в пределах 50-59 лет. Состояние МАГ у лиц с АС документировалось данными ультразвуковой допплерографии (УЗДГ), у больных с ТИА и ОИИ на основании церебральной панангиграфии. Очаговые поражения мозга выявлялись компьютерной томографией (КТ). Исследовали следующие гемореологические показатели: вязкость крови (ВК), деформируемость эритроцитов (ДЭ), агрегационная способность эритроцитов (АЭ) и тромбоцитов (АТ), концентрацию фибриногена (ФГ) и фибринолитическую активность крови. Оценивали агромобиенный потенциал сосудистой стенки, используя «манжеточную» пробу.

Развитие ОИИ и ТИА наблюдалось у больных с выраженным атеросклеротическим поражением артерий системы кровообращения мозга. Отмечено, что при ОИИ в 4,7 чаще, чем при ТИА наблюдалась закупорка сонной артерии. У пациентов с АС без цереброваскулярных нарушений в 40% случаев также выявлялись признаки окклюзии или стеноза МАГ, у остальных – имело место сочетание функциональной недостаточности кровотока и умеренно выраженное стенозирование артерий. Анализ гемореологических и коагулогических данных выявил, что у пациентов с ОИИ и ТИА, так и лиц с АС без НМК в сравнении со здоровыми лицами имело место повышение ВК, ФГ, АЭ и АТ и ухудшение ДЭ. Степень ухудшения гемореологических характеристик была более выражена у больных ОИИ и ТИА. В острой фазе ОИИ и ТИА характер гемореологических сдвигов практически не различался. Коагулогические показатели и данные «МП» были более существенно изменены при ОИИ, чем при ТИА и АС без НМК. В динамике ОИИ с 1 по 21 день отсутствовали положительные изменения гемореологических параметров, тогда как коагулогические показатели проявляли тенденцию к нормализации по завершении острого периода ИИ. При этом у них наблюдалось дополнительное снижение агромобиенного потенциала сосудистой стенки. У больных в различные фазы ТИА гемореологические изменения к 21 дню оставались такими же как в момент криза. Однако, у них наблюдалась фазность изменений АТ, которая резко возрастала в момент ТИА и существенно снижалась в межкризовом периоде. При этом коагулогические сдвиги у них были менее лабильны, чем АТ. Кроме того, в отличие от ОИИ у больных с ТИА выявляется сохранность агромобиенного потенциала сосудистой стенки, как и больных с АС.

Таким образом, гемореологические сдвиги и усиление тромбогенной активности крови у больных атеросклерозом могут достаточно долго существовать латентно, будучи относительно компенсируемы агромобиенным потенциалом сосудистой системы. Понятному, можно полагать, что, изменения реологических свойств крови, с одной стороны, адекватны структурно-функциональным перестройкам сосудистой системы мозга при атеросклерозе и обеспечивают оптимальную доставку кислорода к тканям мозга, с другой, включаются в патогенетические механизмы тромбо- и атерогенеза и участвуют в развитии нарушений мозгового кровообращения.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕПИ РАУЗА С НЕОДНОРОДНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ.

В.И.Иржак, Т.Ф.Иржак, Л.И.Кузуб.

Институт проблем химической физики РАН,
г.Черноголовка Московской обл.

Разработан алгоритм нахождения релаксационных параметров олигомерных цепей Каргина–Слонимского–Рауза, позволяющий учитывать неоднородное по релаксационным характеристикам строение. Показано, что значения максимального времени релаксации различны в режимах релаксации деформации и напряжения. Наличие в цепи элементов, сильно отличающихся по релаксационным характеристикам, приводит к сокращению числа релаксационных мод вследствие “эффекта пакетирования” – сближения и даже слияния высокочастотных мод релаксации. Спектр времен релаксации при этом кардинально меняется (по сравнению с раузовским), приобретая при определенных условиях немонотонный вид. Релаксационный модуль характеризуется наличием ярко выраженным плато высокоэластичности.

Наличие звеньев с различными релаксационными характеристиками проявляется как дискретный набор релаксационных мод. Положение моды в частотной шкале коррелирует с релаксационными параметрами звена с учетом того, в каком окружении оно находится, причем не только ближние, но более отдаленные по цепи соседи оказывают влияние на величину времени релаксации данной моды. Протяженная последовательность однотипных звеньев проявляет раузовское поведение: число различающихся мод соответствует числу звеньев в этой последовательности.

Предполагается, что звенья с повышенным коэффициентом трения могут моделировать узлы физической сетки в концентрированных полимерных системах, и таким образом предлагаемая модель может быть использована при анализе их структуры и свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и регионального фонда Р2001 подмосковье (код проекта 01-03-97001).

Молекулярная теория нестационарного разрушения эластомеров с физической сеткой

Капранов В.А. *, Соловьев М.Е. **, Иржак В.И. ***

* Ярославский государственный университет, Ярославль, Россия

** Ярославский технический университет, Ярославль, Россия

*** Институт химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Эластомеры с сеткой локализованных межмолекулярных взаимодействий – это широкий класс полимерных систем, обладающих рядом специфических свойств, в частности, аномально высокой прочностью при температурах, меньших температуры разрушения физических узлов.

В основе теории разрушения эластомеров с физ. сеткой положено кинетическое уравнение механически инициированной деструкции молекулярных цепей и уравнения вязкоупругости, допускающие обратимое разрушение узлов сетки в процессе деформации. Скорость разрушения узлов определяется их энергией. Для описания упругого поведения цепей применена негауссовская модель растяжения, что позволяет корректно описывать большие нагрузки и степень удлинения цепей сетки. Для этой модели можно практически полностью описать картину разрушения эластомера для различных условий нагружения и различных термодинамических характеристик узлов.

“Огибающая разрывов” для достаточно большой энергии узлов (порядка энергии хим. связи, 60 КДж/моль) воспроизводит типичное поведение хим. сплющенного эластомера. При уменьшении энергии узлов наблюдается аномальное поведение зависимости прочности, в частности, нарушается принцип ТВС.

Существует температурно-скоростная область, характеризуемая увеличением работы разрушения, что связано именно с неравновесным характером разрушения сетки и объясняется релаксацией физических узлов. Анализ влияния энергии узлов физической сетки на прочность показывает, что существует оптимальное значение энергии, при котором достигается максимальная прочность образца. Этот результат может иметь практическое значение при синтезе полимеров с повышенными прочностными свойствами.

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА ИХ РАСТЕКАНИЕ ПО ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ.

Л.Б.Кандырин, П.В.Суриков, В.Н.Кулезнев.

Московская государственная академия тонкой химической технологии
имени М.В.Ломоносова. 117571, проспект Вернадского, 86, МИТХТ.

kuleznev@unesco.mitht.rssi.ru

Важной задачей при создании полимерных композитов является получение экономичных наполненных материалов на основе термореактивных смол. Одной из областей применения подобных материалов является создание монолитных покрытий бесшовных наливных полов, отличающихся эстетичностью, гигиеничностью и простотой изготовления. Для разработки критерии выбора рецептуры подобных композиций мы исследовали реологические свойства наполненных эпоксидных смол и их способность к растеканию по горизонтальной поверхности. Моделью этого процесса для относительно толстых слоев ньютоновских жидкостей является упрощенное уравнение Навье-Стокса в виде [1]:

$$r = \left(\frac{4 m^3 g}{\pi^3 \rho^2 \mu} \right)^{\frac{1}{8}} t^{\frac{1}{8}}, \quad (1)$$

где r – радиус растекающегося пятна, g – ускорение свободного падения, m – масса композиции, ρ и μ – ее плотность и вязкость, t – время растекания. Для практического применения этого уравнения к процессу растекания наполненных эпоксидных смол необходимо знать их реологические свойства. Измерение вязкости эпоксидных композиций, содержащих разбавитель и наполнители (фракции с размерами частиц 0,1-0,3 мм и 0,005 мм, а также их смесь), проводили на ротационных вискозиметрах Реостест-2 в режиме $\gamma = \text{const}$ и РВ-8 в режиме $t = \text{const}$. Растекание композиций исследовали, измеряя изменение во времени радиуса свободно растекающегося пятна.

Нашли, что вязкость композиций возрастала с ростом степени наполнения – φ , причем при содержании наполнителей 10-30% (об.), композиции обладали ньютоновскими свойствами, при содержании наполнителей 40% у них появлялась аномалия вязкости, а при 50%-ном наполнении возникла предел текучести. Возрастание относительной вязкости определялось «свободным объемом наполненных композиций» в следующем виде [2]:

$$\eta_{\text{отн}} = K(\varphi_{\max} - \varphi)^{-2.5}, \quad (2)$$

где φ_{\max} – коэффициент максимальной упаковки наполнителя.

Экспериментально исследование процесса растекания наполненных композиций показало, что этот процесс хорошо описывается уравнением (1). Для ненаполненных смол первый сомножитель в этом уравнении, определяющийся физическими свойствами растекающейся композиции, и показатель степени при t соответствовали теоретическим значениям. Для наполненных смол показатель степени при t уменьшался с 0,125 до 0,09. Проведенное исследование дало возможность рассчитывать время растекания композиций для наливных полов при значительном изменении содержания и типа наполнителей и вязкости смол, а также ограничить предельное содержание наполнителя для обеспечения свободного растекания.

Литература:

1. Рауд Э.А., Сумм Б.Д. Растекание ньютоновской жидкости по поверхности твердого тела // ДАН СССР, 1972, т.205, с.1134.
2. L.B.Kandyrin, V.N.Kuleznev. Dependence of Viscosity on the Composition of Concentrated Dispersion and the Free Volume Concept of Disperse Systems. //Adv. In Polym. Sci. Springer-Verlag/ V/103, 1992, p. 103.

МЕТАБОЛИЧЕСКИХ Х СИНДРОМ КАК ФАКТОР РИСКА РАЗВИТИЯ СОСУДИСТОЙ ПАТОЛОГИИ У ПОЖИЛЫХ.

КОРКУШКО О.В., ЛИШНЕВСКАЯ В.Ю., ОРЛОВ П.А.
Институт геронтологии АМН Украины, г. Киев

«Метаболический синдром X» - комплекс взаимосвязанных метаболических нарушений, объединенных инсулинорезистентностью, проявляющейся гиперинсулинемией, нарушением толерантности к глюкозе, гипертриглицеридемией, гипоальфаолестеринемией, ассоциируется с нарушениями в системе гемостаза и значительно повышает риск развития острых сосудистых событий – инфарктов миокарда и инсультов. В 5 летних проспективных наблюдениях показано, что смертность от сердечно-сосудистой патологии у лиц, имеющих «множественный метаболический синдром X» в 3 раза выше, чем у лиц без этого синдрома.

Известно, сердечно-сосудистые заболевания значительно распространены у лиц старше 60 лет. Это предполагает наличие дополнительных предрасполагающих факторов риска развития патологии, в числе которых, учитывая возрастные особенности физиологии, существенное место должен занимать метаболический синдром X. В связи с этим в настоящей работе было изучено состояние углеводного и липидного обмена, агрегационная активность тромбоцитов и эритроцитов, функциональное состояние эндотелия микрососудов у здоровых людей 60-79 лет.

Материал и методы. Было обследовано 40 человек 60-79 лет и 20 - 30-40 лет.

Состояние углеводного обмена оценивалось посредством орального теста толерантности к глюкозе и динамике иммуноактивного инсулина во время теста. Агрегационная активность тромбоцитов изучалась *in vitro* по методу G.Borg (1962) на агрегометре «THROMLITE-1600» (Россия). В качестве индуктора агрегации использован адреналин в конечной концентрации 1 мкмоль/л. Функциональное состояние эндотелия изучалось путем измерения объемной скорости кожного кровотока методом лазерной допплеровской флюметрии на аппарате "Transonic" (США) в исходном состоянии, а также после создания реактивной гиперемии. Уровень эндотелина изучался иммуноферментным методом при помощи набора реактивов Endotelin-1 ELISA system производства фирмы AMERSHAM PHARMACIA BIOTECH (Англия). Уровень NO₂ в плазме крови определяли с помощью реактива Грисса. Также, до и после создания венозной окклюзии изучались уровень протеина C, антитромбина III, плазминогена с использованием набора фирм Ренам (Россия). Функциональное состояние эритроцитов определялось с помощью ротационного вискозиметра АКР-2 (Россия) при скоростях сдвига 10-200 сек⁻¹ с расчетом индекса деформируемости (ИДЭ) и индекса агрегации эритроцитов (ИАЭ).

Уровень триглицеридов изучался унифицированным методом по реакции с ацетиласетоном.

Результаты исследования. Обследованные были разделены на две группы: с нормальной и со сниженной толерантностью к глюкозе. При этом в группе 30-40 лет процент лиц со сниженной толерантностью к глюкозе составил 9%, а в группе 60-79 лет – 44%. У больных с нормальной гликемической кривой отмечалась нормальная инсулинемическая реакция, тогда как сниженная толерантность к углеводам сопровождалась гиперинсулинемией со снижением раннего инсулинового ответа на глюкозный стимул. У лиц с гиперинсулинемией наряду с нарушением углеводного обмена имело место повышение уровня триглицеридов, увеличение агрегационной активности тромбоцитов и эритроцитов и нарушение функционального состояния эндотелия, которое проявлялось в нарушении синтеза эндотелием эндогенных вазодилататоров, повышении уровня эндотелиальных вазоконстрикторов, нарушении антикоагулянтной, антиагрегантной и фибринолитической функций эндотелия.

Выводы. Результаты исследования свидетельствуют о широком распространении метаболического Х синдрома в группе обследованных пожилого возраста, что является значимым фактором риска развития сердечно-сосудистой патологии. Высокий риск сердечно-сосудистой патологии в этой группе подтверждает также повышенная агрегационная активность тромбоцитов и эритроцитов, наличие эндотелиальной дисфункции у лиц с нарушением липидного и углеводного обмена.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ И ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА ЧАСТИЧНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРИМИДА

Т.А.Костерева, А.Л.Диденко, Н.А.Калинина, И.Г.Силинская,
В.М.Светличный, Ю.Н.Панов и В.В.Куряевцев

Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31

Определены молекулярные массы полiamидокислоты на основе диангидрида 3,3',4,4'-резорцинитетракарбоновой кислоты и 4,4'-бис(п-аминофенокси)дифенила при поликонденсации в амидных растворителях методами вискозиметрии и светорассеяния в зависимости от избытка диангидрида по сравнению с диамином в соотношении 1.03:1, 1.05:1 и 1.1:1 или при ограничении роста цепи фталевым ангидридом в соотношении диангидрид/диамин/фталевый ангидрид 0.9:1:0.2, 0.95:1:0.1 и 0.97:1:0.06 (мол). Из полiamидокислоты в результате термической имидизации при прогреве до 280⁰C образуется частичноизвестный расплав диангидрида. Целью работы было получение полимера, который образует устойчивый расплав при 330⁰C и при охлаждении может рекристаллизоваться. Плавление и рекристаллизация облегчаются при уменьшении молекулярной массы полимера и при добавке олигоимида в количестве 3, 5 и 10%.

Исследованы реологические свойства расплавов полиямида при двух температурах 330 и 350⁰C в зависимости от следующих параметров: 1) избытка диангидрида по сравнению с диамином, 2) добавки олигоимида при разбалансе мономеров и 3) введения фталевого ангидрида.

Показано, что полиямида может быть использован в качестве связующего для создания новых высокотермостойких композиционных материалов.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Российской Фонд Фундаментальных Исследований, грант №00-15-97297

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОНАПЛНЕННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ОРГАНОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ АРАМИДНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ ВОЛОКОН

С.В.Котомин

Институт Нефтехимического Синтеза РАН

Важная роль в разработке фундаментальных основ технологии термопластичных композитов принадлежит изучению реологических процессов, происходящих при совмещении волокон с полимерной матрицей и пропитке волокнистых структур высоковязкими расплавами термопластичных полимеров.

В результате проведенных исследований определены основные реологические особенности и физико-химические закономерности процессов получения и переработки высоконаполненных и предельноармированных органопластиков на основе арамидных и композитных волокон и термопластичных матриц, в том числе из термотропных ЖК-полиэфиров.

Сформулированы основные научные принципы, объединяющие макро- и нанореологические подходы к анализу процессов формирования высоконаполненных полимерных композитов.

На основе разработанных методик экспериментально определены основные параметры поверхностного взаимодействия армирующих волокон с расплавами термопластов наполнителей.

Предложена модель процесса пропитки волокнистых структур вязкопластичными расплавами в условиях неустановившегося течения, исследовано уплотнение и спекание волокнистых полуфабрикатов в процессе пропитки.

Продемонстрировано торможение релаксационных процессов вследствие взаимодействия поверхности наполнителя с расплавом при течении и фазовом разделении в смесях полимеров, а также кинетический характер формирования адгезионного контакта поверхность волокна - полимерная матрица.

Выявлены особенности пропитки волокнистых наполнителей вязкопластичными расплавами на основе ЖК-полиэфиров и их смесей с другими расплавами термопластов, показана единая природа явлений скольжения расплава матричного полимера и проявления предела текучести при течении расплава в капиллярно-пористой системе волокнистого наполнителя.

Полученные результаты способствовали разработке высоконаполненных полимерных композитов без применения растворных технологий.

СПЕКТРЫ МУТНОСТИ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ МОНТМОРИЛЛОНИТА В МИНЕРАЛЬНОМ МАСЛЕ

С.В.Котомин, В.Г.Куличихин
Институт Нефтехимического Синтеза РАН
В.И.Кленин
Саратовский Университет

Размеры дисперсных частиц играют важную роль в реологическом поведении системы. Прозрачность нанокомпозитов на основе наноглин в видимой области света является уникальным свойством этих материалов, сохраняющимся до содержания наполнителя 20-25 % (масс.), что позволяет использовать методы светорассеяния для анализа размеров частиц и их распределения по размерам в области УФ – и видимого света.

Ранее нами была разработана простая методика анализа размера частиц в гетерогенных полимерных системах по спектрам поглощения.

Для экспериментов использовались два типа наноглин (монтмориллонита) обработанных методом ионного обмена – Cloisite 15 производства фирмы Southern Clay (США) и DODA 757 полученного TNO (Голландия).

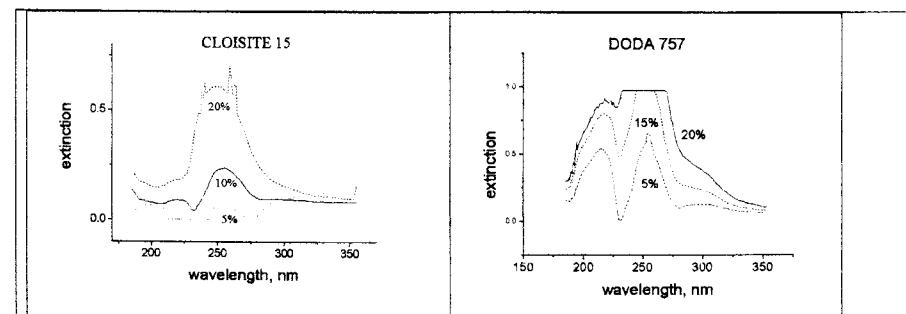
Спектры поглощения дисперсий глины в парафиновом масле изучали с помощью спектрофотометра Specord UV-VIS 61 в интервале 180-500 нм.

Как видно из представленных спектров поглощения, для 5% дисперсий глины Cloisite 15 наблюдается максимум поглощения в области 250 нм. При увеличении концентрации интенсивность поглощения увеличивается практически без изменения положения пика.

Для глины DODA 757 наблюдается два пика поглощения в ближней УФ-области, один в том же интервале как для Cloisite 15, а другой при более коротких волнах – при 215 нм. Согласно теории дифракции в коллоидных системах, средний размер частиц соотносится с положением максимума на спектрах поглощения следующим образом:

$$r = \frac{3\lambda_{\max}}{4\pi(\mu_2 - \mu_1)}$$

где r – размер частицы, λ – положения пика поглощения (длина волны)
Используя значения коэффициентов рефракции для парафинового масла $\mu=1.412$ и для слюды $\mu=1.561$, получаем для $\lambda_2=250$ нм, $r=398$ нм и для $\lambda_1=215$ нм $r=342$ нм.



Полученные результаты свидетельствуют о возможном бимодальном распределении частиц в образце глины типа DODA 757.

ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ПЛЁНКИ ИЗ СМЕСЕЙ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФАЛАТА И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Красникова Н.П¹, Моравец Ю.², Галески А.², Працела М.³

¹Институт нефтехимического синтеза РАН, 119991 Москва, Ленинский пр.29, zaikin@ips.ac.ru

²Центр молекулярных и макромолекулярных исследований ПАН, Лодзь, Польша

³Центр изучения макромолекулярных материалов, Пиза, Италия

Вторичное использование отходов полимерных материалов является одной из важных проблем химии полимеров и охраны окружающей среды. Среди отбросов термопластов значительную часть составляют изделия из полиэтилена высокой плотности (ВППЭ) и полиэтилентерефталата (ПЭТ) – упаковочные контейнеры.

Смешением и экструзией этих материалов с добавлением совместающего компонента-сополимера этилен-глицидилметакрилата (ЭГМА) получены совместимые смеси состава 75 вес% ПЭТ/25вес%ВППЭ, 4pph ЭГМА. Ориентация пленок проведена в промышленном масштабе в 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 раза. Изучена структура и физико-механические свойства материалов вдоль и поперек направления ориентации.

Для характеристики дисперсии компонентов и структуры фаз в смеси использован сканирующий электронный микроскоп. Добавление совместителя ЭГМА эффективно изменяет морфологию смеси. Дисперсная фаза образует меньшие включения с лучшей адгезией к матрице. Ориентация кристаллической фазы ПЭТ в ориентированных образцах изучена посредством рентгеновских дифракционных полосных фигур. Механические свойства исследованы при растяжении пленок вдоль и поперек направления ориентации при 23°C со скоростью 50 мм/мин: в перпендикулярном направлении они не зависят от степени ориентации и подобны свойствам неориентированных пленок. Охарактеризованы динамические механические свойства, температуры фазовых переходов. Измерения плотности и термической усадки позволили сделать заключение о наличии полостей в материале.

Показано, что кристаллическая фаза ПЭТ в ориентированных пленках (растяжение в 4 раза) упрочняет материал. Сегменты цепей в аморфной фазе ориентированы вдоль направления растяжения, а перпендикулярно направлению растяжения наблюдалась псевдогексагональная упаковка этих сегментов. Такая текстура ориентированной аморфной фазы ПЭТ отмечена впервые.

Оrientированные пленки изученных смесей вторичных ПЭТ/ВППЭ показывают разрывные прочности до 120 МПА и удлинение при разрыве до 40%. Полученные полимерные высокопрочные материалы перспективны для технических целей.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАСЛОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

С.А. Купцов*, Т.И. Мединцева**, Н.А. Ерина**,

Д.М. Бессмертных*, Э.В. Прут**

*Московский педагогический государственный университет,

119881, Москва, ул. М. Пироговская, 1

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

119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Одной из актуальных проблем при создании гетерофазных полимерных систем на основе кристаллических полиолефинов является направленное регулирование условий их формирования с целью получения заданной структуры. Смеси изотактического полипропилена с этилен-пропиленовым маслом были исследованы методами дифференциально-сканирующей калориметрии, атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что введение масла приводит к снижению температуры и теплоты плавления, изменению морфологии. Изучена кинетика кристаллизации и показано, что наблюдаемые структурные изменения хорошо коррелируют с уменьшением скорости кристаллизации полипропилена. Предположено, что изменения структуры связаны с возможным растворением масла в аморфной фазе полипропилена. Показано, что введение масла в полипропилен свыше 5 м.ч. ухудшает механические характеристики смесей, в то же время их вязкость повышается.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32947)

ОСОБЕННОСТИ КОРРЕКЦИИ ЭНДОТЕЛИАЛЬНОЙ ДИСФУНКЦИИ У БОЛЬНЫХ ИБС СТАРШИХ ВОЗРАСТОВ.

Лишинская В.Ю., Коркушко О.В., Дужак Г.В.

Институт геронтологии АМН Украины, г.Киев, Украина

В проведенных ранее исследованиях нами показано, что старение организма сопровождается изменением функционального состояния эндотелия. Учитывая, что у больных ИБС старших возрастов эндотелиальная дисфункция является одним из основных патогенетических механизмов прогрессирования заболевания, а также в связи с наличием возрастных предпосылок к нарушению функции эндотелия, нами были изучены возможности коррекции эндотелиальной дисфункции препаратами циаргинин, ингибитором АПФ эналаприлом и дипиридамолом.

Материал и методы. Было обследовано 60 больных в возрасте 60-74 лет с диагнозом ИБС: стабильная стенокардия. I-II функционального класса. Средняя продолжительность заболевания 10,2 года. Функциональное состояние эндотелия изучалось методом лазерной допплеровской флюметрии на аппарате «Transonik» (США) по разработанной нами методике. Оценивалась объемная скорость кожного кровотока на тыльной поверхности предплечья в исходном состоянии, а также после создания реактивной гиперемии и внутрикожного введения адреналина. Уровень эндотелина изучался иммуноферментным методом при помощи набора реактивов Endotelin-1 ELISA system производства фирмы AMERSHAM PHARMACIA BIOTECH (Англия). Уровень NO₂ в плазме крови определяли с помощью реактива Грисса. Также, до и после создания венозной окклюзии изучались уровень протеина C, антитромбина III, плазминогена с использованием набором фирмы Ренам (Россия). 20 человек из группы получали циаргинин в дозе 10 мл 3 раза в сутки в течение 20 дней. 20 – эналаприл (Эднит, фирмы Гедеон Рихтер) в дозе 2,5 мг 2 раза в день в течение 20 дней и 20 дипиридамол (курантил, фирмы Берлин Хеми) в дозе 25 мг 3 раза в сутки.

Результаты. Полученные результаты свидетельствуют о том, что все использованные препараты способствовали стабилизации функционального состояния эндотелия: после курсового увеличивался прирост объемной скорости кожного кровотока на пике реактивной гиперемии, увеличивалось время гиперемии. Спастическая реакция на введение адреналина была достоверно менее выраженной. Соответствующей была динамика уровня NO₂ и эндотелина-1. Также было выявлено положительное влияние препаратов на анти тромбоцитарные, антикоагулянтные и фибринолитические свойства эндотелия, причем наиболее эффективным в этом аспекте оказался эналаприл.

Следует отметить, что положительное влияние на эндотелий препараты оказывали уже после приема первой дозы. Максимум реакции отмечался через 3 часа после приема 10 мл циаргинина и дипиридамола и через 6 часов после однократного приема 5 мг эналаприла.

Учитывая, что использованные препараты имеют различный механизм коррекции функционального состояния эндотелия данные, полученные в результате их использования представляются важными для объяснения механизмов эндотелиальной дисфункции у больных ИБС старших возрастов.

Выводы. Для коррекции функционального состояния эндотелия у больных ИБС старших возрастов эффективны препараты содержащие L-аргинин – предшественник NO, препараты, стимулирующие эндотелий-зависимую вазодилатацию (ингибиторы АПФ) и препараты, повышающие уровень циклических нуклеотидов (дипиридамол). В дальнейшем может быть показана эффективность комбинированного применения указанных препаратов.

Non-linear Viscoelastic Properties of Highly Concentrated Emulsions at Low Stresses

I. Masalova, P.T. Slatter and V. Mansurov,

Civil Engineering Department, Engineering Faculty, Cape Technikon, Cape Town,
South Africa.

PO Box 652 Cape Town 8000 South Africa.

Email:masalova@ctech.ac.za,

tel: 27 21 460 35 65,

fax: 27 21 460 37 10.

Abstract

Creep function at low stresses and the components of dynamic modulus as a function of amplitude of deformation at different frequencies of the oscillating stress were measured by means of an MCR 300 Paar Physica rheometer.

The experimental data was obtained for the water/oil emulsions with approximately 94% of dispersed phase. In general, these emulsions manifested remarkable non-linear viscoelasticity, even at small stresses. The creep curve was analysed by the Burger model, and the coefficients of the model presented as a functions of applied stress. The dissipation energy at the minimum value of the loss modulus was plotted against the strain amplitude and the frequency of the oscillating stress. As a result of this analysis, an experimental window for the measurements of the components of dynamic modulus versus frequency of the oscillating stress was obtained.

Взаимодействие различных полисахаридов с водой.

Макарова В.В., Авдеев Н.Н., Калинина Ю.Г., Смирнова Н.М. (ИНХС РАН),
Parandoosh S. (Corium Int., USA).

С целью подбора оптимального состава лиофильной части гидроколлоидов для адгезивов медицинского назначения исследовали взаимодействие с водой натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), оксипропилцеллюлозы (ОПЦ) различных молекулярных весов (80 000, 140 000, 370 000, 1 150 000) и агар-агара. Кроме того, для сравнения был исследован процесс растворения в воде поливинилпирролидона (ПВП).

Для оценки совместимости и скорости взаимодиффузии использовали метод интерференционной микроскопии, позволяющий непосредственно наблюдать взаимное проникновение индивидуальных компонентов бинарной системы друг в друга. Процесс взаимодействия воды с полисахаридами проводили при постоянной температуре 36 - 37°C, т.е. при температуре эксплуатации. Вязкость 20% водных растворов оценивали методом ротационной вискозиметрии на приборе «Реотест» при температуре 37°C.

Обнаружили, что ОПЦ, Na-КМЦ и ПВП при данной температуре полностью совместимы с водой, но интерферограммы для этих систем различны. Из-за жидкокристаллической природы ОПЦ при растворении её в воде помимо «раствора» наблюдали «гель», визуально идентифицируемый как раствор с более высокой оптической плотностью. С увеличением молекулярной массы полимера толщина слоя «геля» увеличивается. В случае с Na-КМЦ интерферограммы не отличались от типичных для систем полимер - растворитель. При растворении ПВП в воде, кроме истинного растворения, наблюдали отрыв частичек вещества от межфазной границы. В отличие от ОПЦ, Na-КМЦ и ПВП, агар-агар при 36-37°C нерастворим в воде, но интенсивно набухает в ней. Растворение имеет место при температуре выше 96°C, причем при охлаждении даже 1% раствора образуется прозрачный студень.

Расчет эффективных коэффициентов взаимодиффузии (D_v) показал, что ПВП растворяется в 2 раза быстрее, чем Na-КМЦ и почти в 4 раза быстрее чем ОПЦ близкой молекулярной массы. D_v для ОПЦ (1 150 000) почти в 2 раза ниже, чем D_v Na-КМЦ, но скорость диффузии возрастает с уменьшением молекулярной массы ОПЦ, достигая величин, характерных для Na-КМЦ.

Анализ полученных значений вязкости 20% водных растворов показывает, что Na-КМЦ обладает наибольшей вязкостью, в то время как ПВП наименьшей. В случае ОПЦ вязкость существенно зависит от молекулярной массы, поэтому в качестве потенциально пригодных компонентов гидрофильной части гидроколлоидов были выбраны: ОПЦ средней молекулярной массы (как водорастворимый полимер) и агар-агар (как набухающий в воде полимер).

On the stability of De Witt liquid to shear disturbances

Igor A. Mackarov

The International Business Alliance Company,

Bogdanovich, 155, Minsk, 220040, Belarus

The flow between two plates is considered of a liquid meeting De Witt rheological state equation containing Jauman derivative. As a result of the analytic consideration, stability and instability of the flow to plane shear disturbances are shown to take place with Deborah numbers less and greater than 1 respectively. The transient flow stabilization phase is studied numerically and analytically, comparison is made with the case of Oldroyd-B liquid, neutral stability curves for this phase are presented. An important role is pointed out of the considered type of disturbances in the total number of perturbations, a liquid can be affected by.

СОВРЕМЕННЫЕ ПАРА-АРАМИДНЫЕ ВОЛОКНА - ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА. НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ ОАО "ТВЕРЬХИМВОЛОКНО" И ВНИИПВ.

к.т.н. Мачалаба Н.Н., проф. Перепелкин К.Е., д.т.н. Будницкий Г.А.
ОАО "ТВЕРЬХИМВОЛОКНО", ВНИИ Полимерных Волокон

Разработка и организация выпуска ароматических пара-полиамидных волокон в России и США явились важным шагом в области развития материалов технического назначения. По свойствам, а соответственно применению, эти волокна включают две группы: армирующие высокомодульные ($E_{дин} = 140\div170$ ГПа) и среднемодульные ($E_{дин} = 70\div90$ ГПа). Регулирование их свойств достигается как изменением молекулярного состава, так и условий получения.

Разработки пара-арамидных волокон велись по двум путям: на основе гетероциклических пара-полиамидов в России и карбоциклических пара-полиамидов в США. Самые высокие свойства среди всех видов пара-арамидных волокон мира имеют гетероциклические волокна СВМ и Армос[®], разработанные во ВНИИПВ и ОАО "Тверьхимволокно" на базе научных и технологических исследований совместно с рядом отечественных академических школ и в тесном сотрудничестве с другими отраслевыми организациями.

Формование волокон и нитей СВМ и армос ведется по мокрому методу. Волокна после формования вытягиваются, промываются от остатков растворителя и высушиваются. Обычно все указанные операции производятся непрерывно по мере движения нити. В процессах последующей термической обработки и незначительной термовытяжки упорядоченность структуры возрастает. Свежесформованные нити имеют $\sigma^* = 0,8\div2,0$ ГПа, а после термических операций для армирующих нитей $\sigma^* = 4,0\div5,5$ ГПа и выше (по методу микропластика).

Важным для получения пара-арамидных нитей с максимальным комплексом механических свойств является нахождение оптимума условий структурообразования с учетом термодинамических и кинетических особенностей этого процесса. Переход от термодинамически более выгодного состояния трехмерного упорядочения ароматических гомополимеров в растворе (ПФТА) к менее структурированным изотропным растворам гетероциклических полимеров позволило изменить кинетику структурообразования при формировании волокон и добиться особенно высокой ориентационной упорядоченности, хотя трехмерная упорядоченность заметно уменьшилась. Одновременно были разработаны новые технологические приемы и усовершенствовано аппаратурное оформление технологического процесса.

Аналогичное влияние деструктурирования раствора на повышение механических свойств было ранее замечено и для полужесткоцепных полимеров (целлюлозы и ПАН).

Наряду с высокими механическими свойствами, гетероциклические пара-арамидные нити СВМ и армос имеют высокую температуру стеклования, являются высокотермостойкими в условиях длительной эксплуатации (до 250 - 330 °C) и трудногорючими (кислородный индекс до 40 - 45 %). Они по этим показателям существенно превосходят нити на основе ПФТА.

Изучены строение, свойства и определены оптимальные области применения указанных волокон, нитей и материалов на их основе. Во ВНИИПВ и ОАО "ТВЕРЬХИМВОЛОКНО" ведутся исследования по дальнейшему повышению уровня свойств выпускаемых пара-ароматических волокон и нитей.

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Т.И. Мединцева*, В.Е. Древаль**, В.Г. Куличихин**, Э.В. Прут*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский пр., 29

Термопластичные эластомеры (ТПЭ), полученные методом динамической вулканизации, представляют собой многокомпонентные полимерные смеси, которые имеют при комнатных температурах механические свойства эластомеров, а при повышенных температурах – реологические свойства термопластичных полимеров. Было изучено реологическое поведение ТПЭ на основе изотактического полипропилена и этилен-пропилен-диеновых сополимеров (СКЭПТ) в зависимости от содержания масла в смеси и количества сшивающего агента.

Было показано, что изученные полимеры и смеси на их основе демонстрируют нелинейное реологическое поведение, значения эффективной сдвиговой вязкости монотонно уменьшаются с ростом напряжений сдвига, при этом наклон кривых зависит от типа полимера и соотношения ПП/СКЭПТ. Соблюдается правило логарифмической аддитивности начальных вязкостей для ТПЭ, не содержащих масла. Маслонаполненные смеси ПП/СКЭПТ-2 демонстрируют отрицательное отклонение от правила логарифмической аддитивности начальных вязкостей.

Динамическая вулканизация существенно повышает вязкость ТПЭ на основе ПП/СКЭПТ. С увеличением концентрации сшивающего агента вязкость изученных смесей растет, при этом добавление масла практически не снижает вязкость данных ТПЭ.

Показана применимость метода температурно-инвариантной характеристики вязкости для ТПЭ, что позволяет прогнозировать реологическое поведение исследованных материалов в расширенном диапазоне скоростей сдвига.

Кинетический фактор в реологии олигомерных систем

С.М.Межиковский

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН

117977 Москва. ул. Косыгина, 4

E-mail: mezlik@polymer.chph.ras.ru

Одной из особенностей олигомеров, отличающей их от низкомолекулярных и высокомолекулярных жидкостей, является то, что в таких системах после прекращения внешнего воздействия (или изменения параметров состояния) времена структурной релаксации могут быть соизмеримы с временем наблюдения за объектом. Это создает определенные трудности при экспериментальном изучении олигомерных систем. В идентичных экспериментах, различающихся только температурно-временной предысторией образцов возможен значительный разброс значений измеряемого в эксперименте показателя, что связано с тем, что, если системы не равновесны, то, имея разные стартовые условия, они в момент измерения могут находиться на разном удалении от точки равновесия, а значит и характеризоваться разной структурной организацией. Разные структуры, естественно, могут по разному «откликаться» на «запрос» экспериментального зонда, если, конечно, разрешающая способность данного метода соизмерима с временами жизни соответствующих структур.

Ситуация усугубляется тем, что времена релаксации на разных уровнях структурной организации (молекулярном, надмолекулярном и фазовом) могут существенно различаться. Для олигомерных жидкостей характерны

- сравнительно быстрое (минуты, часы) достижение концентрационного равновесия на уровне молекулярной структуры и
- большая длительность (сутки и даже месяцы) установления равновесной функции распределения по параметрам надмолекулярной структуры, причем для разных параметров времена релаксации могут существенно различаться.

Поэтому понимание роли кинетики формирования структур, определяющих статические и динамические свойства, в частности, реологические характеристики жидкости, и учет скорости их релаксации к состоянию термодинамического равновесия, для олигомерных систем принципиально важны.

В докладе рассматриваются экспериментальные и теоретические исследования последних лет о влиянии температурно-временной и деформационной предыстории олигомерных систем на их макроскопические свойства, а также обсуждаются некоторые проблемы, обусловливающие взаимосвязь между кинетикой установления термодинамического равновесия в олигомерных системах и их реологическими свойствами.

УДК 616.72-002.77-085Ю382/385:616.15

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРОВИ И ПЛАЗМЫ БОЛЬНЫХ РЕВМАТОИДНЫМ АРТРИТОМ В ПРОЦЕССЕ МЕДИКАМЕНТОЗНОЙ И КОМБИНИРОВАННОЙ С ПЛАЗМАФЕРЕЗОМ ТЕРАПИИ

Н.П. Митьковская, Е.С. Бельская, С.В. Виланская

Белорусский государственный медицинский университет

Институт тепло-массообмена АН РБ

Ревматоидный артрит (РА) - системное аутоиммунное заболевание соединительной ткани с преимущественным поражением суставов, в процессе прогрессирования которого согласно литературным данным у части больных отмечается значительное изменение реологических свойств крови и плазмы.

Целью исследования является изучение влияния общепринятой медикаментозной и комбинированной с плазмаферезом терапии на эти свойства. Изучались образцы крови и плазмы 30 больных РА II-III степени активности в процессе медикаментозной терапии и 15 доноров. Диагноз у всех больных был установлен на основании критерий АРА. Все больные получали нестероидные противовоспалительные препараты и препараты базисной терапии.

Измерения кривых течения производились при температуре 30°C на ротационном вискозиметре с соосно-цилиндрическим рабочим узлом, реализующим течение Куэтта, в диапазоне скоростей сдвига: 1.71 - 54.21 c⁻¹ - для крови и 12.34 - 186.41 c⁻¹ - для плазмы.

Одновременно проводились измерения показателя гематокрита с целью коррекции вязкости крови на микрогематокритной центрифуге Microspin. Средняя величина показателя гематокрита для больных РА не менялась в процессе лечения и составила 39.1±1.2%.

Для моделирования реологического поведения крови использовалась трёхпараметрическая модель, согласно которой вязкость крови можно описать уравнением $\eta = \eta_\infty + \eta_0 / (\dot{\gamma}^* + \gamma)$, где η_∞ - гидродинамическая вязкость, т.е. вязкость, которую имела бы суспензия частиц в отсутствие любого взаимодействия между ними, за исключением гидродинамического; $\dot{\gamma}^*$ - константа кажущейся кинетической скорости разрушения структурных единиц; γ - прочность структуры, образованной форменными элементами крови, чем выше значение этого параметра, тем сложнее разрушить агрегаты.

Были получены средние параметры модели для пациентов с РА:

1) до лечения:

$$\eta = 4,83 \pm 0,81 \text{ мПа} \cdot \text{с} \quad (\text{приведена к показателю гематокрита } 45\%), \\ \tau_s = 32,36 \pm 4,41 \text{ мPa}, \gamma = 2,41 \pm 0,65 \text{ с}^{-1}$$

2) после лечения:

$$\eta = 4,44 \pm 0,73 \text{ мПа} \cdot \text{с} \quad (\text{приведена к показателю гематокрита } 45\%), \\ \tau_s = 29,39 \pm 3,91 \text{ мPa}, \gamma = 2,14 \pm 0,5 \text{ с}^{-1}$$

Средние параметры модели для доноров:

$$= (4,0 \pm 0,21) \text{ мПа} \cdot \text{с}, H = 45\%. \quad T_s = (40,99 \pm 5,87) \text{ мPa}, \gamma = (4,17 \pm 0,89) \text{ с}^{-1}$$

Для моделирования реологического поведения плазмы использовалась ньютонаевская модель. Средняя вязкость плазмы больных РА:

- 1) до лечения: 1.62±0,32 мПа·с,
- 2) после лечения: 1.50±0,21 мПа·с.

Средняя вязкость плазмы доноров составила 1.41±0,12 мПа·с.

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе медикаментозной терапии в изучаемой группе больных отсутствовала статистически достоверная нормализация реологических показателей крови и плазмы. Однако, у части больных отмечалось выраженное уменьшение этих показателей.

Таким образом, необходимо дальнейшее исследование влияния различных вариантов медикаментозной терапии на реологические свойства крови и плазмы больных с РА с целью установления дифференцированного подхода к коррекции имеющихся реологических нарушений.

**Вязкоупругие и реологические свойства полиуретана Дуотан – 65,
угле-пластиков и органо-пластиков на его основе.**

Михайлов А.А.*., Юдин В.Е.*., Губанова Г.Н.*., Костерева Т.А.*.,
Сидорович Е.А.**, Попова Е.Н.*., Гофман И.В.*

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
Институт синтетического каучука, Санкт-Петербург, Россия

В работе показана возможность получения волокнистых композиционных материалов в виде микропластиков, кольцевых и цилиндрических образцов на основе полиуретановой матрицы и высокопрочных, высокомодульных волокон: углеродного (Торейка) и органического типа (Кевлар, СВМ, ТВИМ, ПЭ-Дайнами). Анализ реологических свойств чистой полиуретановой матрицы показывает, что скорость нарастания вязкости расплава зависит от температуры. При 20°С вязкость расплава нарастает от 10 Па с до 100 Па с за 1 час, что является достаточным для проведения качественной пропитки жгута органо- или угле- волокон для получения композиционных материалов.

Вязкоупругие свойства полиуретановой матрицы и композитов на их основе были получены на маятниковом эластометре, разработанном в институте синтетического каучука (Санкт-Петербург). Результаты динамических механических испытаний показывают, что в области комнатных температур, тангенс угла механических потерь волокнистого композита в 4-5 раз выше, чем у чистой полиуретановой матрицы, практически не зависит от типа волокна.

Наиболее высокие значения по прочностным и упругим характеристикам демонстрируют композиты на основе углеродных волокон Торейка T700:

Модуль упругости на сжатие, МПа	178.1
Модуль упругости при изгибе, МПа	106
Прочность микропластика, МПа	2500
Прочность кольцевого образца, МПа	1650

Композиты на основе органических волокон типа Кевлар, СВМ, ТВИМ имеют более низкие значения прочности на сжатие, что обусловлено частичной фибрillизацией в процессе испытаний.

Разработанные композиты на основе угле- и органо-волокон с полиуретановой матрицей могут быть использованы в качестве материалов конструкционного назначения.

COMPUTER SIMULATION OF A DENDRIMER IN AN ELONGATIONAL FLOW

Neelov I.M.***, Adolf D.B.** and Davies G.R.**.

*Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Russia, 199004, St. Petersburg, Bolshoi pr. 31, neelov@imc.macro.ru
** IRC in Polymer Science and Technology, University of Leeds, LS2 9JT, UK

The simulation of dendritic molecules of different generations in an elongational flow has been performed by the method of Brownian dynamics. Freely-jointed bead-rod model with excluded volume and hydrodynamic interactions was used. The transition to the stretched state at some critical value of the elongational rate was observed both for models with and without hydrodynamic interactions. The dependence of the critical rate on the generation number was obtained. The density profile and the distribution of terminal groups were calculated at different elongational rates. The values of critical elongational rate were compared with those of characteristic relaxation times of a dendrimer.

Acknowledgments

This work was carried out with the financial support of Russian Foundation of Basic Research (grant 02-03-33135), Russian Federal Program "Integration", INTAS (projects 99-1114, 00-712), EPSRC (grant GR/M64215) and ESF Program "SUPERNET"

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНОЙ ДОБАВКИ.

Несын Г.В.* , Манжай В.Н.**, Илюшников А.В.*

* Томский Политехнический Университет, 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30
** Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, пр. Академический, 3

В последнее десятилетие обыденной практикой в трубопроводном транспорте нефтей стало применение противотурбулентных добавок, которые используются для увеличения пропускной способности трубопроводов или с целью уменьшения энергозатрат на единицу перекачиваемой жидкости при сохранении величины объёмного расхода. Для широкомасштабного использования энергосберегающих технологий необходимой является многотоннажная промышленная наработка кондиционного полимера с заданными реологическими свойствами, которые зависят от многочисленных параметров синтеза: химической природы мономера, растворителя и катализаторного комплекса, температуры и концентрации используемых компонентов, а также времени синтеза.

На производственных мощностях Томского нефтехимического завода нами отработана технология синтеза полимерного концентрата в промышленных реакторах. Подобраны оптимальные условия синтеза и наложен экспресс-контроль гидродинамической эффективности получаемого продукта в зависимости от конверсии мономера. Найдено аналитическое выражение зависимости глубины превращения мономера от времени синтеза, которое позволяет останавливать процесс в нужный момент и производить выгрузку полученного концентрата. Необходимость своевременного обрыва полимеризации обусловлена тем, что в ходе синтеза по мере приближения конверсии к 100 % идет обеднение реакционной среды мономером. Это приводит к образованию на заключительной стадии процесса низкомолекулярных баластных "хвостов", которые не способны снижать сопротивление, а лишь увеличивают вязкость конечного продукта, что затрудняет последующие технологические операции (выгрузку из реактора и введение в трубопровод). Уменьшение времени синтеза также позволяет повысить производительность реактора, работающего в периодическом режиме.

Наработанные промышленные партии полимерного концентрата были испытаны в натурных экспериментах на магистральных нефтепроводах. Полученные значения снижения гидродинамического сопротивления (более 20%) при концентрациях полимера, не превышающих 10 г/м³ свидетельствует о том, что синтезированные противотурбулентные агенты по технологическим свойствам не уступают лучшим мировым аналогам.

Механические свойства смесей поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля при одноосном растяжении.

--М.Б. Новиков, М.М. Фельдштейн

Институт нефтехимического синтеза РАН им. Топчиева А.В.
Москва 119991 Ленинский проспект 29

Растворы высокомолекулярного поливинилпирролидона (ПВП) в короткоцепном полиэтиленгликоле (ПЭГ) представляют интерес в связи с их необычными физическими свойствами, такими, как адгезия к субстратам различной природы. Адгезия в таких смесях проявляется в чрезвычайно узком композиционном диапазоне. Ранее [1] было высказано предположение о существовании в системе ПВП-ПЭГ двух сеток. Одна из них представляет собой узлы физических зацеплений длинных цепей ПВП. Другая образована водородными связями между концевыми гидроксильными группами ПЭГ и карбонильными группами в мономерных звеньях ПВП.

Механические свойства систем поливинилпирролидон—полиэтиленгликоль изучены как функция концентрации ПЭГ и содержания абсорбированной воды методом одноосного растяжения. Показано, что ПЭГ и вода являются пластификаторами для стеклообразного ПВП. Предел прочности пленок непрерывно уменьшается с увеличением влагосодержания в смеси. В то же время, увеличение концентрации ПЭГ до 39% не сопровождается значительным понижением предела прочности и падает для систем содержащих 41 и более процентов ПЭГ, что определяет разный механизм действия пластификаторов в этой системе. Общая работа деформации до разрыва также имеет выраженный максимум в области 36-39% ПЭГ, который совпадает с максимумом работы адгезии [2]. Было также исследовано поведение смесей ПВП-ПЭГ при циклических деформациях. Установлено, что коэффициент механических потерь минимален в области 36%-ой концентрации ПЭГ, а выносливость образца к циклическим деформациям максимальна.

Системы на основе поливинилпирролидон—полиэтиленгликоль проявляют вязко—упругие свойства типичные для высокомолекулярных материалов. Модуль упругости этой системы типичен для адгезивов чувствительных к давлению. Установлено, что адгезия в таких системах определяется общей работой упруго-пластической деформации и балансом сил когезии (мерой которой служит предел прочности) и текучести полимерной системы (мерой которой служит максимальное относительное удлинение при разрыве).

1. М.М. Фельдштейн, Л.Л. Лебедева, Г.А. Шандрюк, С.В. Котомин, С.А. Купцов, В.Е. Игонин, Т.Е. Гроховская, В.Г. Куличихин, Высокомолек. Соед., 41(А), №8, 1999, с.1316-1330
2. M.B.Novikov, M.M. Feldstein, Proceed. 25th Annual Meeting Adhesion Soc. and 2nd World Congress on Adhesion and Relative Phenomena, February 2002, Orlando, FL, vol.2 (Poster Presentations), p. 93-95

Математические модели адаптации и активации

П.Ф. Овчинников
Одесса

Адаптация – это процесс приспособления объекта исследования к изменившимся условиям существования объекта. Активация – это тоже процесс, происходящий в объекте, обеспечивающий улучшение условий существования объекта. Из этих определений следует тесная связь между активацией и адаптацией. Часто говорят, адаптация есть длительный процесс активации. Адаптация возможна тогда, когда есть активация. Если адаптацию описать некоторой функцией n переменных $f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(X)$ или функционалом тоже от n функциональных переменных $I(y_1, y_2, \dots, y_n) = I(Y)$, то активация этого процесса будет описываться функционально обратными функциями или функционалами. Суть математического моделирования в данной задаче состоит в определении функций $f(X)$ и $I(Y)$. Поскольку активация и адаптация есть процессы, то указанные функции следует искать из дифференциальных уравнений, описывающих процесс. Если процесс дискретный, как например, адаптация человека к окружающей среде, то функцию $f(X)$ можно считать дискретной одной или нескольких переменных, а дифференциальные уравнения для $f(X)$ будут обыкновенными 1, 2-го порядков или системы. Для описания адаптации человека как теплового процесса следует воспользоваться уже функциональными переменными, так как тепловой процесс считается непрерывным. Тогда тепловой процесс адаптации человека придется описывать дифференциальными уравнениями в частных производных, в частности, уравнениями теплопроводности. А полученные для описания адаптации функции, функциональные переменные можно использовать для описания активации, если построить им обратные функции. Для каждого вида адаптации и активации – процессов химических, биологических, диффузионных, клеточных, реакционных приходится строить свою математическую модель. Если найдена, например, функция, описывающая процесс адаптации, то для определения возможности активации достаточно проверить существование обратной функции. Если построить нельзя, то и активация невозможна.

РАЗРУШЕНИЕ ДРОБЛЕНЫХ РЕЗИН ПРИ ТЕЧЕНИИ

В КАНАЛЕ СКВОЗЬ ДИАФРАГМУ

Оптов В.А., Сабсай О.Ю.

Институт Химической Физики им. академика Н.Н. Семёнова РАН
Россия 117977 Москва, ул. Косягина, 4

Исследован процесс измельчения частиц сшитых каучуков при течении в каналах сквозь диафрагму с сечением, меньшим размера частиц. Показано, что разрушение частиц происходит при определенных напряжениях и деформациях. С уменьшением диаметра отверстия диафрагмы максимум на диаграмме распределения частиц по размерам смещается в область частиц меньших размеров.

При этом максимальный размер разрушенных частиц после диафрагмы не превышает удвоенного диаметра отверстия диафрагмы, что позволяет получать порошки заданных размеров без рассева.

Напряжение разрушения возрастает при уменьшении диаметра отверстия диафрагмы и снижается с ростом температуры. Увеличение количества диафрагм в канале не изменяет напряжения разрушения, что позволяет масштабировать процесс измельчения, увеличивая его производительность. Увеличение объемной доли наполнителя в материале облегчает распадение разрушенных частиц на отдельные, более мелкие фрагменты.

Особенности реологических свойств композиций пониженной горючести

Паверман Н.Г., Миткевич А.С., Лашивер Р.А., Семенова А.Б., Кузнецова

Всероссийский Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт кабельной промышленности, г. Москва

В последнее время в конструкциях кабелей в качестве изоляции и оболочки все более широко используются полимерные композиции, не содержащие галогенов.

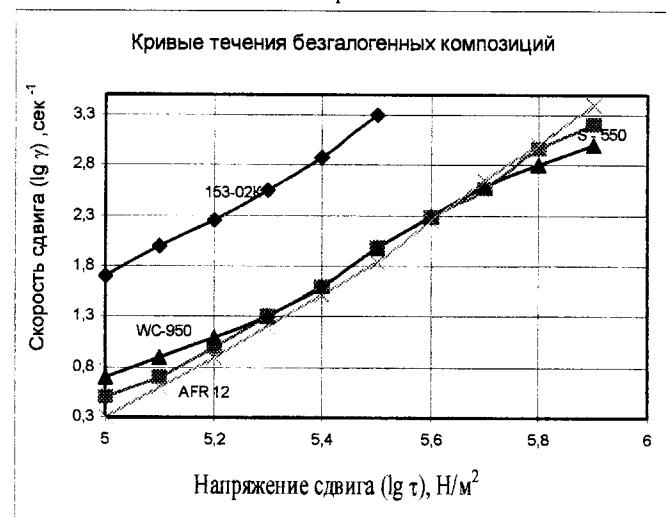
В случае пожара продукты сгорания таких композиций не содержат токсичных и коррозионно-активных веществ и значительно меньше задымляют помещение, чем широко применяющийся в кабелях ПВХ-пластикат.

Безгалогенные композиции содержат большое количество наполнителей (до 70%), что создает определенные трудности при их экструзии. Кроме того, температура переработки не должна превышать 170°C, т.к. при более высоких температурах возможно разложение наполнителей.

С целью оценки требований, предъявляемых к экструзионному оборудованию были исследованы реологические свойства кабельных безгалогенных композиций пониженной горючести.

Исследования проводили на лабораторном экструзионном вискозиметре, оборудованном датчиками давления и температуры расплава в головке и измерителем крутящего момента на валу червяка.

На рисунке представлены кривые течения расплава при температуре 170°C типичных безгалогенных композиций производства иностранных фирм в сравнении с ненаполненным кабельным полипропиленом марки 153-02К.



Видно, что кривые течения безгалогенных композиций значительно сдвинуты в сторону больших напряжений сдвига.

Рассчитаны энергозатраты на переработку композиций, потребляемые червяком экструдера. Они составляют 900-1100 кдж/дм³, что примерно в два раза выше энергозатрат при переработке ненаполненного полипропилена. Полученные данные могут быть использованы при выборе оборудования для переработки безгалогенных композиций пониженной горючести.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ НА ОСОБЕННОСТИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА В ОРИЕНТИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Проф. Перепелкин К.Е., к.т.н. Мачагала Н.Н., Волохина А.В., Будницкий Г.А., Щетинин А.М.
Санкт-Петербургский гос. университет технологии и дизайна,
ОАО "Тверьхимволокно".

Возможности модификации ароматических полиамидов позволили создать широкую гамму волокон и нитей с различными деформационно-прочностными и термическими характеристиками. Применяя различные мономеры мета- и пара-структуры, с карбо- и гетероциклическими фрагментами, а также регулируя соотношение компонентов в сopolимерах оказалось возможным регулировать собственную молекулярную гибкость (жесткость), надмолекулярную структуру (ориентационную и координационную упорядоченность), а соответственно получать волокна и нити с заданными характеристиками свойств. Это одновременно привело к созданию новых технологических схем получения полимерных растворов и формования волокон и нитей.

Синтез изученного ряда арамидных сopolимеров производится в среде амидных растворителей с прямым получением формовочных растворов. В зависимости от молекулярных характеристик – состава полимера или сopolимера по мере увеличения жесткости макромолекул растворимость падает, что приводит к необходимости использовать растворитель с добавкой лиофильных солей (хлориды лития, кальция и др.). Реологические свойства растворов также существенно меняются – по мере повышения гетерозвездности полимера их структурирование падает и появляется возможность повысить рабочие концентрации формовочных растворов.

Формование ориентированных волокон и нитей ведется по мокрому методу с последующими операциями вытягивания, промывки, сушки, термической обработки. Условия этих операций зависят от состава исходных полимеров и сopolимеров.

Регулярность строения макромолекул, соотношение мета- и пара-звеньев, молекулярная жесткость и другие факторы совместно определяют многие свойства получаемых полимеров и сopolимеров – способность перехода в жидкокристаллическое состояние в растворах, проявление эффекта самопроизвольного удлинения или контракции (усадки) в твердом ориентированном состоянии. Варьирование структуры путем выбора исходных мономеров и условий синтеза позволяет регулировать свойства ориентированных полимеров (волокон) – их прочность и деформационные характеристики в широких пределах.

Ароматическая структура макромолекул, их полярность предопределяют высокие температуры стеклования (в интервале 270-350 °C), высокую термо- и термоокислительную устойчивость получаемых полимеров (волокон). Для всех изученных полимеров и сopolимеров температура разложения, оцениваемая термогравиметрическим методом, составляет 450-550 °C. Введение гетеро-ароматических звеньев существенно повышает термические характеристики – допустимые температуры эксплуатации на воздухе повышаются в среднем на 30 - 50 градусов, а кислородный индекс на 10 – 15 единиц, что имеет важное практическое значение.

На основе проведенных исследований различных полимеров и сopolимеров и оптимизации процессов формования волокон на их основе, были выбраны типичные составы, базирующиеся на нескольких видах доступных карбо- и гетероциклических мономеров мета- и пара-структуры. Были созданы волокна высокопрочного и термостойкого рядов с регулируемыми характеристиками механических свойств, различной термостойкостью и устойчивостью к открытому пламени. Основываясь на опыте первых пара-арамидных волокнах типа терлон, СВМ и армос были созданы новые виды термостойких трудногорючих волокон и нитей с повышенной деформативностью, получивших название тверлана.

**Морфология расплавов полимерных эмульсий и суспензий
(наполненных полимеров) в условиях однородного криволинейного
сдвига.***

Плотникова Е.П. Субботин А.В. Цамалашвили Л.А

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Тогчиева РАН

Москва, Ленинский пр., 29

Ранее нами при исследовании реологического поведения смеси несовместимых полимеров – высоковязкого гибкоцепного полисульфона (ПФС) и маловязкого жидкокристаллического сополиэфира (СПЭФ) – было обнаружено, что во время деформирования такой смеси между конусом и плоскостью (однородный криволинейный сдвиг) образуются концентрические кольца СПЭФ в матрице ПСФ.

В данной работе изучение морфологических особенностей гетерогенных систем при сдвиге проводилось в двух направлениях: смеси несовместимых полимеров (полимерные эмульсии) и наполненные полимеры (суспензии твердых частиц в полимерной матрице). В качестве эмульсий были использованы смеси СПЭФ с полифосфатом (ПФ) и полиметилпентеном (ПМП), характеризующиеся значительно меньшей вязкостью матрицы по сравнению со смесью СПЭФ – ПСФ. Деформирование таких эмульсий также сопровождается образованием концентрических колец СПЭФ, однако их стабильность в ПФ и ПМП значительно меньше, чем в ПСФ, и они легко распадаются на капли.

Близкая картина наблюдается у полимеров, наполненных твердыми частицами. Так, оказалось, что кольца образуются, например, в системе полипропилен-тальк. Визуализация потока при сдвиге с помощью прозрачной плоскости в рабочем узле «конус – плоскость» позволила непосредственно наблюдать за процессом образования таких колец при течении 10% суспензии наночастиц глины в парафиновом масле.

Не исключено, что наблюдаемая морфология гетерогенных систем связана с возникновением регулярной концентрационной неоднородности дисперсной фазы вследствие взаимодействия частиц в потоке нелинейной вязкоупругой матрицы. Механизм этого взаимодействия связан с тем обстоятельством, что каждая частица дисперсной фазы возмущает однородный поток и это возмущение воспринимается другими частицами, что в конечном счете приводит к взаимодействию. В рассмотренных нами системах это взаимодействие должно быть притягивающим, так как происходит группирование частиц в концентрические кольца. Мы полагаем, что механизм притяжения связан с нормальными напряжениями. Одним из аргументов в пользу такого предположения является тот факт, что частицы в нелинейной вязкоупругой жидкости в силу наличия нормальных напряжений мигрируют в сторону малых градиентов скорости, которые в нашем случае возникают в областях с изначально повышенной концентрацией частиц, связанной с флуктуациями плотности. Это обстоятельство в конечном итоге должно приводить к дальнейшему росту концентрации этих областей и расслоению исходной однородной системы на области с низкой и высокой концентрацией частиц, причем последние в случае замкнутых линий тока образуют кольца.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 01-03-32111а и гранта INTAS № 00-00278

Подольцев А.С., Ямайкина И.В.

Течение крови в сосуде с упругими стенками

Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАНБ, Минск, Беларусь, asp@reol3.itmo.by

Реологические модели крови и плазмы, разработанные в лаборатории реофизики ИТМО, дают возможность получить зависимость вязкости крови от гематокрита и градиента скорости сдвига. Но эта величина изменяется в течение каждого цикла сердечного сокращения и при изменении радиуса сосуда от пульсовой волны. Поэтому представляет интерес рассчитать изменения вязкости крови внутри сосуда как функции времени. Сделаны следующие допущения: а) реология крови описывается следующей моделью

$$\eta = \eta_{pl} \cdot \left(1 + k_0 + k_1 \cdot \exp\left(-\frac{\gamma}{\gamma_a}\right) + k_2 \cdot \exp\left(-\frac{\gamma}{\gamma_d}\right) \right),$$

где η_{pl} – вязкость плазмы, б) перепад давлений на длине сосуда – гармоническая функция времени, в) стены сосуда обладают упругостью по Гуку, г) деформации стенок сосудов достаточно малы, чтобы движение было одномерным.

Выразив градиент скорости сдвига γ через секундный объемный расход q , в предположении пуазиевского течения, (r – радиус сосуда, Δp – перепад давлений между входом и выходом из сосуда) получим нелинейное уравнение движения в следующем виде:

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{8 \cdot q}{\rho \cdot r^2} \cdot \left(\eta_{pl} \cdot \left(1 + k_0 + k_1 \cdot \exp\left(-\frac{4 \cdot q}{\pi \cdot r^3 \cdot \gamma_a}\right) + k_2 \cdot \exp\left(-\frac{4 \cdot q}{\pi \cdot r^3 \cdot \gamma_d}\right) \right) \right) - \frac{\pi \cdot r^2 \cdot \Delta p}{\rho \cdot l}$$

где искомая величина q – объемный расход крови – входит и в левую, и в правую часть уравнения. Вязкость плазмы входит сюда как величина постоянная, однако, в соответствии с разработанной реологической моделью плазмы, она тоже может быть представлена в виде функции градиента скорости сдвига.

На рисунках показан пример численного решения этого уравнения для синусоидального изменения давления в глазной артерии от 0 до 7,5 мм рт.ст. Изменение по времени расхода q показано на верхнем рисунке, а на результирующих изменениях вязкости (нижний рис.) появляются пики в областях малых расходов. Частота сердечных сокращений 100 уд/мин. Скорость течения в пределах одного удара – от 0,7 см/с до 65 см/с, а вязкость крови изменяется более чем в 40 раз – от 4 до 253 мПа·с. Полученные численные результаты показывают возможность резкого возрастания вязкости крови в отдельные моменты времени, в особенности, в условиях ишемии, что требует дальнейшего исследования с точки зрения повышения опасности тромбозов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект Б02Р-004.

Исследование процесса фрагментации углеродных волокон в матрице на основе частично кристаллических полимида

Е.Н.Попова, В.Е.Юдин, В.М.Светличный, В.В.Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург 199004,
Большой пр.31

С целью оптимизации структуры разработанных в ИВС РАН полимида частично кристаллических полимеров, используемых в качестве связующих для углепластиков с повышенной теплостойкостью и вязкостью межслоевого разрушения, получены пленки того же химического состава, что и матричные смолы. Исследовалась температурная зависимость деформационно-прочностных свойств указанных пленок.

Максимальный уровень физико-механических свойств пленок, находящихся в частично-кристаллическом состоянии, наблюдался в случае поли-[1,3-бис-(4-N-фенокси)фенил] имида 1,3-бис-(3',4-дикарбокси-фенокси) бензола - (ДФ-Р). Данный полимер был выбран в качестве матрицы для модельного композита (угольное моноволокно ЭЛУР в блоке или пленке полимера). В качестве аморфного аналога был выбран сополимиид (ДФ-Р)Р.

Модельный композит нагружался вдоль моноволокна при различных температурах, в результате чего происходило дробление волокна на фрагменты, близкие по размерам к неэффективной (критической) длине. Полученные экспериментальные результаты обрабатывались по модели Кокса [1].

В области стеклообразного состояния и для аморфной (ДФ-Р)Р и для частично-кристаллической (ДФ-Р) матриц экспериментальные значения критической длины совпадают с теоретическими. Найдено отличие экспериментальных данных от модели Кокса в области перехода полимеров из стеклообразного состояния в высокоэластическое, наиболее значимое для модельного композита на основе аморфной матрицы.

На основании полученных данных были сделаны выводы о характере взаимодействия между угольным волокном и полимерами (ДФ-Р)Р и (ДФ-Р) в композите.

1.Келли А. Высокопрочные материалы. – М., 1976. – 264 с.

О сопоставлении теории высокоэластичности с опытом

Л.С. Присс

ФГУП НИИШП, Москва 105118, ул. Буракова, 27

В последние годы в литературе предложено свыше десятка различных вариантов теории высокоэластичности, основывающихся на гипотезе стерических ограничений. Чтобы установить соответствие теории с реальностью, необходимо сопоставить выводы теории с экспериментом. Хотя адекватное описание экспериментальных зависимостей напряжения f от деформации ϵ при различных типах деформации ещё не является достаточным критерием правильности теории, сравнение теории с опытом, как правило, начинают с сопоставления этих зависимостей.

Из выражения для упругой энергии, запасенной в единице объема деформированной резины, т. е. её упругого потенциала - F , могут быть получены соотношения между f и ϵ для любых частных случаев. К сожалению, до настоящего времени не было предложено метода для построения выражения для F , основывающегося на экспериментальных данных.

В настоящем докладе показано, что информация, содержащаяся в кривой одноосного растяжения-сжатия достаточна для восстановления вида F . Однако, практически нет необходимости это делать, поскольку хорошее согласие теории с данными по одноосной деформации автоматически обеспечивает хорошее согласие и для всех других типов деформации.

Необходимость в нахождении явного вида для F может возникнуть лишь с целью получения исходных данных для расчёта упругонапряженного состояния резинотехнических изделий.

30 минут.

Реология гидрофобно-модифицированных полимеров

Л.З.Роговина, В.Г.Васильев, Н.А.Чурочкина, Т.А.Пряхина, О.Е.Филипова

Институт элементоорганических соединений РАН,
Москва, 119991, ул. Вавилова 28

Гидрофобно-модифицированными (ГМ) являются полимеры, основная цепь которых гидрофильна, но в макромолекулу введено небольшое количество боковых или концевых гидрофобных групп, способных к самоассоциации.

В данной работе изучены водные и водно-солевые растворы одного класса таких полимеров – сополимеров (СПЛ) чистого акриламида с акриламидом (амидные сополимеры) или с метилметакрилатом (эфирные сополимеры), содержащими боковые неполярные участки, состоящие из 9 или 12 CH_2 групп. Поскольку даже малое количество неполярных групп препятствует растворению мономеров в воде, СПЛ'ы получали методом мицеллярной сополимеризации с введением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Чем меньше количество ПАВ, тем больше неполярных хвостов собирается в каждой мицелле ПАВ, что способствует возникновению блочной структуры, образованной неполярными группами и, соответственно, большей прочности доменов, составляющих узлы физической сетки, объединяющей гидрофильные полимеры. Таким образом, наличие малого количества гидрофобных групп в макромолекулах приводит как к резкому повышению вязкости разбавленных растворов, так и к образованию физических гелей.

В режиме постоянного напряжения сдвига и динамическим методом изучена зависимость вязкости гелей выше предельного напряжения сдвига и их модуля упругости от длины и количества гидрофобных групп, от типа сополимера, от количества ПАВ в процессе синтеза, а также ПАВ в самом геле. Кроме упомянутых бинарных сополимеров, были синтезированы и исследованы тройные сополимеры, в которых третьим является заряженный компонент. На основании полученных и литературных данных рассмотрен вопрос о взаимодействии неполярных и заряженных групп. Показано, что имеется оптимальное содержание зарядов, которое соответствует максимуму реологических свойств. При малом содержании зарядов гель характеризуется более высокой вязкостью, чем в случае бинарного полимера, при большом содержании зарядов происходит фазовое расслоение системы, и вязкость ее резко падает. Гели ГМ полимеров обладают тиксотропией, что весьма важно для их практического применения. Гели чувствительны к наличию низкомолекулярных солей в воде, причем этот эффект зависит от типа геля и типа соли. Обнаружены другие специфические свойства этих гелей, которые будут рассмотрены в докладе.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КАЗЕИН_КРАХМАЛЬНЫХ СИСТЕМ Родионова Н.С.

Воронежская государственная технологическая академия

Действие стабилизаторов, наиболее распространенным из которых является крахмал, обусловлено конформационным уплотнением макромолекулярных структур (утолщающий эффект) и специфичным межцепочечным взаимодействием в узловых зонах (структурный эффект). В результате действия указанных факторов в системе значительно изменяются вязкость, предельное напряжение сдвига и другие реологические параметры.

Крахмал состоит из двух полисахаридов – амилозы и амилопектина, образованных остатками глюкозы. Амилоза растворима, амилопектин – нерастворимая часть крахмала, образующая гель. Казеин имеет глобулярную структуру, представлен фракциями α - $, \beta$ - $, \gamma$ - и η . Нами исследованы закономерности деформации и вязкого течения крахмальных и казеин-крахмальных водных систем. С учетом допущения, что частицы крахмала образуют длинные нитевидные агрегаты с осевым отношением $j >> 1$, нами использована модель, описывающая вязкопластическое течение структурированных систем [Кэссон]:

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \gamma^{1/2}$$

Исследовано изменение величины τ_c , как возрастающей функции объемной доли дисперсной фазы, пропорциональной силе сцепления первичных частиц на единицу площади сечения агрегата.

Параметр η_c рассматривали как коэффициент вязкости, поскольку он является величиной, к которой асимптотически стремится эффективная вязкость η_{eff} при бесконечно больших значениях скорости деформации γ :

$$\eta_c = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \eta_{eff}(\gamma)$$

Установлены закономерные изменения предельного напряжения сдвига и пластической вязкости для систем с содержанием крахмала 1-10 %, позволившие получить функциональные зависимости коэффициентов модели Кэсона τ_c и η_c для водно-крахмальных и казеин-крахмальных систем от концентрации биополимера. Для водной среды в исследованном диапазоне концентраций характерно пропорциональное возрастание сил сцепления первичных частиц биополимера и вязкости дисперсной среды с увеличением объемной доли дисперсной фазы. Для казеин-крахмальных систем эти параметры значительно выше, характер их изменения имеет сложный нелинейный вид, обусловленный возникающими взаимосвязями в системе казеин-крахмал.

В результате проведенных исследований установлено, что казеин оказывает синергетическое влияние на гелеобразующую способность крахмала. Образующийся комплексный гель представляет собой сетку из спиральных молекул крахмала, в ячейки которой включены мицеллы и субмицеллы казеина, взаимодействующие с положительно заряженными участками спиралей и способствующие образованию дополнительных узлов сетки.

ГЕМОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ РАЗЛИЧНЫХ ПЛАЗМАЗАМЕЩАЮЩИХ ПРЕПАРАТОВ

Ройтман Е.В., Дементьева И.И., Морозов Ю.А.

Лаборатория экспресс-диагностики РНЦХ РАМН, Москва

Использование различных инфузионных сред, различающихся по составу и по действию на организм больного, требует дифференцированного подхода к их применению в зависимости от состояния гомеостаза больного в данный момент и целей, поставленных перед инфузионной терапией. Поэтому оптимальным является только целенаправленное применение инфузионных препаратов, основанное на конкретных диагностических критериях, включающих клинические и лабораторные данные.

Показано, что величина объемного замещения плазмы крови (6,7 об.%; 13,5 об.%; 20 об.%; 37,5 об.%) и химическая природа препаратов (произведенные на основе гидроксиэтилкрахмала, декстранов или сукцинированного желатина) являются главными факторами, оказывающими целый спектр разнообразных эффектов на макро- и микрореологические свойства крови. Изолированно и, особенно, в сочетании эти факторы различно влияют на вязкость крови и плазмы, величину предела текучести крови, показатели агрегации/дезагрегации эритроцитов и деформируемости последних, формируя характерную для каждого варианта гемореологическую картину.

Выявленные эффекты способствуют тому, что в реальной клинической ситуации, исходя из конкретных результатов гемореологического обследования, возможен наиболее точный и адекватный выбор средств гемореологической коррекции гиповолемии и нарушений микроциркуляторного кровотока.

Такой выбор предполагает выполнение комплексного обследования, в рамках которого будет получена целостная картина реологических свойств крови конкретного пациента. Этому способствует все более широкое внедрение гемореологических исследований в ежедневную рутинную практику лечебных учреждений. Но основные принципы выбора определенного препарата и его объема для инфузии единны и предполагают 1) выявление изменений макро- и микрореологических показателей, играющих негативную роль в клинической динамике и безусловно требующих коррекции; 2) возможные последствия применения того или иного препарата (суть общие изменения реологических свойств крови) с учетом его спектра влияний на макро- и микрореологические характеристики; 3) обязательное привлечение информации о длительности циркуляции препарата в сосудистом русле, что в свою очередь также определит и продолжительность гемореологических изменений.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КРОВИ У ДЕТЕЙ

Румянцева Ю.В.*, Остроумова А.Ю.**, Сметанина Н.С.*, Фирсов Н.Н.**

* - НИИ Детской Гематологии МЗРФ

** - Российской Государственный медицинский университет

Исследована кровь 20 здоровых детей (10 девочек и 10 мальчиков) в возрасте от 2 до 14 лет, 6 детей до 5 лет, 5 детей 5 – 10 лет, 9 детей старше 10 лет. Данные по основным микрореологическим показателям для всей совокупности результатов для детей и взрослых в таблице:

Объект исследования	Параметры				
	T ₁ [с]	T ₂ [с]	I _a (2,5) [%]	β[с ⁻¹]	Ampl
Дети	10,7 ± 1,0	57,1 ± 2,9	-20,0 ± 2,6	22,4 ± 2,7	76,1 ± 4,4
Взрослые	10,0 ± 0,4	49 ± 0,7	-21 ± 0,7	28,5 ± 0,8	-

Гематокрит приведен к 0,4.

Различий между параметрами агрегации в зависимости от пола не выявлено. У детей до 5 лет достоверно ниже амплитуда агрегации (Ampl), время образования линейных агрегатов T₁, прочности самых крупных агрегатов (I_a(2,5)), общая гидродинамическая прочность агрегатов (β) по сравнению с другими возрастными группами.

Корреляционный анализ показателей агрегации для всей совокупности данных с морфологическим и биохимическим составом крови показал:

- отрицательную корреляцию ($r = -0,5$) между I_a(2,5) и количеством ретикулоцитов, что подтверждено для крови больных со сфероцитарной гемолитической анемией ($r = -0,45$);
- между содержанием ретикулоцитов и параметром β ($r = -0,5$), что подтверждено аналогичной зависимостью при сфероцитарной гемолитической анемией ($r = -0,6$);

- между количеством лейкоцитов и параметрами β ($r = -0,57$), T_1 ($r = -0,83$), $Ampl$ ($r = -0,48$);
- между средним объемом эритроцитов и параметрами $Ampl$ ($r = 0,49$), T_1 ($r = 0,581$), $I_a(2,5)$ ($r = 0,48$), β ($r = 0,56$);
- между количеством HbA_2 и параметрами $Ampl$ ($r = 0,78$), T_1 ($r = 0,54$), $I_a(2,5)$ ($r = 0,56$), β ($r = 0,52$), что представляет собой труднообъяснимый факт в свете современных теорий агрегации эритроцитов;
- между концентрации холестерина и параметрами $Ampl$ ($r = 0,725$), $I_a(2,5)$ ($r = 0,76$), β ($r = 0,62$),

Выявленные корреляции показывают, что результаты реологических исследований должны подвергаться тщательному биофизическому, морфологическому и биохимическому анализу.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КРОВЕЗАМЕНИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЮ КРОВИ ПРИ ОПЕРАЦИЯХ НА ОТКРЫТОМ СЕРДЦЕ.

Н.Н. Самсонова, М.Г. Плющ, Л.Г. Клинович, Д. Язбек, В.И. Борисов

Научный центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева РАМН

(дир. – акад. РАМН Л.А. Бокерия), Москва, Россия

Вопросы использования плазмозамещающих растворов для лечения шока, гиповолемии, связанной с выраженной кровопотерей при травмах, хирургических вмешательствах, различных патологических состояниях, в том числе для улучшения реологии крови и коррекции микроциркуляторных нарушений широко дискутируется в литературе (А.И. Воробьев, В.М. Городецкий , 2002; G. Freiburger et al., 1996, I. Tigchelar, 1997, Томас Киклер, 2002) и остаются актуальными до настоящего времени.

Особую проблему представляет собой использование плазмозамещающих растворов в кардиохирургии при выполнении оперативного вмешательства в условиях искусственного кровообращения (ИК). Это связано со стремлением к уменьшению или исключению использования донорской крови, созданию оптимального уровня гемодилюции, улучшению реологических свойств крови и микроциркуляторного кровотока, сохранению гемостазиологического потенциала.

Целью работы явилось исследование влияния различных перфузионных сред на основе гидроксизтилированного крахмала (ГЭК) или HES 10% (200/0,5), низкомолекулярного раствора желатиноля; кристаллоидного раствора лактат-Рингера с 5% альбумином на гемореологические параметры.

Обследовано 60 больных с ИБС и приобретенными пороками сердца, которые были разделены на группы в соответствии с использованной перфузионной средой. Анализировали показатели диуреза, гидробаланса, степень гемодилюции. Исследовали гематологические, реологические, гемостазиологические показатели на этапах до ИК, во время ИК, после ИК, через 24 часа после операции.

Все использованные среды в той или иной степени влияли на систему гемокоагуляции и реологию крови. Динамика показателей гемоглобина, гематокрита и количества донорской крови была различной у разных групп больных. Выявлено, что применение перфузионной среды на основе ГЭК приводит к наименьшему нарушению гемостаза, позволяет снизить степень кровотечения и количество переливаемой донорской крови во время операции и в постоперационном периоде, положительно влияет на функцию форменных элементов крови (эритроцитов и тромбоцитов).

О ПЛАЗМЕННЫХ СГУСТКАХ

Савушкин А.В.

Читинская медицинская академия.

672027, г.Чита ул.Подгорбунского, 41, А. Кв. 3.

Проблемы изменения формы и размеров в живом всегда привлекали внимание исследователей. К настоящему времени накоплено очень много сведений о механических свойствах большинства тканей. Вместе с тем, ряд превращений в организме остаются реологически не изученными.

Смертность от сердечно-сосудистых заболеваний остается очень высокой. Во многих случаях при летальном исходе непосредственной причиной является тромбирование сосуда - прекращение кровоснабжения органа частью крови, изменившей свое агрегатное состояние.

Реологические и прочностные свойства сгустков крови и тромбов остаются практически не изученными.

В своих исследованиях мы попытались охарактеризовать механические свойства фибриновых сгустков. В качестве объекта исследования была выбрана плазма с пониженным содержанием тромбоцитов, которая получалась из цельной крови доноров методом центрифugирования. Кровь стабилизировалась про заборе цитратом натрия и свертывалась хлористым кальцием по общепринятым методикам.

Образовавшийся сгусток объемом 2,8мл имел длину 30 мм и диаметр рабочей цилиндрической части 6 мм. Через 10 минут после формирования он подвергался испытанию на разрыв на специальной разрывной машине. При этом образец находился во взвешенном состоянии в термостабилизированной жидкости при температуре 37 градусов, как это и бывает в естественных условиях. Скорость растяжения была равна 11 мм/мин. Преобразование механических усилий в электрический сигнал осуществлялось с использованием механотрона 6МХ1С, включенного в мостовую схему. Сигнал с последнего после усиления подавался на графопостроитель.

После испытания тридцати образцов были получены следующие данные. Разрывное усилие соответствовало 209 ± 73 мН (21,4 \pm 7,4 гс); разрывной диаметр равнялся 0,7 мм (11% от исходного), а послеразрывной - 0,8 мм (13% от исходного); относительное удлинение на момент разрыва - $2,03 \pm 1,17$; коэффициент Пуассона был равным $0,46 \pm 0,05$; коэффициент жесткости соответствовал $3,4 \pm 1,5$ мН/мм. Критическое напряжение разрыва составило $550,5 \pm 336,2$ мН/мм². Графики "удлинение-усилие" во всех случаях были прямолинейными вплоть до разрушения.

Т.о. найдены реологические величины, характеризующие бестромбоцитарные плазменные сгустки, которые проявляют свойства упруго-пластических тел.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛАТИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДУБИТЕЛЕМ ЛИКИ-1 НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МЕЖФАЗНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДНЫЙ РАСТВОР /М-КСИЛОЛ

М.А. Сакварелидзе*, С.М. Левачев**, А.Е. Харлов**

*Московский киновидеоинститут (филиал Санкт-Петербургского Государственного университета кино и телевидения)
127427 Москва, ул. Кащенкин Луг д.4

**Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы
Levachev@colloid.chem.tsu.ru

Большое практическое значение имеет возможность регулирования прочностных свойств модифицированных желатин как в объеме, так и на границе раздела фаз.

Целью данной работы являлось выяснение механизма действия защищенного формальдегидного дубителя - бисоксиметилдиамида муравьиной кислоты (ЛИКИ-1) на реологические параметры межфазных адсорбционных слоев (МАС), сформированных на границе раздела 0,1% водный раствор желатины / м-ксилол в зависимости от молекулярно-массового распределения (ММР) желатин.

В работе использованы два образца желатин, различающиеся по ММР, полученные щелочным способом из костной ткани крупного рогатого скота.

Дубление проходило при 60°C при широком варировании соотношений дубитель/желатина (от 10^{-4} М до 10^{-2} М на 100 г воздушно-сухой желатины) и времени дубления (1-3 часа). Реологические параметры межфазных адсорбционных слоев (пределное напряжение сдвига, модуль эластической деформации, шведовская вязкость, бингамовская вязкость, разрывное напряжение) были получены используя поверхностный эластовискозиметр Ребиндера-Трапезникова.

Показано, что химическая модификация макромолекул желатины дубителем ЛИКИ-1 при 60°C приводит к уменьшению реологических параметров. Реологические параметры в значительной степени зависят от концентрации дубителя и ММР желатин. Наличие большого количества α -цепей и содержание высокомолекулярных фракций в образце приводит к структурной модификации желатины и к снижению реологических параметров уже при малых концентрациях дубителя.

А.В. Семаков*, В.Г. Куличихин**, Древаль В.Е.**

* Вятский государственный педагогический университет, г. Киров
** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

При синтезе ударопрочных АБС пластиков большое значение имеет формирование эффективно действующего интерфейса между жесткой и мягкой фазами блок-сополимера. Одним из методов, чувствительных к состоянию межфазной границы, является метод динамической механической спектрометрии (ДМС). Поэтому нами для ряда АБС пластиков проведено изучение вязкоупругого поведения с целью установления корреляционных зависимостей с их ударной вязкостью.

Измерение комплексного модуля сдвига в области твердого состояния блок-сополимеров осуществляли с помощью крутильного маятника, а в расплаве - методом ротационной вискозиметрии. Релаксационные переходы в области твердого состояния композиций фиксировали также методом ДСК.

Данные ДСК в серии образцов АБС пластиков указывают на наличие двух областей стеклования, соответствующих полибутидиену (ПБ) (-80...-90°C) и сополимеру стирола и акрилонитрила (САН) (110...130°C), и не дают какой-либо дополнительной информации об особенностях протекания этих процессов. Данные ДМС для всех образцов серии указывают на расщепление процесса стеклования САН. Это проявляется в виде асимметрии кривой низкотемпературного крыла механических потерь, вплоть до появления дополнительного максимума. Температурный интервал между областями релаксации составляет 12...15°C. Имеет место прямая корреляция между интенсивностью низкотемпературной релаксации и ударной вязкостью образцов.

Можно предположить, что расщепление стеклования блоков САН связано с образованием в них микро блочных последовательностей, обогащенных стиролом (низкотемпературная релаксация) и акрилонитрилом (высокотемпературная релаксация). Тогда данные ДМС следует интерпретировать так, что образование областей микрогетерогенности - доменов САН, обогащенные стиролом, способствует более эффективному рассеянию ударных нагрузок. Возможно, что эти области в большей степени подвержены образованию крейзов, или, будучи распределенными в области межфазных границ, выполняют роль эффективного механического интерфейса между фазами АБС-пластика.

В настоящее время проводятся дополнительные исследования для уточнения выдвинутых гипотез.

ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА В ПЛОСКОМ КАНАЛЕ

Скульский О.И., Славнов Е.В., Шакиров Н.В.

Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013 Пермь

Рассмотрены одномерные течения раствора полимера в плоском канале под действием градиента давления. Для описания реологических свойств раствора полимера были выбраны две модели. Первая модель является обобщением феноменологической модели Джейффриса с объективной временной производной $Fabc$ с шестью произвольными материальными константами. Эта версия реологической модели является частным случаем 8-ми константной модели Олдройда, в которой производные по времени для экстрапонапряжений и скорости деформации содержат одинаковые материальные константы. Вторая из выбранных моделей - дифференциальная одновекторная модель (RHL) предложенная Реммелгасом, Харрисоном и Лилом является аппроксимацией более точной и сложной модели Дои-Эдвардса-Марручи-Гризутти (DEM-G). Для этих двух моделей получены точные аналитические решения задачи течения в плоском канале. Профили скорости получены в параметрическом виде, где в первом случае роль параметра играет градиент скорости на стенке канала, а во втором случае роль параметра играет среднеквадратичное удлинение клубка макромолекул. Обе рассмотренные модели дали похожие результаты. В обоих случаях при заданном градиенте давления, в зависимости от исходных параметров, задача может иметь как единственное, так и неединственное решение. Профили скорости либо гладкие почти параболические, либо имеют слабые тангенциальные разрывы. Получены критериальные условия появления неоднозначных режимов течения.

Реологическая модель сверхпластической деформации неорганических материалов

Смирнов О.М., Ершов А.Н.

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический Университет)

Сверхпластическая деформация (СПД) определяется как вязкопластическое течение поликристаллического материала в особом структурном состоянии при определенных температурно-скоростных условиях. Эффект проявляется в способности материала деформироваться с очень большими удлинениями до разрушения и характеризуется высокой чувствительностью напряжения к изменению скорости деформации. Многочисленные исследования показали, что это явление универсально для большинства неорганических материалов с ультрамелкозернистой структурой, включая металлы, керамику, интерметаллиды и композиционные материалы в аморфном и поликристаллическом состоянии. Анализ феноменологии сверхпластичности позволяет сформулировать требования к модели СПД, которая должна отражать реологические особенности неорганических материалов: 1) характерную форму зависимости напряжения течения от скорости деформации в широком интервале температур и скоростей деформации; 2) зависимость напряжения течения от размера зерна, учитывающая структурную чувствительность материалов; 3) зависимость напряжения течения от температуры, отражающую термически активируемую природу СПД; 4) соотношения, связывающие параметры деформации с изменением структурных характеристик и уравнения, описывающие изменение этих характеристик в процессе деформации. Для вязкопластических сред, к которым с реологической точки зрения относятся неорганические материалы при высокотемпературной деформации, основными свойствами являются пороговый характер течения и физически нелинейная пропорциональность скорости деформации напряжениям течения. Реологические свойства такой среды определяются коэффициентами вязкости и их изменением в процессе деформации. Определение функциональной зависимости феноменологических коэффициентов сдвиговой η и объемной ζ вязкости от параметров термомеханического процесса и структуры материала проводили в рамках интегрированной реологической модели вязкости сверхпластичных материалов. На феноменологическом уровне вязкость среды определяли в виде зависимости коэффициентов η и ζ от сдвиговой вязкости матричной фазы и относительной плотности материала. Вязкость матричной фазы определяли на основе анализа связанных и независимых механизмов деформации, контролирующих СПД. Формализовано, такой подход к анализу вязкости можно представить в виде иерархического графа, отражающего всю совокупность различных комбинаций вязких процессов на разных стадиях СПД. Для связанных процессов вязкость процесса деформации верхнего уровня определяется в виде суммы вязкостей процессов деформации низшего уровня, в случае независимых процессов то же правило действует для коэффициентов текучести. Поэтапный анализ вязкости проводится до тех пор, пока известные данные о механизмах деформации дают основание для дальнейшей детализации. Предложенная концепция обеспечивает широкие возможности для численного моделирования реологического поведения различных сверхпластичных материалов.

СТРУКТУРНО - КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНЫХ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ . I. ЭПОКСИАМИННОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА.

Смирнов Ю.Н., Коротков В.Н.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Методами изотермической калориметрии и реохимическими методами: ротационной вискозиметрии, торсионного маятника исследована кинетика поликонденсационного отверждения эпоксиаминной композиции ДГЕБА - м-ФДА (первичный амин) при различных температурах. Кинетические данные сопоставлены с изменением прочности на отрыв kleевых соединений стекло- эпоксиаминная композиция - стекло, рассматриваемых в качестве модели адгезионных соединений в стеклопластиках. Кроме того по ходу процесса отверждения данной композиции методом тензометрии были исследованы усадочные напряжения и процесс образования усадочных дефектов. С помощью оптического микроскопа проанализирован характер разрушения kleевых соединений: когезионный, адгезионный, смешанный.

Установлено, что сложный характер изменения прочностных свойств модельных адгезионных соединений в процессе отверждения определяется комплексом химических и физических факторов, вклад каждого из которых существенно меняется по ходу процесса. Первый пик прочности , наблюдаемый при переходе связующего из вязко-текущего в стеклообразное состояние при комнатной температуре, не связан с образованием сетчатой структуры и с зарождением усадочных дефектов, а обусловлен конкуренцией двух факторов: увеличением диссипативных свойств связующего из - за нарастания вязкости и охрупчиванием связующего в результате его застекловывания при температуре испытаний. Промежуточный участок с невысокими и практически постоянными значениями прочности склейки обусловлен доминирующим влиянием усадочных дефектов и напряжений. Вторичный рост прочности склейки обусловлен доминирующим ростом диссипативных свойств связующего в связи с ростом содержания гель-фракции по сравнению с ростом значений параметра дефектности. Запределивание роста прочности склейки на заключительном этапе отверждения при продолжающемся превращении функциональных групп обусловлено доминированием адгезионного механизма разрушения, ростом влияния адгезионных дефектов и напряжений, локализованных вблизи границы раздела.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской фонда фундаментальных исследований и регионального фонда г. "Подмосковье" (проект № 01-03-97009)

**СТРУКТУРНО - КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНЫХ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.
II. ЭПОКСИАМИННОЕ СВЯЗУЩЕЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ТИПА.**
Смирнов Ю.Н., Комаров Б.А., Шацкая Т.Е., Натрусов В.И.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
ОАО "НПО"Стеклопластик", пос. Адреевка

Методами изотермической калориметрии и реокинетическими методиками: ротационной вискозиметрии, торсионного маятника исследована кинетика полимеризационного отверждения эпоксиаминной композиции ДГЕБА - Диметилбензиламин (третичный амин) при различных температурах. Кинетические данные сопоставлены с изменением прочности на отрыв kleевых соединений стекло- эпоксиаминная композиция - стекло, рассматриваемых в качестве модели адгезионных соединений в стеклопластиках. Кроме того по ходу процесса отверждения данной композиции методом тензометрии были исследованы усадочные напряжения и процесс образования усадочных дефектов. С помощью оптического микроскопа проанализирован характер разрушения kleевых соединений: когезионный, адгезионный, смешанный.

Обнаружено, что прочность склейки по ходу полимеризационного процесса отверждения проходит через два максимума, причем значения прочности в максимуме в случае полимеризационной матрицы существенно выше (75 - 110 %), чем в случае поликонденсационной. Более того, в случае полимеризационной матрицы, обладающей более низкой когезионной прочностью при разрыве чем поликонденсационная - 60 и 70 Мпа, соответственно, наблюдается когезионное разрушение (выров) стеклянных пластин.

Установлено, что в случае эпосиаминной матрицы полимеризационного типа сложный характер изменения прочностных свойств модельных адгезионных соединений в процессе отверждения определяется соотношением тех же химических и физических факторов, что и для матрицы поликонденсационного типа. Дополнительным фактором, определяющим высокие адгезионные свойства полимеризационной матрицы, являются её более высокие релаксационные характеристики, связанные с пластифицирующим действием третичного амина ДМБА, не встраивавшегося в трехмерную сетчатую структуру.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской фонда фундаментальных исследований и регионального фонда р "Подмосковье" (проект № 01-03-97009)

Докладчик:

Влияние микроструктуры на кинетическую гибкость коротких полибутиадиеновых цепей.
Соловьев М.М., Соловьев М.Е.

Ярославский Государственный Технический Университет, Ярославль, Россия, 150023,
Московский пр.88, solovyov@polytech.yaroslavl.su

Гибкость полимерной цепи является одной из важнейших ее характеристик, определяющих многие физические и эксплуатационные свойства полимеров.

Конформационный анализ ненасыщенных углеводородных цепей неоднократно привлекал внимание исследователей. Вывод, сделанный Флори, и согласующийся с экспериментальными данными, состоял в том, что полибутиадиен в 1,4-транс конфигурации в пределе больших значений степени полимеризации n имеет более высокое значение характеристического отношения по сравнению с 1,4 - цис полибутиадиеном.

Экспериментальные данные по равновесной гибкости коротких цепей полибутиадиенов различной микроструктуры в литературе практически отсутствуют, хотя низкомолекулярные полибутиадиены являются промышленно применяемыми жидкими каучуками. Прямую информацию о кинетической гибкости могут дать релаксационные эксперименты в спектроскопии ЯМР. Установлено, что фрагменты звеньев разной конфигурации не только имеют различную подвижность при комнатной температуре, но и обладают разной чувствительностью к изменению температуры, сшиванию и добавлению низкомолекулярного растворителя. Некоторые выводы о влиянии микроструктуры на кинетическую гибкость цепей можно сделать также из сравнения температур стеклования промышленных марок полибутиадиенов синтезированных на различных катализаторах.

В настоящей работе было проведено исследование гибкости полибутиадиеновых цепей методом молекулярной динамики. Метод молекулярной динамики позволяет изучать не только равновесное распределение конформаций цепей, т.е. термодинамическую гибкость, но и времена достижения конформационного равновесия цепей различной микроструктуры. Поскольку и равновесные и неравновесные статистические характеристики цепей в пределе больших длин хорошо поддаются изучению теоретическими методами статистической физики, основное внимание было уделено коротким цепям, так как именно в этом случае микроструктура цепи определяет механизм локальных движений.

Интегрирование уравнений движения проводили начиная с температуры 0 К, постепенно повышая температуру путем периодической перенормировки скоростей атомов до достижения заданной температуры, которую затем поддерживали постоянной в течение времени, необходимого для установления конформационного равновесия в системе. Скорость увеличения температуры составляла 1 ккал/атом/пс, так что время достижения заданной температуры (время установления теплового равновесия) для исследованных цепей не превышало 10 пс. Время интегрирования уравнений движения при постоянной температуре составляло 200-300 пс. При температуре 300 К для цепей с длиной порядка 20 мономерных звеньев этого времени достаточно для того, чтобы получить представительную выборку конформаций.

На основании сравнительного анализа равновесного распределения конформаций полибутиадиенов разной микроструктуры установлено, что короткие цепи полибутиадиена в транс-конфигурации имеют, в отличие от цис-полибутиадиена, не монотонный характер зависимости гибкости от числа звеньев в цепи.

Математическое моделирование высокотемпературного деформирования инертных и химически реагирующих вязких сжимаемых материалов

Л.С. Стельмах¹, А.М. Столин²,

¹Институт проблем химической физики РАН, ²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Московская обл., п. Черноголовка

e-mail: stelm@ism.ac.ru

В настоящее время для получения изделий из порошковых материалов существует большое разнообразие технологических способов, в основе которых лежит перевод материала в вязкое или вязко-пластичное состояние, с последующим его деформированием. Ключом к правильному пониманию закономерностей высокотемпературного деформирования порошковых материалов является реодинамика порошковых материалах. В последние годы для изучения этих процессов сформировался макрореологический подход, основанный на континуальном рассмотрении пористой среды и применении идеи механики континуума к сжимаемым средам. В рамках континуального подхода пористое тело представляет собой хаотическую смесь практически несжимаемых твердых частиц и абсолютной пустоты. Суть подхода состоит в решении различного рода краевых задач механики, целью которых является расчет напряженно-деформированного состояния прессовки в зависимости от исходного ее состояния, начальной пористости и условия ее нагружения.

В настоящей работе представлен в общих чертах комплекс проблем, которые связаны с математическим моделированием тепловых и деформационных процессов в инертных и химически реагирующих вязких сжимаемых материалах. Аналитическими и численными методами проведен анализ плотности, температуры и напряженно-деформированного состояния материала в процессе его прессования и экструзии в зависимости от давления, а также от начального распределения температуры и плотности по объему образца. Рассмотрены важнейшие вопросы о существовании волны уплотнения и о взаимном расположении волны уплотнения и фронта горения. Показано, что особенности в распределениях плотности и температуры сильно зависят от тепловых потоков, начального распределения плотности, реологических факторов, температурных характеристик появления и исчезновения жидкой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы РАН «Новые принципы синтеза и создания материалов с заданными свойствами» и РФФИ проект №01-03-33014.

Фазовые переходы в расплаве ассоциированных палочкообразных и амфи菲尔ных макромолекул.

А.В. Субботин

(Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН)

Смеси жесткоцепных и амфи菲尔ных макромолекул представляют большой интерес в силу способности амфи菲尔ных макромолекул образовывать обратимые связи с жесткоцепными полимерами и таким образом “растворять” жесткоцепные макромолекулы. Однако образующиеся при этом расплавы являются неоднородными по структуре и как правило расслаиваются на две фазы, одна из которых является однородной и состоит из амфи菲尔ных молекул или жесткоцепных макромолекул, находящихся в ЖК состоянии, а вторая фаза является ламеллярной или гексагональной. Вместе с тем существует узкая область состава смеси, при которой система является однофазной. При низких температурах эта фаза является ламеллярной, а при повышении температуры переходит в гексагональную фазу.

Acknowledgement: This work is supported by INTAS-2000-00278.

Реологические модели статики и динамики смачивания.

Б. Д. Сумм

Химический факультет МГУ им М. В. Ломоносова

Для решения ряда задач статики и динамики смачивания используются реологические модели, включающие комбинации следующих элементов: 1) вязкости смачивающей жидкости *; 2) упругости поверхностного слоя жидкости, пропорциональной натяжению *; 3) трения * на линии смачивания (ЛС) при ее перемещении по твердой поверхности. Соответствующие модели позволяют рассчитывать следующие характеристики:

1) Гистерезис краевых углов ** = *_a - *_r при натекании жидкости на «сухую» поверхность (*_a) и при оттекании с нее (*_r). Для ряда систем выполняется уравнение П. А. Ребиндера

$$\cos *_a - \cos *_r = 2*/6 \quad (1)$$

2) Локальные деформации твердой поверхности вблизи ЛС под действием силы * sin *. По теории А. И. Русанова размеры деформационных выступов на ЛС $z = f(*/E*)$, E – модуль упругости подложки, * – толщина деформированного слоя (10-100 нм). Такие деформации наблюдаются при */E**1 (эксперименты по смачиванию «мягких» полимеров и гелей).

3) Период релаксации * = *Ri/* при описании динамики смачивания * = f(t) от начального угла *₀ при t = 0 до равновесного (Юнговского) угла *₀, t – время, Ri – начальный радиус кривизны поверхности жидкости при t = 0. Соответствующее уравнение динамики смачивания

$$d \cos * / dt = (\cos *_0 - \cos *) /* \quad (2)$$

4) Зависимость краевых углов капиллярного мениска от скорости течения жидкости u. С учетом (2) уравнение * = f(u) имеет вид:

(3)

1 – длина столбика жидкости в капиллярной трубке радиусом r.

Динамические уравнения (2) и (3) согласуются с рядом экспериментальных результатов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 00-15-97428 и 02-03-32128.

ФОРМИРОВАНИЕ ДВУХОСНОЙ АНИЗОТРОПИИ В ГРАДИЕНТНЫХ ТЕЧЕНИЯХ СУСПЕНЗИЙ

Е.Ю. Таран, Ю.В. Придатченко, В.А. Грязнова

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, механико-математический факультет, ул. Владимирская, 64, Киев 01033, Украина

Обнаружено формирование устойчивых двухосных анизотропных структур жидкокристаллического типа в градиентных течениях разбавленной супензии неброуновских недеформируемых осесимметричных частиц с анизотропной несущей жидкостью под действием гидродинамических сил. Исследуются реологические свойства такой супензии в простом сдвиговом течении. В качестве реологической модели несущей жидкости супензии и гидродинамической модели взвешенных частиц используется простая анизотропная жидкость Эриксена [1] и симметричная трехосная гантель соответственно.

Для исследования вращательной динамики взвешенных частиц рассматриваемой супензии определяющее уравнение для их угловой скорости, полученное в [2], преобразовано в нормальную систему обыкновенных дифференциальных уравнений относительно компонентов вектора ориентации взвешенных частиц. Получение стационарных решений этой системы дифференциальных уравнений для простого сдвигового течения супензии и исследование их устойчивости позволяет обнаружить устойчивое стационарное зависание взвешенных частиц под действием гидродинамических сил. В супензии при этом возникают устойчивые структуры жидкокристаллического типа, обладающие двумя преимущественными направлениями анизотропии. Одно формируется стационарной ориентацией директора анизотропной несущей жидкости супензии, другое – одинаковой стационарной ориентацией взвешенных частиц супензии. В зависимости от параметров, которые характеризуют анизотропию несущей жидкости и вытянутость осесимметричных взвешенных частиц супензии, преимущественные направления анизотропии в таких структурах могут образовывать ортогональную устойчивую систему.

Исследование реологических свойств двухосных анизотропных систем, образовавшихся в простом сдвиговом течении супензии, с помощью реологического уравнения, полученного в [2], показывает, что в случае ориентации взвешенных частиц и директора несущей жидкости в плоскости сдвига такая супензия ведет себя, как упруговязкая квазиньютоновская жидкость. Ее эффективная вязкость не зависит от скорости сдвига, но зависит от параметров, характеризующих супензию и установившуюся анизотропию. Упругие свойства супензии при этом характеризуются проявлением эффекта Вайссенберга.

Полученные результаты могут быть использованы в реологии композитных материалов в процессе их формирования.

Литература.

1. Ericksen J.L. // Koll.Z., 1960, 173, No.2, p.117-122.
2. Pridatchenko Yu.V., Taran E.Yu., Gryaznova V.A. // Докл. НАН Украины, 1999, №7, с. 82-85.

**Модернизация виброреометра ВР-04:
возможности компьютерного интерфейса.***

Терёшин А.К., Куличихин В.Г.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Ленинский пр., 29

Виброреометр ВР-04 был разработан в Институте нефтехимического синтеза РАН для измерения анизотропных вязкоупругих характеристик различных полимерных систем. Он успешно применялся для исследования расплавов и растворов ЖК-полимеров и их смесей, но последние эксперименты, связанные с более сложными системами, потребовали большей гибкости и надежности при управлении прибором, сборе и обработке данных. С этой целью была модернизирован блок управления и измерения. В основу схемы измерения была положена компьютерная плата АЦП/ЦАП ACL8112PG фирмы Adlink (Тайвань). Плата позволяет принимать входные аналоговые сигналы с датчиков прибора с высокой частотой дискретизации, имеет встроенные таймер и усилитель. Кроме того, наличие двухканального ЦАП и свободного канала таймера позволяет решить задачу цифровой генерации входных сигналов для приводов, т.е. обеспечить почти полное управление прибором с компьютера, включая частоту, амплитуду и форму колебаний, а также автоматизацию эксперимента – проведение измерений по заданному сценарию. Для разработки программного обеспечения возможно использование не только традиционных систем программирования, но и среды LabView.

Были проведены исследования смесей химически модифицированной глины с парафиновым маслом. Система является моделью нанокомпозитов на основе полиолефинов и служит для выяснения особенностей реологического поведения, связанных с присутствием частиц глины, как структурирующего фактора. Эти смеси характеризуются существенно нелинейным поведением, т.е. начиная с самых малых деформаций имеется зависимость измеряемых величин динамических модулей от амплитуды. Но главная сложность в том, что отклики системы в большинстве случаев не синусоидальный: наблюдается деформация и срезание вершины синусоиды, что обычно ассоциируется с переходом через предел текучести. Это требует иных подходов к обработке исходных данных, что и было реализовано в новом программном обеспечении.

*Работа выполнена при поддержке грантов NWO № 047-009-023 и INTAS 00-00278

**ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В
МЕТИЛЕНХЛОРИДЕ С ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ**

Тимофеева Г.Н., Шиповская А.Б., Федусенко И.В., Тульгук З.Д.*

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
Научно-исследовательский институт химии СГУ
*ОАО "Химволокно", г. Энгельс

Применение для растворения диацетата целлюлозы (ДАЦ) не традиционной смеси метиленхлорида с этиловым спиртом, широко используемой для перевода в вязкотекучее состояние триацетата целлюлозы (ТАЦ), создало возможности расширения круга растворителей для переработки ДАЦ.

Установлено, что изученные прядильные растворы (ДАЦ - метиленхлорид - этиловый спирт), хотя и уступают по концентрации (на 1 – 1,5%) системам на основе ТАЦ (~ 20%), однако отличаются большей технологичностью, меньшей гетерогенностью и т.д. Кроме того, для систем на основе ДАЦ существуют более широкие возможности переработки за счет изменения соотношения растворителя с осадителем (этиловым спиртом), что создает предпосылки для управления процессом структурообразования прядильных композиций. Реологические свойства растворов ДАЦ в метиленхлориде с этиловым спиртом практически не отличаются от прядильных систем на основе других сложных эфиров целлюлозы: характер кривых течения - типичный для полимерных растворов с большой областью реализации максимальной ньютоновской вязкости, энергией активации вязкого течения близкой к 40 – 45 кДж/моль. Прядильные растворы на основе ДАЦ стабильны во времени.

Ацетатное волокно, полученное из тройной композиции на основе ДАЦ, отличалось повышенной прочностью, низкими коэффициентами неравномерности по свойствам, высокими характеристиками по истиранию и т.д.

Таким образом, способ переработки ДАЦ в нити с использованием новой, альтернативной смеси метиленхлорида с этиловым спиртом является перспективным и надежным, поскольку апробирован в производственных условиях и защищен патентом [1].

1. Патент РФ №2068463.

Реологические свойства и потоки флюида в узких порах

Ю.К.Товбин, Л.К.Жидкова, Е.Е.Гвоздева
ГНЦ РФ "НИФХИ им.Л.Я Карпова", Москва, E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

В узких порах потенциал поверхностных сил оказывает существенное влияние на подвижность молекул и на их распределение по сечению поры. Верхняя граница ширины пор, которые относятся к "узким" порам, характеризуется величиной 7 - 10 нм для неспецифического короткодействующего потенциала взаимодействия молекул типа (6-12), что соответствует порядка 25-30 монослоям. Эта величина получена из анализа условий, при которых поверхностный потенциал влияет на условия капиллярной конденсации (для дальнодействующих потенциалов эта величина увеличивается в соответствии с увеличением радиуса потенциала взаимодействия). В узких порах динамическое поведение молекул плотных газов и жидкостей отличается от их поведения в объемной фазе. Теоретически исследованы концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии, сдвиговой вязкости и теплопроводности молекул в широкой области заполнений пор (от разреженного газа до жидкого состояния) при различных потенциалах взаимодействия молекула - подложка. Для этого используется модель решеточного газа, в которой учитывается собственный объем атомов и взаимодействия между атомами в квазихимическом приближении. Данная модель позволяет найти самосогласованные равновесные характеристики парожидкостной системы и коэффициенты переноса молекул, используя единый набор энергетических параметров. Она применима в широких диапазонах концентраций флюида и температур. Полученные с помощью этой модели фазовые диаграммы для флюида в узких порах хорошо согласуются с аналогичными диаграммами, рассчитанными методами Монте Карло и молекулярной динамики.

Энергетические параметры модели определены по данным о значениях фактора сжимаемости, коэффициентов сдвиговой вязкости и теплопроводности в объемной фазе. Проведенные расчеты, выполненные для щелевидных и цилиндрических пор показывают, что динамические характеристики молекул в сильных адсорбционных полях имеют анизотропный характер. Эти коэффициенты сильно зависят от расстояния до стенки поры и от направления переноса массы, импульса или энергии. Особенно сильно динамические характеристики меняются вблизи стенок поры. В центре поры эти величины зависят от вклада потенциала стенки и от общей концентрации молекул. Получено, что традиционные допущения о постоянстве динамических характеристик молекул в узких порах не верны. При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать достаточно сильную концентрационную зависимость динамических характеристик адсорбата в узких порах, обусловленную как влиянием потенциала стенок пор, так и межмолекулярным взаимодействием.

Дано микроскопическое обоснование коэффициента трения скольжения при учете проскальзывания флюида около стенки. Обсуждается влияние поверхностного потенциала на средние значения вязкости флюида в узких порах с переменным сечением и для случая разветвления больших по размеру пор на более мелкие поры, а также роль эффекта скольжения на величину расхода газообразного и жидкого флюида через узкие поры.

Приведены примеры расчетов пленочного и капиллярного механизмов течений, а также течений при наличии неоднородностей стенок, сужающих сечение поры

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 00-03-32153а) и CRDF (проект RC2-2214).

СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Л.М. Труфакина
Институт химии нефти СО РАН, Россия

Изучение взаимодействия макромолекула-макромолекула является интенсивно развивающейся областью химии высокомолекулярных соединений. Исследование полимер-полимерных взаимодействий имеет важное значение, как с научной, так и с практической точек зрения. Продукты этих реакций - межмолекулярные комплексы обладают уникальными свойствами, существенно отличными от свойств исходных компонентов и находят большое применение в различных областях промышленности.

Рассматривая взаимодействие двух полимеров нужно учитывать, что их макромолекулы в растворе находятся в виде клубков, поэтому не все функциональные группы в равной степени могут участвовать в реакции. Необходимым условием образования парных полимеров является наличие у исходных полимеров функциональных групп, способных взаимодействовать друг с другом, а также наличие общего для двух полимеров растворителя, причем строение и свойства парных полимеров весьма чувствительны к условиям реакции.

В данной работе рассмотрена возможность получения композиции на примере двух водорастворимых полимеров: поливинилового спирта с большим числом гидроксильных групп и карбоксиметилцеллюлозы – слабой полимерной кислоты.

В работе использовались гомогенные растворы вышеприведенных полимеров, приготовление композиций проводилось перемешиванием на магнитной мешалке в течение 10 минут и последующей выдержкой в течение двух часов, после чего проводились измерения динамической вязкости и напряжения сдвига смеси полимеров с целью изучения процессов структурообразования. Данные получены на приборе «Реотест-2» при температуре 20 $^{\circ}\text{C}$. С помощью низкочастотного вибрационного вискозиметра проведено изучение вязкости при температурах от 0 до 80 $^{\circ}\text{C}$.

Взаимодействие водных растворов полимеров привело к получению водорастворимых и нерастворимых композиций с большим спектром различных свойств (вязкость, упругость, адгезия, когезия и т.д.) в зависимости от концентрации, температуры и объемных соотношений реагирующих компонентов.

Упругое и релаксационное поведение материала тонких полимерных прослоек в зависимости от их толщины в слоистом композите.

P.A.Турусов

В начале работы приводятся сравнительные испытания модуля Юнга двух различных слоистых стержней, составленных из стали и полимера с одинаковым объёмным содержанием 85 и 15% соответственно. Один стержень составлен из трёх последовательно (по общей оси) соединённых стержней стального-полимерного-стального. У второго стержня те же сталь и полимер представлены в виде стопы из многих тонких последовательных слоёв полимера. Между сравнительно тонкими, но жёсткими слоями стали. Третьим представлен полимерный стержень такого же сечения и такой же длины. Все три стержня изготовлены одновременно. Полимер – эпоксидная смола холодного отверждения. Т.е. сталь и полимер в моделях стержней соединены адгезионно. Вскоре после гелеобразования начались измерения модуля Юнга всех трёх стержней в процессе дальнейшего отверждения. Результаты измерения модулей слоистых (трёхслойного и многослойного) стержней представлены в зависимости от модуля Юнга полимерного стержня. Оказалось, что и по абсолютному значению и по скорости роста многослойный стержень многократно превышает трёхслойный стержень. И лишь при больших глубинах превращения, т.е. при большом модуле полимера модули слоистых стержней сближаются. При этом модуль трёхслойного стержня практически подчиняется формуле смеси. Эти результаты свидетельствуют о том, что сравнительно «мягкий» полимер в состоянии тонкой прослойки между двумя жёсткими слоями ведёт себя как очень жёсткий материал. Результаты сравнения ползучести полимерного и многослойного стержней свидетельствуют о том же. Полимер в многослойном стержне ползёт очень «неохотно».

С целью моделирования механического поведения тонких мягких прослоек и попытки получения в виде сравнительно простой формулы для описания зависимости модуля Юнга от толщины прослойки, геометрических и механических параметров обоих материалов была решена задача о напряжённо-деформированном состоянии прослойки в слоистом композите. При решении этой контактной задачи механики здесь выдвигается гипотеза о необходимости характеристизации контактного взаимодействия двух контактирующих материалов, ибо это взаимодействие может быть различным, начиная от адгезионного и кончая простым физическим контактом двух уже твёрдых тел. Обычно контактная задача механики на границе контакта ограничивается требованием непрерывности векторов напряжения и перемещения. Но в местах прекращения контакта образуется концентрация напряжений. И при строгом решении по теории упругости таких задач в краевых областях вблизи угловых точек возникают бесконечные значения напряжений. Границные условия в этих областях не выполняются. Предлагаемый здесь подход позволяет избегать указанных недоразумений и строго удовлетворять все граничные условия.

С его помощью здесь решена задача о напряжённом состоянии тонкой прослойки и получена формула, описывающая зависимость модуля Юнга прослойки от её толщины и всех остальных параметров. В работе приводятся результаты расчётов упругого и релаксационного поведения прослойки.

Экспериментальное и теоретическое исследование реологии материала кишечной стенки человека и расчёт напряжённого состояния непрерывного и узлового хирургических швов.

P.A.Турусов, О.Гендельман, А.О.Баранов, И.В.Счастливцев, С.Стойчев, В.И.Егоров

В работе приводятся и обсуждаются результаты экспериментального и теоретического исследования механического поведения материала кишечной стенки человека в различных режимах испытаний. Проведены испытания при растяжении образцов с различной ориентацией по отношению к оси кишки при скоростях деформирования, отличающихся на три порядка. Тщательный подбор размеров образца позволил получить качественно новые результаты – бимодальный характер диаграммы растяжения материала вдоль оси кишки и большие предельные деформации порядка двухсот процентов. Для обработки столь необычных диаграмм предлагается новая методика усреднения. Обнаружена анизотропия свойств материала и довольно слабая зависимость свойств от скорости деформирования.

Проведены испытания материала стенки кишки в режимах релаксации напряжений и ползучести при нормальных условиях. В результате обработки полученных данных определены константы релаксационного уравнения Фанга (Fung). Сопоставление расчётов данных с экспериментальными для трёх указанных режимов свидетельствует о достаточно хорошем совпадении в достаточно широком диапазоне деформаций (до 20%).

Для испытаний на сжатие предложена новая для этих материалов методика – сжатие петель из жёсткой полимерной нити. Здесь приводятся и обсуждаются полученные результаты.

В заключение приводятся решения задач о напряжённом состоянии двух основных швов - узлового и непрерывного, применяемых в хирургии кишечных швов. Эти решения получены авторами впервые. Они позволили получить основные соотношения между геометрическими и физическими параметрами шва и материала стенки кишки человека, исходя из естественных механических критериев. Результаты расчётов не противоречат хирургической практике.

NON-INVASIVE MEASUREMENT AND CHARACTERISATION OF WALL SLIP EFFECT
AND YIELD STRESS IN PRESSURE DRIVEN SHEAR FLOW OF HIGHLY
CONCENTRATED SUSPENSIONS

B. Ouriev (Ur'ev)

ETH-Zurich, ILW-LMVT, Zurich, Switzerland, e-mail: buriev@hotmail.com
Institute of Physical Chemistry of RAN, Moscow, Russia

In this work a novel in-line UVP-PD [1-6] non-invasive rheological measuring technique was introduced for rheological analysis of highly concentrated disperse systems. The method is based on combination of the Ultrasonic Pulsed Echo Doppler technique (UVP), [1, 7-10] and pressure difference method (PD), [1]. The rheological flow properties were derived from simultaneous recording and on-line analysis of the velocity profiles across the tube channel and related radial shear stress profiles calculated from the pressure loss along the flow channel.

The wall slip velocity was extrapolated from the on-line fit and monitored on-line simultaneously with the flow index in pressure driven shear flow of shear-thickening suspensions, [1, 2-6]. Upon presented data two effects were found and preliminary analyzed. First effect refers to transition in pressure driven shear flow of highly concentrated shear-thickening suspension from strongly non-Newtonian, shear-thickening flow velocity profile to Newtonian flow velocity profile while increasing absolute flow velocity. Second flow effect refers to discovered wall slip effect in flow of strongly shear thickening suspension and abrupt reduction of wall slip velocity while increasing absolute flow velocity. In content of reported in present work effects a large discrepancy was found between in-line UVP-PD measurement of shear viscosity function of shear-thickening suspension investigated in pressure driven shear flow and off-line measurement in drag shear flow experiment using conventional rheometry.

For plastic shear-thinning suspensions with a combination of yield stress and characteristic power law flow behaviour, the Herschel-Bulkley approximation was used. The plug radius was extrapolated using an on-line fitting procedure [1, 2 -6]. From simultaneous to plug radius determination measurements of the shear stress distribution an yield value was derived. The comparison between of-line drag shear flow experiment with the pressure driven shear flow experiment (UVP-PD in-line rheometry) gives a reasonable match of yield value. Upon presented data an effect of yield value reduction at higher flow velocities was preliminary analyzed.

The results of fundamental research on model highly concentrated suspensions gave a sufficient background for further development of the UVP-PD based in-line rheometry for industrial applications at Bühler AG. The UVP-PD was successfully tested in the chocolate pre-crystallization process, where the measuring system was installed in standard process pipe [1-6]. After slight modification of the UVP-PD the in-line rheometer was tested in the pilot-plant batch crystallization process of low viscous fat suspensions [1]. Further implementation of UVP-PD methodology in Bühler extrusion, mixing and pipe transport processes of polymers, food suspensions and non-food colloids and suspensions is planned.

LITERATURE

1. Ouriev, B., *Ultrasound Doppler Based In-line Rheometry of Highly Concentrated Suspensions*, PhD Thesis, ISBN: 3-905609-11-8, Zurich, 2000, pp. 250.
2. Ouriev, B., Windhab, E., *Colloid Journal*, 1999, vol. 62, no. 2, p. 234.
3. Ouriev, B., Windhab, E., *J. Experiments in Fluids*, 2002, vol. 32, p. 204.
4. Ouriev, B., Windhab, E., *Proc. of the International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics*, 1998, p. 232, Moscow, Russia.
5. B. Ouriev, E. Windhab, J. Lisner, T. Scheiwiller, *In-line rheometry of highly concentrated suspensions using ultrasound Doppler based UVP-PD method*, Extended abstract, Annual transactions, the Nordic rheology conference, Vol. 8/9, pp. 79-89, 2000/2001.
6. Ouriev, B., *Investigation of wall slip effect by means of non-invasive UVP-PD method in pressure driven shear flow of highly concentrated disperse systems*, In printing in *Colloid Journal*, Received 5.07.2001.
7. Takeda, Y., *Experimental Thermal and Fluid Science J.*, 1995, Vol. 10, no. 4, 444-453.
8. Takeda, Y., *Int. J. Heat Fluid Flow*, 1986, Vol. 7, p. 313.
9. Takeda, Y., *International Journal Series B-Fluids and Thermal Engineering*, 1995, Vol. 38, no. 1, p. 8.
10. Takeda, Y., *J. Experiments in Fluids*, 1999, Vol. 26, no. 3, p. 177.

РЕОКИНЕТИКА ТРЕХФАЗНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ (ТВЕРДАЯ ФАЗА- ЖИДКОСТЬ- ГАЗ)

д.х.н., проф. Н.Б.Урьев

Институт физической химии Российской академии наук

В докладе рассматриваются закономерности кинетики формирования трехфазных дисперсных систем в условиях воздействия непрерывного сдвига и осцилляции в процессах перемешивания и последующего вибрационного уплотнения.

Обнаружена стадийность процессов формирования дисперсных структур в зависимости от параметров воздействия на дисперсные системы, дисперсности твердой фазы и содержания жидкой среды.

Установлены закономерности контактных взаимодействий между частицами твердых взаимодействий между частицами твердых фаз и агрегатами из частиц в кинетике в условиях динамических воздействий на структуру. Развиты основы теории перехода трехфазных в двухфазные дисперсные системы при сочетании воздействия сдвиговой деформации и осцилляции, а также в условиях виброуплотнения.

В результате компьютерного моделирования процесса уплотнения трехфазных дисперсных систем и проведенного комплекса экспериментальных исследований определены оптимальные параметры амплитудно-частотных характеристик и давлений, необходимых для получения плотных и однородных дисперсных структур.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32282) и программы «Ведущие школы России» (грант № 00-15-97327).

К АГРЕГАЦИИ ЭРИТРОЦИТОВ.

Л.А.Файтельсон, Э.Якобсонс

Латвийский университет. Институт механики полимеров. Рига. laf@edj.lv

Эритроциты, составляющие примерно половину объема крови, образуют агрегаты – монетные столбики [1, 2]. Утверждается также, что «монетные столбики – неустойчивые агрегаты эритроцитов, напоминающие столбики из монет, наблюдаются при полиглобулии, а также в консервированной крови при ее хранении» [3].

На XX симпозиуме по реологии мы демонстрировали построенные по результатам [4] зависимости вязкость-скорость сдвига, которые четко выявляют скольжение крови вдоль гладких поверхностей рабочего узла реометра при низких скоростях сдвига и необходимость пользоваться узлами с шероховатыми поверхностями.

Систему монетных столбиков крови можно сопоставить с доменами в жидкокристаллических полимерах, в частности, колончатыми структурами. Под влиянием сдвига домены ориентируются, разрушаются монетные столбики, эритроциты деформируются и на этом этапе сдвиговое течение крови можно грубо схематизировать течением концентрированной двойной эмульсии.

Особенность крови в том, что наименьший линейный размер эритроцита находится у верхней границы размеров броуновских частиц. Тем более сказанное относится к агрегатам эритроцитов – монетным столбикам. К столь большим единицам течения не применим постулат прилипания жидкости к граничным поверхностям реометра.

Следует предположить vice versa, что «плато вязкости» на кривой Оноги-Асада [5] жидкокристаллических полимеров вызвано их полидоменной структурой, так как размеры доменов ЖКП составляют от 1÷10 мкм [6], т.е. превышают размеры броуновских частиц.

Обсуждается возможность описания реологических свойств крови феноменологической моделью анизотропной вязкоупругой жидкости.

1. Stoltz J.-F. – In: Progress and Trends in Rheology. II. 1988, p.54-88.
2. Лайтфут Э. Явления переноса в живых системах. - М., Мир, 1977, 520 с.
3. Энциклопедический словарь медицинских терминов. Под ред. акад. В.И.Петровского. – М., «Медицина», 2001, с.195.
4. Picart C., Piau J.-M., Galliard H., Carpentier P. - Journal of Rheology, 1998, vol.42(1), p.13-20.
5. Onogi S., Asada T. - In: Rheology. Plenum Press, 1980, vol.1, p.127-147.
6. Wang H., Newstein M.C., Chang M., Balsara N.P., Garetz B.A. - Macromolecules, 2000, vol.33, p.3719-3730.

ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОРЯДКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Федусенко И.В., Кленин В.И., Клохтина Ю.И., Трунова Е.А.

Саратовский государственный университет

KleninVJ@info.sgu.ru

Изучали формирование надмолекулярного порядка (НМП) в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) при напряжениях сдвига в 1 и 10 Па между коаксиальными цилиндрами в приборе RHEOTEST-2 в диапазоне концентраций полимера (C) 3-9 вес.% и в температурном интервале 20-60°С.

Промышленный образец ПВС с $\overline{M}_n=1\cdot10^5$, содержанием ацетатных групп 0,5 моль %. После суточного набухания полимера при комнатной температуре растворы ПВС готовили при температуре $92\pm2^0\text{C}$ с перемешиванием магнитной мешалкой в течение 1-3 часов (в зависимости от концентрации полимера). При таком способе растворения получали визуально прозрачные растворы с НМП первого уровня со следующими параметрами надмолекулярных частиц: средний радиус $r=120\pm10$ нм; приведенное число частиц в единице объема $N_2/C \sim 1\cdot10^8 \text{ см}^{-3}$; приведенная мутность при $\lambda=490\text{nm}$; $\tau/C=0,017\pm0,001 \text{ см}^{-1}$; приведенная массово-объемная концентрация $\bar{M}/C \sim 2\cdot10^{-3} \%$.

Параметры надмолекулярных частиц определяли методом спектра мутности на приборе КФК. На Реотесте снимали кривую течения растворов до и после цикла приложения напряжения в течение 30 мин, после чего отбирали пробу раствора для измерения параметров надмолекулярного порядка на КФК. Всего проведено 6 таких циклов с растворами концентрации 3, 5, 7 и 9 % при температурах 20, 30, 40, 50 и 60°С.

Скорость формирования НМП по изменению мутности системы в динамическом поле увеличивается на два (!) порядка по сравнению со статическими условиями. Кинетика формирования – характерная для процесса кристаллизации: экспоненциальное возрастание размеров надмолекулярных частиц с последующим линейным (и медленным) ростом.

Существенное изменение уровня НМП в процессе циклического приложения напряжения не отражается на кривых течения системы. В диапазоне до 7%-ной концентрации полимера кривые течения показывают ньютоновский характер. В более концентрированных системах проявляется эффект структурной вязкости.

Концентрационная зависимость вязкости аппроксимируется степенной функцией с показателем степени $\alpha=3,5\pm0,5$. В изученном диапазоне концентраций полимера и температуры не обнаружено существенного различия в формировании НМП при напряжении сдвига в 1 и 10 Па.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант № Е00-5.0-189).

Новое в моделировании реологических свойств крови.

Н.Н. Фирсов*, М.А. Вышлова**..

* - Российский государственный медицинский университет.

** - НИИ ревматологии РАМН.

В последние 10 лет исследование агрегационных свойств крови проводится с помощью регистрации интенсивности обратного светорассеяния от слоя крови, подвергающегося сдвигу. Однако приемлемой теории этого метода нет. Анализ процесса светорассеяния показал, что интенсивность обратного светорассеяния пропорциональна свободной поверхности эритроцитов в единице объема, т.к. в процессе агрегации изменяется только процесс преломления на границе мембраны – плазма крови т.е. $I_\alpha \sim S(t)$. Таким образом, величина обратной интенсивности обратного светорассеяния, т.е. $1/I_\alpha$, пропорциональна среднему размеру агрегатов $\langle N \rangle$. Анализ кривой спонтанной агрегации в координатах $1/I_\alpha + t$ показал, что этот процесс соответствует кинетике 2-го порядка Смолуховского, т.к. спрямляется с коэффициентом корреляции до $r=0,999$. Кривые ступенчатой дезагрегации при увеличении скорости сдвига γ от 0,5 до 250 c^{-1} , т.е. функции $I_\alpha(\gamma)$, спрямляются в координатах $\ln|1/I_\alpha| + 1/\gamma^{1/2}$, т.е. $\ln\langle N \rangle \sim 1/\gamma^{1/2}$. Сопоставление кривых течения $\eta = \eta(\gamma)$ и кривых дезагрегации $\ln\langle N \rangle \sim c/\gamma^{1/2}$ показал наличие логарифмической асимптотики: $\eta = 1 - \ln\langle N \rangle$. Такой вид можно получить, считая, что $d\eta/d\langle N \rangle \sim 1/(1-Ht/n)$, где $1-Ht$ – свободный объем плазмы, а n – число агрегатов в этом объеме. Число агрегатов в единице объема $n = N_0/\langle N \rangle$, где N_0 – число эритроцитов в единице объема, т.е. $N_0 \sim Ht$. Решение этого дифференциального уравнения даёт функцию $\eta = C^*Ht/(1-Ht) * \ln\langle N \rangle$, что подтверждено специальными экспериментами. Окончательный вид после удовлетворения граничным условиям будет: $\eta_a/\eta_{pl} = C_1^*Ht/(1-Ht) + C_2^*Ht/(1-Ht) * \ln\langle N \rangle$. Общая функция, описывающая кривую течения крови при учёте асимптотических значений $\eta_s = \eta_m$ и $\eta_a = \eta_{max}$ будет: $\eta_a/\eta_{pl} = A^*Ht/(1-Ht) + B^*Ht/(1-Ht) * \{1/(\gamma_1^{1/2} + \gamma_2^{1/2}) - 1/(\gamma_2^{1/2} - \gamma_1^{1/2})\}$.

Эту функцию характеризуют 4 константы:

- А – связана с деформируемостью эритроцитов,
- В – определяет прочность эритроцитарных агрегатов,
- $\gamma_1^{1/2}$ – скорость сдвига при достижении η_{max} ,
- $\gamma_2^{1/2}$ – скорость сдвига при достижении η_s (причём $\gamma_2^{1/2} > \gamma_1^{1/2}$).

Исследование деформируемости эритроцитов методами дифрактометрии и светорассеяния в сдвиговом потоке.

Н.Н. Фирсов*, А.В. Приезжев**, Н.В. Климова*, А.Ю.

Тюрина**.

* - Российский государственный медицинский университет.

** - МГУ им. Ломоносова.

Проблема измерения деформационной способности эритроцитов одна из ключевых в гемореологии, в связи с высокой чувствительностью капиллярного кровообращения к эритроцитарной ригидности. Исследовались возможности метода дифракционной деформометрии (эктактометрия Bessis M., Mochandas N.P., 1974) в сдвиговом потоке при измерении размеров нулевого максимума. Мерой деформации является индекс эллиптичности $IE = (L-H)/(L+H)$, где L – длина, а H – ширина нулевого максимума. Зависимость $IE = f(\gamma)$ определялась в диапазоне скоростей сдвига до 6000 c^{-1} , что соответствовало напряжению сдвига до $400 \text{ дн}/\text{см}^2$. Кривая $IE = f(\gamma)$ строилась в координатах $IE + \ln(\gamma)$, в которых она спрямлялась, давая два характерных параметра: тангенс угла наклона $\tan(\alpha)$ и предельную скорость сдвига γ_0 (или напряжение сдвига τ_0) при которой начиналась деформация. Эксперименты по изменению осмотического давления среды (NaCl , сахароза) показали, что связан с внутренней вязкостью эритроцита, а эксперименты по воздействию на мембрану эритроцита (камфокайн, интерферон) дают основания связывать $\gamma_0(\tau_0)$ с деформационной способностью мембранны. Таким образом, метод дифрактометрии даёт возможность определить 3 параметра:

- γ_0 – предел текучести мембранны,
- $\tan(\alpha)$ – величину, связанную с внутренней вязкостью эритроцита и деформации спектриновой сети,
- IE_{max} – асимптотическое значение деформации клетки.

Второй метод связан с явлением анизотропии рассеяния вдоль и поперёк сдвигового потока цельной крови (Н.Н. Фирсов, И.В. Сирко, А.В. Приезжев, 2000). Было показано, что анизотропия связана с деформацией эритроцитов, а мерой деформационной способности является величина пика возрастания светорассеяния после остановки потока. Исследование крови здоровых доноров, детей, больных β-талассемией, наследственной сфероцитарной гемолитической анемией, овалоцитозом показало, что такой метод может надёжно определять особенности деформационного поведения эритроцитов.

Реологические свойства жидких композиций, содержащих модифицированные наночастицы глины.*

Цамалашвили Л.А. Куличихин В.Г. Кербер М.Л.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Ленинский пр., 29
H. Fischer
TNO (Eindhoven), the Netherlands

Цель работы Исследование влияния природы модификатора наночастиц глины на реологические свойства систем “расплав изотактического полипропилена – глина” и “парафиновое масло – глина”.

Исследовали четыре типа предшественников нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена (ПП) и неорганической глины, поверхность которой обработана различными модификаторами.

Система 1	Система 2	Система 3	Система 4
Блоксополимер полиэтиленоксид/полиэтилен	Блоксополимер полиэтиленоксид/полиэтилен	Блоксополимер полиэтиленоксид/полиэтилен изобутилен	Блоксополимер полиэтиленоксид/полиэтилен изобутилен
ДОДА	-	ДОДА	-

ДОДА – диоктадециламмоний (бромид).

В качестве модельной системы исследовали дисперсию неорганической глины в парафиновом масле.

Реологические свойства систем были изучены методом ротационной вискозиметрии (рабочий узел конус-плоскость).

В случае непрерывного деформирования кривые течения системы 1 при всех концентрациях наполнителя имеют неニュтоновский характер, причем аномалия вязкости усиливается с увеличением содержания глины. Для смесей с концентрацией глины > 5% наблюдается предел текучести. Зависимость степени аномалии вязкости от концентрации глины приводит к наличию двух областей скорости сдвига с различным реологическим поведением композиций. При низких скоростях вязкость композиции системы возрастает с увеличением концентрации наполнителя, при высоких – вязкость снижается. Другими словами, кривые течения закономерно вращаются вокруг точки с координатами $\log \dot{\gamma} = -0.5 \text{ c}^{-1}$, $\log \tau = 3 \text{ Па}$.

Система 2 демонстрирует совершенно иной характер течения при всех концентрациях наполнителя. Кривые течения наполненных композиций лежат ниже кривой течения

исходного полимера, не проявляя предела текучести даже при 25%-ом содержании наполнителя.

Данные, полученные в динамическом режиме деформирования, полностью согласуются с выше приведенными результатами. При малых амплитудах деформации частотные зависимости модулей аналогичны кривым течения при низких скоростях сдвига, а при больших амплитудах – они схожи с кривыми течения при высоких скоростях сдвига. На амплитудных зависимостях модулей для системы 1 с разным содержанием глины наблюдается их сближение с ростом амплитуды, что обусловлено возрастающей степенью разрушения пространственной структуры глины и уменьшением ее влияния на вязкоупругие характеристики наполненного ПП. В случае системы 2 амплитудные зависимости модулей практически не наблюдаются, что свидетельствует об отсутствии пространственной структуры, образованной частицами глины.

На рис.1 представлены кривые течения всех четырех систем с содержанием наполнителя 25%. Хорошо видно, что введение диспергирующих добавок в смеси 1, 3, 4 приводит при низких скоростях сдвига к резкому возрастанию вязкости и появлению предела текучести. Это связано с тем, что модификация глины ДОДА и блоксополимером полиэтиленоксид/полиэтилен (ПЭО/ПЭ) приводит к формированию высокодиспергированных частиц наполнителя, способных к формированию каркаса. При высоких скоростях деформирования каркас, образованный твердыми частицами глины, обратимо разрушается, что сопровождается снижением вязкости.

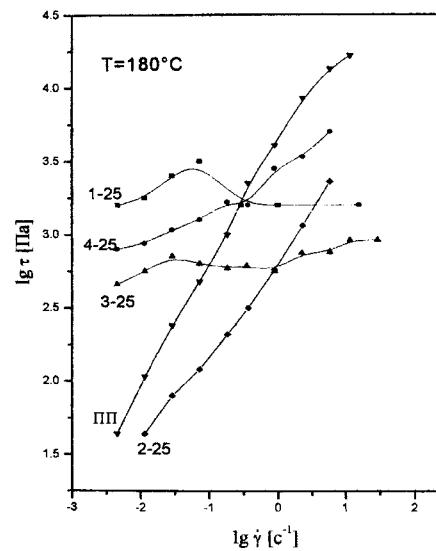


Рис.1 Кривые течения изотактического полипропилена, содержащего 25вес.% глины с различными модификаторами

Блоксополимер ПЭО/ПЭ (система 2), по-видимому, непрочно связан с поверхностью частиц глины и неспособен к интеркаляции. В результате модификатор распределяется в матрице и как маловязкий компонент понижает вязкость всей смеси. Большие агрегаты глины в таких условиях не образуют непрерывного каркаса.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 01-03-32111a, гранта INTAS № 00-00278, гранта NWO № 047-009-023

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА СМЕСИ И ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Цебренко М.В., Резанова В.Г., Цебренко И.А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Смеси полимеров представляют собой особый класс коллоидных систем. Отличие состоит в том, что между двумя несовместимыми полимерами в расплаве или растворе образуется межфазный слой определенной протяженности. С другой стороны, из-за пренебрежимо малой энтропии смешения, полимеры, как правило, несовместимы, поэтому межфазный переходный слой не всегда образуется. При переработке расплавов смесей полимеров усилия, возникающие в дисперсионной среде, могут передаваться каплям полимера дисперсной фазы только в случае наличия достаточно протяженного переходного слоя. Последнее особенно важно при реализации явления специфического волокнообразования, заключающегося в деформации капель полимера дисперсной фазы в жидкие длинные струи, которые после выхода расплава смеси из формующего отверстия превращаются в ультратонкие волокна (микроволокна).

В данной работе для увеличения степени совместимости и волокнообразования одного полимера в другом применяли два метода. Первый метод заключался в использовании пары полимеров, между макромолекулами которых реализуются специфические взаимодействия. К таким парам относятся: сополиамид/сополимер этилена с винилацетатом (СПА/СЭВА), полиоксиметилен/сополиамид (ПОМ/СПА), ПОМ/СЭВА и ПОМ/полистирол. На границе раздела фаз между макромолекулами указанных полимеров методом инфра-красной спектроскопии показано образование водородных связей. Последнее приводит к возникновению межфазного слоя достаточной протяженности и передачи усилий от матрицы к областям полимера дисперсной фазы. За счет этого растет кинетическая устойчивость полимерной дисперсии, степень диспергирования и улучшается специфическое волокнообразование. Другой метод улучшения совместимости между полимерами, резко различающимися по химической природе, заключается во введении в бинарную смесь третьего компонента полимерной или не полимерной природы, способного вступать в специфические взаимодействия с одним или обоими компонентами и таким образом улучшать степень совместимости, и обеспечивать образование межфазного переходного слоя. С этой точки зрения несомненный практический интерес представляет система полипропилен/сополиамид (ПП/СПА) и обеспечение условий, при которых полипропилен образует в матрице СПА микроволокна. В мире ускоренными темпами развивается производство ПП волокон, и еще больший интерес представляют полипропиленовые микроволокна. Известно, что вещества, улучшающие совместимость полимеров, называются компатабилизаторами или межфазными модификаторами. Для системы ПП/СПА в качестве таких использованы: олеат натрия, СЭВА и силоксановые жидкости. Показано, что перечисленные добавки позволяют реализовать специфическое волокнообразование полипропилена в матрице сополиамида даже для составов, отвечающих областям смены фаз. Введение третьего компонента изменяет реологические свойства расплава смеси в направлении роста вязкости и эластичности, что связано со структурирующим действием вводимой добавки за счет реализации специфических взаимодействий.

Реологическая модель течения материала с изменяющейся структурой при деформировании

Цепин М.А., Джэнг Сын, Лисунец Н.Л., Чекин А.В.

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический Университет)

Перспективным направлением развития механики деформируемого твердого тела является построение реологических моделей, позволяющих корректно сформулировать определяющие соотношения на основе объединения физического и феноменологического подходов и учсть влияние температуры и структуры материала и их изменений при деформировании. Определенные успехи достигнуты в области механики сверхпластичных материалов (СПМ) с ультрамелкозернистой (1-10 мкм) структурой, которые ведут себя подобно вязким жидкостям [1] и могут быть описаны реологической моделью нелинейно-вязкой среды с двумя пределами напряжений по скорости: нижним - «пороговым» и верхним - «пределом текучести».

Зависимость интенсивности скоростей ξ_u сверхпластической деформации (СПД) от интенсивности напряжений течения σ_u с высокой достоверностью можно описать уравнением [2,3]:

$$\xi_u = \frac{1}{3\eta} \sigma_u = \xi_{eq} \exp \left[\alpha \Omega^\beta (\sigma_u - \sigma_{eq}^{sp} \cdot z_t) \right] \left[\frac{\sigma_u - \sigma_0^{sp}}{\sigma_s^{sp} Z_t - \sigma_u} \right]^n \quad (1)$$

где, η - коэффициент сдвиговой вязкости, зависящий от структуры, температуры и напряжений течения; Ω -обобщенный структурный параметр для одно- или двухфазной неравноосной структуры, вычисляемый по формуле:

$$\Omega = L_{sr} K_\gamma = \sqrt[3]{L_1 L_2 L_3} \cdot [V_\gamma / (1 - V_\gamma)] \quad (2)$$

L_{sr} - средне логарифмический размер высокотемпературной структурной составляющей (фазы или зерна), определяемый по величинам L_1, L_2, L_3 , которые отражают средне статистические размеры структурных составляющих вдоль, поперек и по высоте заготовки по отношению к направлению прокатки; $K_\gamma = V_\gamma / (1 - V_\gamma)$ - коэффициент, учитывающий отклонение объемного соотношения фаз от 50:50 % по величине объема высокотемпературной фазы V_γ . Для однофазной равносной структуры параметр Ω равен среднему размеру зерна L , определяемому с помощью метода случайных секущих.

$\xi_{eq}^{sp}, \sigma_{eq}^{sp}$ - соответственно эквивалентные скорость и напряжение, при которых структура не влияет на течение СПМ; σ_0^{sp} - пороговое напряжение и σ_s^{sp} - условный предел текучести при оптимальной температуре СПД - T_{sp} ; n - показатель ползучести для нелинейно-вязкой жидкости, α и β - параметры, определяемые из эксперимента и учитывающие влияние структуры на напряжение течения. Температурный множитель Z_t , учитывающий отклонение температуры деформации T (К) от оптимальной температуры СПД, выражается параметром Зинера-Холломона:

$$Z_t = \exp \left[\frac{Q_\theta}{R} \left(\frac{1}{T_{sp}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная; Q_Ω - кажущаяся энергия активации структурной эволюции роста зерна.

Соотношения (1)-(3) в достаточно широком температурно-скоростном диапазоне хорошо описывают поведение СПМ с термически стабильной при деформации исходной структурой. Для большинства же промышленных сверхпластичных сплавов в реальных технологических процессах ОМД структура существенно изменяется. При этом изменяется фазовый состав, увеличиваются размеры, а также уменьшается неравнносность фаз (зерен), размывается металлографическая и кристаллографическая текстура. Соответственно в определяющие соотношения (1-3) нужно вводить дополнительные кинетические уравнения, учитывающие эволюцию структуры при СПД, например, с помощью скорости роста обобщенного структурного параметра:

$$\dot{\Omega} = \frac{d\Omega}{d\tau} = \psi(\xi_u; T; \Omega^0, p), \quad (4)$$

где ξ_u - интенсивности скоростей деформаций; Ω^0 – начальный размер обобщенного структурного параметра в момент времени τ_0 к началу процесса СПД после нагрева; p – параметры термической активации.

На основе обработки большого числа экспериментов по исследованию структурных изменений при изотермическом нагреве и СПД алюминиевых, титановых, медных сверхпластичных сплавов и сталей, выполненных в лаборатории деформации сверхпластичных материалов (НИЛ ДСПМ МИСиС), был получен следующий вид уравнения структурной эволюции:

$$\frac{d\Omega}{d\tau} = C_0 \Omega^{1-d} [\exp(-\frac{Q_\Omega}{RT})] (1 + A \xi^b), \quad (5)$$

где C_0 – начальная скорость роста; d – показатель степени, учитывающий влияние текущего размера структурного параметра; A, b , - коэффициенты, зависящие от химического состава материала и определяемые эмпирически, Q_Ω - кажущаяся энергия активации структурной эволюции, T – температура изотермического нагрева и СПД.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Смирнов О.М. Обработка металлов давлением в состоянии сверхпластичности. -М.: Машиностроение, 1979.-184 с.
2. Таюпов А.Р., Цепин М.А., Егоров О.В. Методика моделирования формообразования материалов с ультрамелкозернистой структурой в процессе сверхпластической формовки. -М.: НПО машиностроения, 1991.-54 с.
- 3.E.Chumachenko , M. Tsepin, A. Tchekine, O.Panina. Calculation of structural Characteristics Evolution during Superplastic Forming of Shells by "SPLEN-O" Application Computer Program Set. Journal of Materials Science & Technology Vol.17 №1 2001 -pp 111-112

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УКСУСНО-КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

Шиповская А.Б., Борисова С.В., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
Научно-исследовательский институт химии СГУ

Изучены реологические свойства умеренно концентрированных растворов хитозана в 2%-ной уксусной кислоте и в смешанном растворителе (2% раствор уксусной кислоты + 0,2 М раствор уксуснокислого натрия), традиционно применяемом для определения средневязкостной молекулярной массы (\bar{M}_η) полисахарида, в зависимости от \bar{M}_η и степени дезацетилирования (СД) образцов, а также от времени хранения растворов в статических условиях при температуре 20±3°C. Использовали образцы хитозана с $\bar{M}_\eta = (280 - 640) \cdot 10^3$ и СД = 0,81-0,88 моль%.

Показано, что для всех систем реализуются неполные кривые течения неニュтоновских жидкостей: при малых напряжениях сдвига (τ) наблюдается пластическое течение с небольшим уменьшением вязкости (η) под влиянием τ , а при больших – структурная ветвь. Вязкость и степень структурирования систем увеличиваются с ростом \bar{M}_η и СД образцов полимера. Отмечено, что η зависит от ионной силы раствора: в смешанном растворителе (pH=3,3) выше, чем в уксусной кислоте (pH=4,8). Для всех исследованных образцов хитозана характерны высокие значения теплоты активации вязкого течения (E_a) растворов, практически не зависящие от \bar{M}_η и СД.

Установлено, что вязкость и прочность структуры систем уменьшаются с течением времени. После 60 суток хранения растворов падение η составляет 80-95%, степени структурирования – 60-65%, E_a – 15-25% по мере увеличения \bar{M}_η . Исключение составляет высокомолекулярный образец хитозана со степенью замещения по N-ацетильным группам 0,12, для которого отмечается незначительное снижение E_a (5%), а падение степени структурирования в 2 раза меньше по сравнению с образцами более низкой СД. Выявлено, что реологические кривые с течением времени претерпевают изменения, переходя от характера кривых с пластическим течением к кривым с областью максимальной ньютоновской вязкости, реализующейся в широком диапазоне напряжений сдвига.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33058а)

ВЯЗКОСТЬ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Шиповская А.Б., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
Научно-исследовательский институт химии СГУ

Исследовали влияние паров специфических растворителей, образующих лиотропную ЖК-фазу с производными целлюлозы, на структуру и оптическую активность ацетата целлюлозы хлопкового и древесного происхождения.

Установлено, что при поглощении эфиром целлюлозы паров мезофазогенных растворителей не более 8-9% от веса полимера, последний претерпевает структурные изменения на уровне пространственных превращений [1]. К примеру, под воздействием паров нитрометана или трифтормукусной кислоты образцы порошкообразного ацетата целлюлозы приобретают наведенную оптическую активность, что фиксируется экспериментально по изменению удельного оптического вращения $[\alpha]$ в широких пределах, вплоть до изменения знака $[\alpha]$ на противоположный.

Вязкость (η) высококонцентрированных растворов ($C = 25\text{-}27\%$) активированных образцов ацетата целлюлозы в технологическом растворителе (ацетон:вода (95:5)) находится в отчетливой зависимости от показателей оптической активности: наименьшие значения вязкости характерны для полимера, имеющего пределы удельного вращения от +8 - +10 град. до -8 - -10 град. независимо от знака $[\alpha]$. Например, для эквивалентных концентраций модифицированного ацетата целлюлозы древесного происхождения вязкость в области неразрушающего контроля ($Igt = 2,0 - 2,5 \text{ [Па}\cdot\text{с]}$) снижается до 150-160 Па·с, в отличие от исходного раствора, наибольшая ньютоновская вязкость которого составляет 230 Па·с. Для растворов хлопкового ацетата целлюлозы 25% концентрации реализуется аналогичная зависимость величин $[\alpha]$ и η , а вязкость прядильных композиций снижается с 65 Па·с (исходный полимер) до ≈ 40 Па·с (модифицированные образцы). Растворы на основе диацетата целлюлозы, активированного парами специфических растворителей, отличаются меньшей гетерогенностью, более быстрым растворением, технологичностью и т.д.

1. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т.43. № 7. С.1237.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33058а)

Влияние фотодинамического воздействия *in vitro* на реологические свойства донорской крови

З.П.Шульман,¹, Э.А.Жаврид², Ю.П.Истомин²,
А.А.Маханёк¹, С.А.Губарев¹, С.В.Виланская¹, С.В.Шелег²

¹Лаборатория реофизики и макрокинетики ГНУ "Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова" НАН Беларусь, ул.П.Бровки 15, г.Минск, 220072, Беларусь,

²Отделение химиотерапии НИИ онкологии и мед радиологии им.Н.Н.Александрова МЗ РБ, п.Лесной-2, г.Минск, Беларусь

Фотодинамическая терапия опухолей (ФДТ) - одна из современных методик лечения онкологических больных. Фотодинамическое воздействие (ФД) света на живую биоткань в присутствии кислорода и фотосенсибилизатора (ФС) оказывает цитотоксическое действие. Повреждение клеток крови при ФД предположительно может в какой-то мере обуславливать известный эффект нарушения микроциркуляторного кровотока в ходе ФДТ.

Цель данной работы - экспериментальное исследование гемореологических изменений в донорской крови с ФС "Хлорин еб" при ФД. Эксперимент проводился с использованием хлорина еб в концентрации 70 мкг/мл крови, примерно соответствующей концентрации этого ФС в крови пациентов при ФДТ. Консервированная глюгицированная донорская кровь с хлорином еб прокачивалась с помощью шприцевого насоса ДШ-08 через прозрачную полихлорвиниловую трубку с внутренним диаметром 1 мм и внешним 2.3 мм и на участке 13 мм освещалась полупроводниковым лазером ЛД680-2000 с длиной волны 670 нм и интенсивностью излучения 230 мВт/см². Получаемая кровью экспозиционная доза света варьировалась изменением объемного расхода крови таким образом, чтобы в зоне светового пятна кровь находилась на протяжении от 0.75 до 6 с. Гемореологические измерения производились с помощью ротационного вискозиметра ВИР-78МЭ в диапазоне скоростей сдвига 10-100 с⁻¹ при температуре крови 30°C. Показатель гематокрита определялся при помощи микрогематокритной центрифуги МГЦ-8. Для контроля и сравнения производились измерения кривых течения цельной крови и крови с хлорином, но без ФД. Во всех случаях измерялась также кривая течения плазмы.

В результате исследования установлено, что хлорин еб в дозе 70 мкг/мл крови без облучения ее лазером и с облучением в указанных условиях не изменяет показатель гематокрита и реологические свойства плазмы и крови, либо эти изменения находятся в пределах относительной ошибки измерений $\pm 10\%$.

НОВЫЕ ПРОЦЕДУРЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФИБРИНОГЕНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ КАК ВАЖНОГО ФАКТОРА РЕОЛОГИИ КРОВОТОКА

Ямайкина И.В., Шульман З.П.

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

Повышение концентрации фибриногена в плазме крови характерно для многих заболеваний. При этом вязкость крови, как абсолютная, так и относительная возрастают, особенно при низких скоростях сдвига (рис.1), что сопровождается увеличением опасности тромбообразования. Определение содержания фибриногена в плазме в

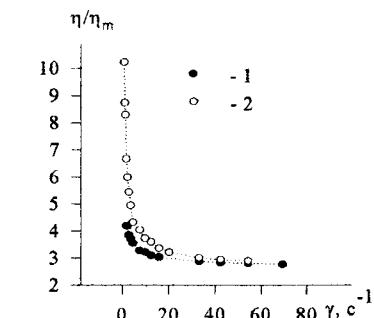


Рис. 1. Кривые течения цельной крови (1, $Ht=0,35$) и цельной крови с добавлением 0,5 г% фибриногена (2, $Ht=0,25$). Концентрация эритроцитов в обоих образцах одинаковая. η_m - вязкость супенсирующей среды. $T=20^\circ\text{C}$.

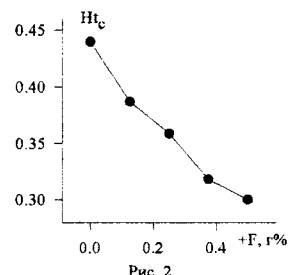


Рис. 2

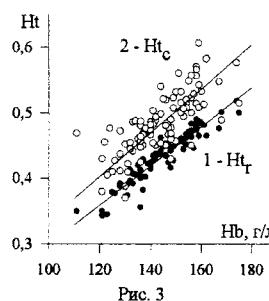


Рис. 3

клиниках производится далеко не всегда, поскольку это трудоемкая и дорогостоящая биохимическая методика. В то же время, информация о содержании фибриногена крайне важна для оценки общего реологического прогноза кровообращения.

При добавлении возрастающих доз фибриногена к плазме крови здорового донора показатель гематокрита, измеренный с помощью микрогематокритной центрифуги МГЦ-8 (Ht_c), уменьшается, по-видимому, вследствие увеличения плотности упаковки эритроцитов в присутствии фибриногена (рис.2). Микрометры измеряют истинный показатель гематокрита, то есть сумму объемов всех

эритроцитов (Ht_c). Если отобразить на графике зависимость истинного Ht_c и "центрифужного" Ht_c гематокритов от гемоглобина (Hb), получим две прямолинейные регрессии (рис.3), причем разброс точек относительно регрессии 2 значительно больше, чем относительно регрессии 1. Учитывая результаты рис. 2, можно утверждать, что 1) больший разброс экспериментальных точек относительно регрессии 2 имеет место из-за различной концентрации фибриногена в образцах; 2) отношение Ht_c/Hb будет тем меньше, чем больше концентрация фибриногена в плазме. Таким образом, параллельные измерения концентрации фибриногена общепринятым методом (F), гемоглобина и гематокрита центрифужным методом позволят проследить корреляционную зависимость Ht_c/Hb и F и создать более простую и дешевую методику определения фибриногена в плазме крови.

THE NATURE OF INCREASED MACROMOLECULAR FLOCCULATION ABILITY UNDER WALL-ADJACENT TURBULENCE CONDITIONS

Volodymyr Pogrebnyak, Ecological Center of scientific and applied researches,
31, Shorska Street, Donetsk, 83050, Ukraine E-mail: vp@ecocenter.dn.ua;
Iryna Fedorkina, Donetsk State University of Economy and Trade, Ukraine

Previously we had found a new phenomenon, lying in the fact that the flocculation ability of macromolecules could be increased by 25-30% (and evidently more) by the action of wall-adjacent turbulence on the polymer solution. The interest to the discovered "anomalous" phenomenon is explained not only by the desire to know the nature of this hitherto unknown phenomenon, but also by the prospects of its practical application. In particular, it can be used to improve the effectiveness of flocculation water-treatment systems at processing, and food-producing enterprises.

It is known that near-the-wall turbulent flows possess quasi-regular space-and-time structure, accompanied by big longitudinal gradients of speed. And this must cause considerable effects of elastic deformation. Strong deformation action of turbulence flow on molecular coils is yet to be proven.

It is possible to hope, that the way to understanding and describing phenomena - reduction of turbulent friction by polymer additions and increased flocculation ability of macromolecules - lies through the study of hydrodynamic effects of big reversible (as well as non-reversible) deformations of molecular coils in flows with stretching.

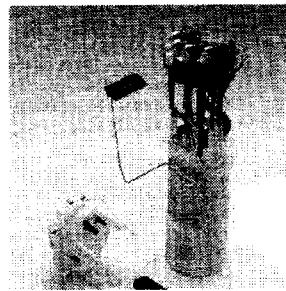
Among the attempts to explain the nature of effect Toms', lying in drag reduction by the polymeric components, special place is taken by a hypothesis, based on strong deformation effect of a near-the-wall turbulence on macromolecules. For the substantiation of this hypothesis experimental proofs of presence of large degrees of deformation of macromolecules in a wall-adjacent zone of a turbulent flow are necessary. The skepticism concerning strong deformation effect of wall-adjacent turbulence on macromolecules is stipulated yet by the fact that, as a rule, shift effects wall-adjacent a turbulence are analysed, and not the, jet flows ("explosions") with a longitudinal gradient of speed which arise in the wall-adjacent area.

Therefore the experiments proving the stretching of molecules in conditions of wall-adjacent turbulence have a fundamental character not only in point of developing the mechanism of drag reduction by polymer additions and more profound insight into the nature of turbulence but also in point of insight into the nature of increased flocculation ability of macromolecules itself.

Тикона ГмбХ – один из ведущих производителей конструкционных пластмасс для разнообразных применений в различных отраслях промышленности.

Самая крупная группа продукции в ассортименте технических пластмасс Тиконы - полиацеталь (ПОМ), известный во всем мире под торговой маркой Хостаформ®. Широкое применение находит ассортимент полиэфиров под торговыми марками Целанекс® и Вандар® (ПБТ), Ритефлекс® (ГЭП), Импет® (ПЭТ). Помимо полиацетала Тикона является ведущим мировым производителем сверхвысокомолекулярного полиэтилена ГУР® (СВМ-ПЭ) и Вектра® (ЖКП). Одним из новых продуктов Тикона для инновационных применений является сополимер циклоолефина - Топас®. Ведущие позиции занимает Тикона и в производстве термопластов, усиленных длинным волокном - Цельстрон®, Компел®, Фиберод®.

Хостаформ® – полиацеталь



Топливный насос Хостаформ®

Хостаформ - самостоятельный класс конструкционных материалов для технических деталей любого вида и находит свое применение практически во всех отраслях и областях промышленности.

К постоянно растущим рынкам потребления следует отнести автомобиль-, машино- и приборостроение (в том числе офисную технику). Мы предлагаем на рынке улучшенные и специально разработанные по свойствам марки материалов (общее количество марок - более 50): Хостаформ SW с улучшенными свойствами скольжения и износостойкости, Хостаформ UV для внешних применений, второе поколение марок S с улучшенными показателями ударной вязкости при низких температурах, Хостаформ ELS- электропроводящие марки, большой спектр марок, наполненных стекловолокном, стеклянными микросферами для применения в высоконагруженных деталях.

Целанекс®, Вандар®, Импет®, Ритефлекс® – полиэфиры

Большую долю в производстве полимерных материалов технического назначения по праву занимают полиэфирные материалы. Тикона постоянно расширяет предлагаемый марочный ассортимент Целанекса, Вандара, Импета и Ритефлекса - материалов, использующихся в автомобилестроении, точных приборах, электротехнике, бытовой технике. В тесном сотрудничестве с потребителями разрабатываются специальные марки полиэфирных материалов для конкретных применений.

Фортрон®-полифениленсульфид

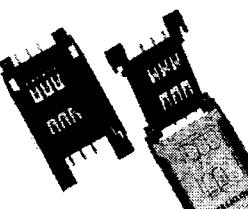
Фортрон как суперконструкционная пластмасса соответствует самым высоким требованиям конструкторов и переработчиков. Для многих формованных деталей, подвергающихся в процессе эксплуатации высоким нагрузкам, Фортрон является лучшей альтернативой по отношению к сплавам легких металлов, реактопластам и некоторым другим термопластам. Замечательные свойства Фортрона, такие как собственная сопротивляемость возгоранию, высокая эксплуатационная температура (260°C), химическая стойкость позволяют недоступные ранее для пластмасс применения, например, в авиации и автомобилестроении.

Цельстрон®, Компел® – длинноволоконные термопласти

Тикона ГмбХ является лидером по производству термопластов, наполненных длинным волокном. Причем, в качестве термопласта – матрицы используются практически все частично кристаллические и аморфные термопластичные пластмассы. Производство осуществляется

специальным запатентованным методом пултрузии, который позволяет получить высокое качество импрегнирования без повреждения волокна и пропитку каждого сегмента усиливающего волокна. Усиливающие волокна могут быть при этом из стекла, углеволокна, арамида или нержавеющей стали. Как результат, Цельстрон и Компел демонстрируют высокую стабильность размеров и замечательные механические свойства. Достижимые значения ударной вязкости, трещиностойкости, прочности, жесткости и усталостной прочности варьируются в зависимости от конкретных целей и могут регулироваться комбинацией и соотношением волокна и матрицы.

Вектра® – жидкокристаллические полимеры



Устройство для считывания смарт-карты
– материал Вектра®

Широкий ассортимент Вектры – жидкокристаллических полимеров – находит свое применение в деталях электрики и электроники, в соединительных деталях волоконной оптики, в телекоммуникационных приборах, в аппаратах химического производства, в медицинских приборах, в автомобиле – и машиностроении, в авиации и космической отрасли.

Топас® – циклоолефиновые сополимеры

Циклоолефиновые сополимеры – Топас – новая производственная линия Тикона, промышленная установка мощностью 30000 тонн была запущена в 2000

г. Топас предлагается для изготовления оптически прозрачных деталей в тех случаях, где необычные свойства этого материала имеют преимущества перед уже известными пластмассами. В качестве отправных пунктов для развития применений можно назвать пленки в специальных областях применений, например блистерная фармацевтическая упаковка, оптически прозрачные детали, медицинские изделия, подвергающиеся стерилизации паром и гамма-излучением, функциональные детали в электротехнике и электронике.

ГУР® – сверхвысокомолекулярный полиэтилен

Тикона сохраняет свои ведущие позиции по производству сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Вследствие высокой молекулярной массы ГУР находит применение там, где низкомолекулярные полистилены не удовлетворяют требованиям. Кроме того, комбинация свойств материала позволяет отнести его к классу конструкционных пластмасс и открывает ему соответствующие области применения: элементы конструкций, подверженные истиранию, подшипники, шестерни, направляющие, облицовка транспортерных систем, а также пористые детали для фильтрации жидкостей, покрытия для лыж, ортопедические изделия и протезы.

ЗАО «Тикона Конструкционные Полимеры» - Ваш партнер в России

Наша задача - поставлять на российский рынок высококачественные технические пластмассы, которые позволяют производить изделия и товары, соответствующие мировым стандартам. Успешное применение материалов основывается в значительной степени на оптимальном техническом сервисе. Наши специалисты помогут в подборе материала для Вашего применения, проведут испытания, подскажут технологические решения, обеспечат всей необходимой информацией. Наши технические пластмассы помогут решить Ваши проблемы и увидеть перспективы для новых разработок!

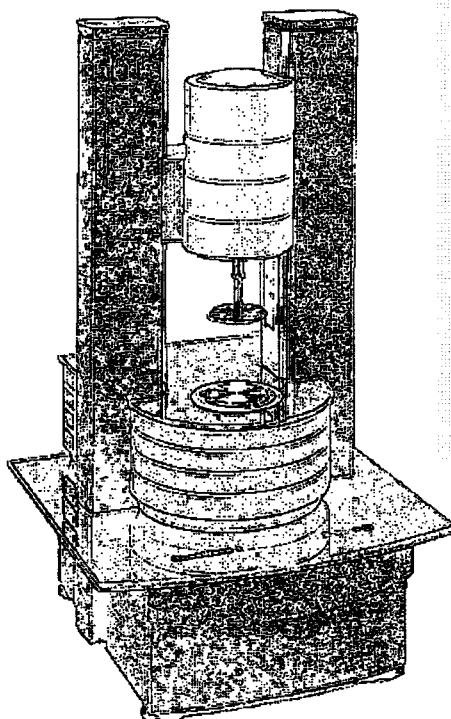
Ticona

ЗАО «Тикона Конструкционные Полимеры»
117198 г. Москва, Ленинский проспект 113/1, офис Д 105
Тел. (095) 956 53 65, Факс (095) 956 53 66
E-mail: mail@ticona.ru, Internet: www.ticona.ru

Thermo Haake

ПОЛНЫЙ НАБОР РЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИНСТРУМЕНТОВ

ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ



ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА

RheoStress RS1 – динамический реометр на воздушных подшипниках для исследований и про-
двинутого контроля качества

RheoScope 1 – комбинация высокочувствительного динамического реометра и микроскопа с
цифровой видеокамерой для записи оптических изменений структуры пробы в реологических
опытах

RheoStress RS600 – динамический реометр с чрезвычайно высокой чувствительностью

- воздушные подшипники
- контроль скорости сдвига (CR mode) или касательного напряжения (CS mode)
- тесты на ползучесть-восстановление
- динамические осцилляции

угловое разрешение от 0,012 мкрад
максимальная скорость вращения до 4500 об/мин
минимальная скорость вращения от 1,0E-07 об/мин
крутящий момент (Нм) 0,2 .. 1,0E-07
частота осцилляций (Гц) 100 .. 1,04E-04
измерение нормального напряжения по заказу
оптическое исследование структуры RheoScope1

RheoWave RW1 – реометр для тестов на ползу-
чество-восстановление и динамических осцилляций

RotoVisco RV1 – реометр с сервогидравлическим контролем скорости сдвига (CR-mode)

ViscoTester VT550 – ротационный вискозиметр с
режимом контроля скорости сдвига (CR-mode)

ViscoTester VT6/7 – ротационный вискозиметр
стандарт ISO 2555 (стандарт Брукфильтра)

Viscotester VT01/02 – «карманный» ротационный
индикатор вязкости на батарейках

RheoFixer – капиллярный вискозиметр высокого
давления для расплавов полимеров

MeltFixer – измеритель показателя текучести рас-
плава

MiniLab – лабораторный двухшнековый микроком-
паундер на 8 г пробы с измерением вязкости

Вискозиметр Геппльера – стандартный и микро-
вискозиметр (на 0,3–0,5 куб. см пробы)

Thermo HAAKE GmbH
Dieselstr. 4, D-76227 Karlsruhe, Germany
Tel. +49(0)721-4094-0 Fax +49(0)721-4094-300
www.thermo-haake.com

Представительство в Москве:
ООО «Реолаб»
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38
т/ф. 913-39-48, 304-51-70
www.reolab.ru (www.reolab-4u.ru)

СОДЕРЖАНИЕ

N. Plate ¹ , V Kulichikhin «State and development of polymer science in Russia»	4
Алтухов Ю.А., Гусев А.С., Пышнограй Г.В. «Реологические уравнения состояния линейных полимеров и их смесей»	5
Антонов С.В., Котомин С.В., Кербер М.Л. «Влияние структуры волокнистого материала на процесс пропитки его вязкопластичными расплавами полимеров»	6
Антонов С.В., Плотникова Е.П., Забугина М.П., Бородулина Т.А., Куличихин В.Г., Parandoosh S. «Реологические свойства гидроколлоидных композиций для медицинского применения»	7
Аринштейн А.Э. «Локальная форма полимерных цепей и их конформационная статистика в собственной системе координат»	8
Antipov E., Rebrov A., Dubinsky V., Gordeev S., Nekrasov Y., Stamm M. «Fibers from Bacterial Biodegradable Polyesters. Processing, Structure and Properties»	9
Ашмарин И.П., Кубатиев А.А., Черкасова К.А., Ляпина Л.А., Романова Е.П. «Ноотропный препарат СЕМАКС, как антитромботическое средство»	10
Bazilevsky A., Entov V., Rozhkov A. «Effect of polymeric additives on dynamics of bubbles and breakup of liquid films and jets»	11
Бару Р.Л., Соболев А.А., Урев Н.Б. «Реологические и электрические характеристики суспензий окисленного технического углерода в вазелиновом масле»	12
Богословский А.В., Глазов Л.Г., Стрелец Л.А. «Резонансы в ячейке вибрационного вискозиметра при превращении раствора в твердообразное тело»	13
Belousov S., Godovsky Y. «Rheology of monolayers and self-organized discrete multilayers of polyorganosiloxanes»	14
Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. «Реактивные исследования бисмалеимидных систем»	15
Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Семаков А.В., Емельянов С.В., Древаль В.Е. «Реологические и механические свойства АБС-сополимеров в расплаве и твердом состоянии»	16
Borodin I., Khazanovich T.N. «Study of polymeric network structure by dynamic modulus measurements at various static strains»	17
Walicka A., Walicki E. «Ferromagnetic flow of a viscoplastic fluid in the clearance between rotating surfaces of revolution»	18
Walicka A., Walicki E., Jurczak P. «Squeeze film with one porous wall of a couple-stress fluid»	20

Vasiliev V., Shchegolikhina O., Antipin M., Dolgushin F., Belenova E., Matukhina E. «The monocrystal formation and orientation of octaphenylcyclotetrasiloxane crystallites induced by plastic flow in the mesomorphic state»	22		Gubanova G.N., Юдин В.Е., Светличный В.М., Диценко А.А., Попова Е.Н., Кудрявцев В.В. «Исследование особенностей рекристаллизации полимицной матрицы с целью оптимизации вязкости разрушения и теплостойкости углекомпозитов»	39
Васильев В.Г., Роговина Л.З., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А. «Реологические свойства растворов и гелей гидрофобно-модифицированного поликарбамида»	23		Darniskii A., Neelov I., Adolf D., Davies G. «Dynamic behavior of linear polymer chain in an elongational flow»	40
Виноградов В.В., Калякин А.В. «Гемолитическое действие инфузионных растворов: влияние на реологические свойства крови больного»	24		Дедов А.В., Чуриков Р.С., Назаров В.Г. «Влияние вязкости исходных растворов полиуретана на характеристики рабочих составов»	41
Воинов О.В., Прокунин А.Н. «О кавитации при медленном движении сферической частицы вдоль стенки в жидкости»	25		Дедов А.В., Чуриков Р.С., Назаров В.Г. «Влияние химической природы наполнителя на вязкость бутадиенстирольного латекса»	42
Volkov V.S. «Rheology of anisotropic viscoelastic fluids»	26		Дорняк О.Р. «Описание реологического поведения древесины»	43
Гамлицкий Ю.А., Басс Ю.П. «Молекулярная механика явления усиления наполненных эластомеров»	27		Емельянов С.В., Древаль В.Е., Шершнев, В.Д. Юловская «Реокинетический подход к оценке спшивания в бинарных смесях диеновых каучуков»	44
Гвоздаускиене Н. «Терминал жидких удобрений в Клайпедском морском порту»	28		Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Шеронова О.И. «Роль структурно-реологического состояния растворов поли(мет)акрилатов во впитывании их в капиллярно-пористые тела»	46
Гетманчук И.П., Давиденко В.В., Шумской В.Ф., Липатов Ю.С., Кассанью Ф., Буато Ж., Мелисс Ф. «Вязкоупругость и морфология бинарных смесей сополимера этилена и винилацетата с полизиобутиленом. Влияние малых добавок дисперсного наполнителя»	29		Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Шеронова О.И., Ананичева Ю.М. «Реологические свойства наполненных растворов полимеров – доделочных масс для реставрации культурных и исторических памятников»	47
Gleissle W. «Shear stress equivalent shear rate and “Rheological Simple Behaviour”»	30		Забукас В., Гвоздаускиене Н. «Получение и свойства металлополимерных композитных покрытий»	48
Горбаткина Ю.А., Солодилов В.И., Антонов А.В. «Влияние скорости нагружения и активного разбавителя на прочность эпоксидных композитов и модельных адгезионных соединений»	31		Золотаревская Д.И. «Математическое моделирование реологических свойств почв в различных условиях нагружения»	49
Горбунова Н.А., Ершова Л.И., Лиховецкая З.М., Курбанова Г.Н., Постников А.А., Божьев А.А., Галкин И.В. «Показатели реологии крови и гемолиза – как критерий безопасности и эффективности лечебного плазмафереза у больных сердечно-сосудистыми заболеваниями»	32		Izmailova V., Levachev S., Yampolskaya G., Nuss P., Pelek V., Grigor'evskaya I. «Rheological parameters of serum albumin interfacial layers»	50
Горбунова И.Ю., Шустов М.В., Казаков С.И., Кербер М.Л. «Реокинетика процессов отверждения модифицированных эпоксидных олигомеров»	33		Ионова В.Г. «Состояние реологических свойств крови в динамике развития острых нарушений мозгового кровообращения у больных атеросклерозом»	51
Gotlib Y. «The theory of large-scale relaxation spectra of polymer networks with different types of heterogeneity (interpenetrating networks, hard or tree-like inclusions, domain structure)»	35		Иржак В.И., Иржак Т.Ф., Кузук Л.И. «Релаксационные свойства цепи Рауза с неоднородными звенями»	52
Gotlib Y., Torchinskii I., Toshevskov V. «Interrelation between relaxation times and local fluctuation characteristics of nematic elastomers»	36		Капранов В.А., Соловьев М.Е., Иржак В.И. «Молекулярная теория разрушения эластомеров с физической сеткой»	53
Готман Л.Н., Ершова Л.И., Курбанова Г.Н. «Необычное влияние неионного рентгеноконтрастного вещества (ультравист) на показатели реологии крови у больного хронической почечной недостаточностью»	37		Кандырин Л.Б., Суриков П.В., Кулезнев В.Н. «Влияние вязкости наполненных эпоксидных смол на их растекание по горизонтальной поверхности»	54
			Коркшко О.В., Лишинская В.Ю., Орлов П.А. «Метаболический X синдром как фактор риска развития сосудистой патологии у пожилых»	55

Костерева Т.А., Диденко А.Л., Калинина Н.А., Силинская И.Г., Светличный В.М., Панов Ю.Н., Кудрявцев В.В. «Взаимосвязь молекулярных характеристик полиамидов и свойства расплава частично кристаллического полизифиримида»	57		<p>Новиков М.Б., Фельдштейн М.М. «Механические свойства смесей поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля при одноосном растяжении»</p>	73
Котомин С.В. «Принципы формирования высоконаполненных термопластичных органопластиков на основе арамидных и композитных волокон»	58		<p>Овчинников П.Ф. «Математические модели адаптации и активации»</p>	74
Котомин С.В., Куличихин В.Г. «Спектры мутности дисперсий наночастиц монтмориллонита в минеральном масле	59		<p>Оптов В.А., Сабсай О.Ю. «Разрушение дробленых резин при течении в канале сквозь диафрагму»</p>	75
Красникова Н.П., Моравец Ю., Галески А., Працела М. «Ориентированные пленки из смесей вторичных полиэтилентерефталата и полиэтилена высокой плотности»	60		<p>Паверман Н.Г., Миткевич А.С., Лашивер Р.А., Семенова А.Б., Кузнецова Г.Н. «Особенности реологических свойств композиций пониженной горючести»</p>	76
Купцов С.А., Мединцева Т.И., Ерина Н.А., Бессмертных Д.М., Прут Э.В. «Кинетика кристаллизации маслонаполненного полипропилена»	61		<p>Перепелкин К.Е., Мачалаба Н.Н., Волокина А.В., Будницкий Г.А., Щетинин А.М. «Влияние молекулярного строения ароматических полиамидов на особенности их переработки, структуру и свойства в ориентированном состоянии»</p>	77
Лишневская В.Ю., Коркушко О.В., Дужак Г.В. «Особенности коррекции эндотелиальной дисфункции у больных ИБС старших возрастов»	62		<p>Плотникова Е.П., Субботин А.В., Цамалашвили Л.А. «Морфология расплавов полимерных эмульсий и суспензий /наполненных полимеров/ в условиях однородного криволинейного сдвига»</p>	78
Masalova I., Slatter P.T. and Mansurov V. «Non-linear Viscoelastic Properties of Highly Concentrated Emulsions at Low Stresses»	63		<p>Подольцев А.С., Ямайкина И.В. «Течение крови в сосуде с упругими стенками»</p>	79
Макарова В.В., Авдеев Н.Н., Калинина Ю.Г., Смирнова Н.М., Parandoosh S. «Взаимодействие различных полисахаридов с водой»	64		<p>Попова Е.Н., Юдин В.Е., Светличный В.М., Кудрявцев В.В. «Исследование процесса фрагментации углеродных волокон в матрице на основе частично кристаллических полиимидов»</p>	80
Makarov I.A. «On the stability of De Witt liquid to shear disturbances»	65		<p>Присс Л.С. «О сопоставлении теории высокоэластичности с опытом»</p>	81
Мачалаба Н.Н., Перепелкин К.Е., Будницкий Г.А. «Современные пара-арамидные волокна — принципы получения и свойства. Новые разработки ОАО «Тверьхимволокно»	66		<p>Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А., Филиппова О.Е. «Реология гидрофобно-модифицированных полимеров»</p>	82
Мединцева Т.И., Древаль В.Е., Куличихин В.Г., Прут Э.В. «Особенности реологического поведения термопластичных эластомеров»	67		<p>Родионова Н. «Реологические параметры казеин-крахмальных систем»</p>	83
Межиковский С.М. «Кинетический фактор в реологии олигомерных систем»	68		<p>Ройтман Е.В., Дементьева И.И., Морозов Ю.А. «Гемореологические эффекты различных плаззамазмещающих препаратов»</p>	84
Митковская Н.П., Бельская Е.С., Виланская С.В. «Реологические свойства крови и плазмы больных ревматоидным артритом в процессе медикаментозной комбинированной с плазмаферезом терапии»	69		<p>Румянцева Ю.В., Остроумова А.Ю., Сметанина Н.С., Фирсов Н.Н. «Особенности микрореологического поведения крови у детей»</p>	85
Михайлов А.А., Юдин В.Е., Губанова Г.Н., Костерева Т.А., Сидорович Е.А., Попова Е.Н., Гофман И.В. «Вязкоупругие и реологические свойства полиуретана Дуотан-65, углепластиков и органопластиков на его основе»	70		<p>Самсонова Н.Н., Плющ М.Г., Климович Л.Г., Язбек Д., Борисов В.И. «Влияние различных кровезаменителей на реологию крови при операциях на открытом сердце»</p>	87
Neelov I.M., Adolf D.B. and Davies G.R. «Computer simulation of a dendrimer in an elongational flow»	71		<p>Савушкин А.В. «О плазменных сгустках»</p>	88
Несын Г.В., Манжай В.Н., Илюшников А.В. «Промышленный синтез противотурбулентной добавки»	72		<p>Сакварелидзе М.А., Левачев С.М., Харлов А.Е. «Влияние молекулярно-массового распределения желатин, модифицированных дубителем лики-1 на реологические параметры межфазных адсорбционных слоев на границе раздела водный раствор/ м-ксилол»</p>	89

Семаков, Куличихин, Древаль «Особенности вязкоупругого поведения и прочностные свойства АБС пластиков»	90		Ouriev (Ur'ev) «Non-invasive measurement and characterisation of wall slip effect and yield stress in pressure shear flow of highly concentrated suspensions»	106
Скульский О.И., Славнов Е.В., Шакиров Н.В. «Точное решение задачи течения раствора полимера в плоском канале»	91		Урьев Н.Б. «Реокинетика трехфазных дисперсных систем (твердая фаза – жидкость – газ)».	107
Смирнов О.М., Ершов А.Н. «Реологическая модель сверхпластической деформации неорганических материалов»	92		Файтельсон Л.А., Якобсон Э. «К агрегации эритроцитов»	108
Смирнов Ю.Н., Коротков В.Н. «Структурно-кинетические особенности формирования прочностных свойств модельных kleевых соединений. I. Эпоксиаминное связующее поликонденсационного типа»	93		Федусенко И.В., Кленин В.И., Клохтин Ю.И., Трунова Е.А. «Формирование надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта в динамическом поле»	109
Смирнов Ю.Н., Комаров Б.А., Шацкая Т.Е., Натрусов В.И. «Структурно-кинетические особенности формирования прочностных свойств модельных kleевых соединений. II. Эпоксиаминное связующее полимеризационного типа»	94		Фирсов Н.Н., Вышлова М.А. «Новое в моделировании реологических свойств крови»	110
Соловьев М.М., Соловьев М.Е. «Влияние микроструктуры на кинетическую гибкость коротких полибутидienовых цепей»	95		Фирсов Н.Н., Приезжев А.В., Климова Н.В., Тюрина А.Ю. «Исследование деформируемости эритроцитов методами дифрактометрии и светорассеяния в сдвиговом поле»	111
Стельмах Л.С., Столин А.М. «Математическое моделирование высокотемпературного деформирования инертных и химически реагирующих вязких сжимаемых материалов»	96		Цамалашвили Л.А., Куличихин В.Г., Кербер Л.М. «Реологические свойства жидких композиций, содержащих модифицированные наночастицы глины»	112
Субботин А.В. «Фазовые переходы в расплаве ассоциированных палочкообразных и амфи菲尔ных макромолекул»	97		Цебренко М.В., Резанова В.Г., Цебренко И.А. «Влияние степени совместимости полимеров на реологические свойства расплава смеси и процессы структурообразования»	114
Б.Д.Сумм «Реологические модели статики и динамики смачивания»	98		Цепин М.А., Джэнг Сын, Лисунец Н.Л., Чекин А.В. «Реологическая модель материала с изменяющейся структурой при деформировании»	115
Тарин Е.Ю., Придатченко Ю.В., Грязнова В.А. «Формирование двухосной анизотропии в градиентных течениях суспензий»	99		Шиповская А.Б., Борисова С.В., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н. «Реологические свойства уксусно-кислых растворов хитозана»	117
Терёшин А.К., Куличихин В.Г. «Модернизация виброреометра ВР-04: возможности компьютерного интерфейса»	100		Шиповская А.Б., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н. «Вязкость и оптическая активность модифицированного ацетата целлюлозы»	118
Тимофеева Г.Н., Шиповская А.Б., Федусенко И.В., Тульгук З.Д. «Особенности реологических характеристик прядильных растворов диацетата целлюлозы в метиленхлориде с этиловым спиртом»	101		Шульман З.П., Жаврид Э.А., Истомин Ю.П., Маханек А.А., Губарев С.А., Шелег С.В. «Влияние фотодинамического воздействия <i>in vitro</i> на реологические свойства донорской крови»	119
Товбин Ю.К., Жидкова Л.К., Гвоздева Е.Н «Реологические свойства и потоки флюида в узких порах»	102		Ямайкина И.В., Шульман З.П. «Новые процедуры измерения концентрации фибриногена в плазме крови как важного фактора реологии кровотока»	120
Труфакина Л.М. «Структурно-реологические свойства полимерной композиции»	103		Pogrebnyak V. «The nature of increased macromolecular flocculation ability under wall-adjacent turbulence conditions»	121
Турусов Р.А. «Упругое и релаксационное поведение материала тонких полимерных прослоек в зависимости от их толщины в слоистом композите»	104			
Турусов Р.А., Гендельман О., Баранов А.О., Счастливцев И.В., Стойчев С., Егоров В.И. «Экспериментальное и теоретическое исследование реологии материала кишечной стенки человека и расчет напряженного состояния непрерывного и узлового хирургических швов»	105			

G. Ourieva

ExxonMobil Chemical Europe Inc, Herestraat 2, 1831 Mastele Belgium

e-mail: galina.n.ourieva@exxonmobil.com

The macroscopic properties of colloidal suspensions, i.e. both their equilibrium as well as their flow (processing) properties, are mainly determined by the particle interaction potential and the average microstructure of the dispersion. SANS (Small Angle Neutron Scattering) and Rheology have already proved to be sensitive tools in the investigation of the sterically stabilized systems, [1] and references therein e. g. Ottewil [ref in 1], Woutersen et al. [ref in 1], Woutersen et al. [ref in 1]. The aim of the present work is to characterize weakly flocculated sterically stabilized PMMA (polymethylmethacrylate) suspensions by means of SANS, to compare and to correlate these results with the rheological findings.

Colloidal PMMA (polymethylmethacrylate) particles sterically stabilized with PHSA (poly(12-hydroxystearic acid) were suspended in a mixture of a solvent and non-solvent for PHSA. Dispersion media are identified by means of their weight content of a non-solvent pentanediol, PDL, in a solvent decanol, e.g. PDL7.5 (7.5w% of pentanediol in decanol).

Using the SANS analysis single particle characterization is done. It involves the determination of the core diameter from fitting the intensity curve with the degree of polydispersity expressed in terms of an ellipse anisotropy ratio. The quality of the interface, in terms of the electron density transition between the particles and the solvent is evaluated by means of Porod law.

At the same time the effect of a dispersion medium on the intensity profiles is considered. It is found to be in qualitative agreement with the viscosity curves. The non-linearity of the viscosity curves increases as the concentration of a non-solvent increases, indicating a transition from a liquid-like, stable, particle arrangement to a flocculated system. In a similar way the intensity curve undergoes a transition from one typical for liquid-like, stable, particle configuration towards the aggregated suspension as the solvent quality becomes worse.

The range of interparticle distances could be estimated from SANS. These are very close to the values found from rheology. From SANS data it follows that particles approach each other to center-to-center distances which are below effective particle diameter in decalin, thus confirming the compression of the stabilizer layer in these flocculated systems. The effect of temperature on the intensity curves is correlated with the temperature sweeps in the measurements of the dynamic moduli.

Various characteristic temperatures determined by means of SANS, i.e. onset of gelation, critical flocculation temperature, onset of instability (loss of the hard sphere behaviour), are compared with the Rheological phase diagram. The trends found from rheology are confirmed by these spectroscopic data. The magnitudes of the Square Well [SW] potential determined from the analysis of the intensity curve using the structure factor for the SW fluids are of the same order of magnitude as the corresponding values obtained rheologically on the basis of the Baxter model.

A floc structure of the gel is evaluated from the values of scattering exponents. The suspension in PDL20 is found to have a more compact floc structure than the one in PDL15. This result is supported by a stronger syneresis observed in the system with the higher concentration of a non-solvent. The floc-like arrangement of particles persists at low concentrations at which no gel was determined rheologically. This means that only fractions of aggregates or the primary aggregates can be distinguished by SANS. This conclusion is supported by the measurements on the same dilute suspensions in the Ubbelohde capillary, where aggregates rather than single particles could be detected.

LITERATURE

1. Ourieva, G., *Instability in Sterically stabilized Suspensions*, PhD Thesis, ISBN: 90-5682-181-4, Leuven, 1999, pp. 171.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is indebted to Prof. J. Mewis (KULeuven, Dep. Chemical Engineering Belgium) for providing the opportunity to accomplish this work and for his continuous support. Collaboration with Prof. H. Reynaers (KULeuven, Dep. Chemistry, Belgium) and Dr. Mischenko is acknowledged.

Реологические исследования сверхконцентрированных растворов сульфата-ацетата целлюлозы

Гриншпан Д.Д., Третьякова С.М., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е.

НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь,
220050, ул. Ленинградская, 14, grinshpan@bsu.by

Нами впервые синтезирован и выделен из растворов в виде литиевой, натриевой и калиевой форм водорастворимые соли сульфата-ацетата целлюлозы. Проведены реологические исследования водных растворов сульфата-ацетата целлюлозы в диапазоне концентраций 35 - 58 мас.% в температурном интервале 20-50°C. Получены кривые течения и реограммы вязкости, свидетельствующие о том, что концентрированные растворы натриевой соли сульфата-ацетата целлюлозы являются ненейтоновскими жидкостями, склонными к жидкокристаллическому (ЖК) упорядочению при повышении концентрации полимера в растворе. Экстремальный характер концентрационной и температурной зависимостей сдвиговой вязкости и индекса течения подтверждают факт перехода в ЖК состояние натриевой соли сульфата-ацетата целлюлозы в водных растворах. Зависимость сдвиговой вязкости от концентрации имеет характерный для данной ЖК-системы максимум при концентрации C=52-52,5 мас.% (T=20-50°C), соответствующей переходу к полностью анизотропному раствору. Высота максимума уменьшается при увеличении скорости сдвигового деформирования, что свидетельствует о самопроизвольности процесса упорядочения в концентрированных растворах натриевой соли сульфата-ацетата целлюлозы в отсутствие внешних воздействий.

Аналогичные закономерности установлены для растворов литиевой соли сульфата-ацетата целлюлозы, в то время как для растворов калиевой соли реологические критерии перехода в ЖК состояние не были выявлены. Жидкокристаллическая структура растворов натриевой и литиевой солей сульфата-ацетата целлюлозы и изотропная структура калиевой соли были подтверждены результатами поляризационно-оптических исследований.