

ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ ПОЛИМЕРОВ
АКАДЕМИИ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Файтельсон Лев Аронович

ТИКСОТРОПИЯ И ВИБРОТИКСОТРОПИЯ НАПОЛНЕННЫХ
РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Диссертация на соискание ученой степени док-
тора технических наук

Рига 1983

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	9
Глава I. <u>Современное состояние реологии наполненных расплавов и растворов полимеров и дисперсных систем (обзор)</u>	12
I.1. Особенности механических свойств наполненных расплавов полимеров	12
I.1.1. Аномалия вязкости, тиксотропия и эластическая турбулентность	13
I.2. Структура аморфных полимеров и расплавов	16
I.2.1. Особенности структуры расплавов полимеров с разветвленными молекулами	20
I.3. Надмолекулярные образования в текущих расплавах полимеров	20
I.4. Нелинейная вязкоупругость полимерных жидкостей	23
I.4.1. Стационарное сдвиговое течение полимерных жидкостей и влияние наполнения дисперсными частицами	23
I.4.2. Стационарное сдвиговое течение полимерных жидкостей, наполненных рубленым волокном	25
I.4.3. Периодическое деформирование конечными амплитудами	26
I.4.4. Периодическое малоамплитудное деформирование текущей полимерной жидкости	28
I.5. Эластическая турбулентность	33
I.6. Периодический сдвиг отверждающихся композиций	39
I.7. Вибротиксотропия свежих бетонов	43
I.8. Выводы по главе I. Основные задачи, подлежащие решению	46
Глава 2. <u>Линейная вязкоупругость</u>	47
2.1. Определяющие уравнения ЛТВ	48
2.1.1. Дифференциальная форма	49
2.1.2. Интегральная форма	50
2.2. Определение вязкоупругих параметров и функций по составляющим комплексного модуля сдвига	51
2.2.1. Параметры дискретного спектра времен релаксации	51

2.2.2. Непрерывный спектр времен релаксации	53
2.2.2.1. Начальные параметры	55
2.3. Методы измерения динамических функций	56
2.4. Объекты исследования. Результаты опытов	57
2.4.1. Модельные композиции	57
2.4.1.1. Динамические вязкоупругие функции. Спектры времен релаксации	58
2.4.1.2. Влияние наполнения на начальные параметры, их концентрационная зависимость. Граничные слои и их толщина	63
2.4.1.3. Параметры дискретного релаксационного спектра	67
2.4.2. Композиции на основе полиэтиленов низкой плотности	69
2.5. Первая разность нормальных напряжений при периодическом сдвиге	79
2.5.1. Расчетные зависимости	80
2.5.2. Экспериментальная проверка	82
2.6. Выводы по главе	87
Глава 3. <u>Нелинейная вязкоупругость расплавов и растворов.</u>	
<u>Стационарное сдвиговое течение</u>	89
3.1. Вязкость	89
3.1.1. Вязкость модельных композиций	90
3.1.2. Вязкость наполненных расплавов ПЭНП	95
3.2. Нормальные напряжения и высокоэластичность	98
3.2.1. Модельные композиции	99
3.2.2. Композиты на основе ПЭНП	99
3.3. Сопоставление частотных вязкоупругих функций с зависимостью коэффициентов эффективной вязкости и нормальных напряжений от скорости деформации.	103
3.3.1. Модельные композиции	104
3.3.2. Композиты на основе ПЭНП	110
3.4. Описание сопротивления стационарному течению нелинейными моделями вязкоупругих жидкостей ...	112
3.4.1. Дифференциальные модели	112
3.4.2. Интегральные модели	116
3.4.2.1. Модель тиксотропии	119
3.5. Выводы по главе	129

Глава 4. Нелинейная вязкоупругость текучих полимеров.

<u>Периодический сдвиг конечными амплитудами</u>	I30
4.1. Общие закономерности	I30
4.1.1. Предел линейности деформирования	I30
4.1.2. Установившееся периодическое деформирование в нелинейной области	I33
4.1.3. Влияние периодического сдвига конечными ам- плитудами на вязкоупругость расплавов ПЭНП и композитов на их основе	I35
4.1.4. Периодический сдвиг высоконаполненного пластифицированного бутилкаучука	I38
4.2. Неустановившиеся режимы периодического деформи- рования конечными амплитудами	I42
4.2.1. Выход на установившийся режим	I42
4.2.2. Тиксотропное восстановление после прекраще- ния периодического сдвига конечными ампли- тудами	I45
4.3. Влияние периодического сдвига конечными ампли- тудами на сопротивление стационарному течению	I52
4.4. Описание сопротивления периодическому сдвигу конечной амплитуды моделью тиксотропии вязкоуп- ругой жидкости. Сопоставление с опытом	I55
4.4.1. Конечные амплитуды периодического сдвига ..	I58
4.4.2. Наложение стационарного течения с малой скоростью сдвига на периодический сдвиг ко- нечной амплитуды	I64
4.4.3. Кинетика тиксотропного снижения вязких и упругих характеристик	I65
4.5. Выводы по главе	I67

Глава 5. Стационарное установившееся сдвиговое течение

<u>волокнистых композиций</u>	I70
5.1. Используемые материалы	I71
5.2. Методика проведения опытов	I73
5.3. Результаты опытов	I76
5.3.1. Вязкость	I76
5.3.2. Первая разность нормальных напряжений	I86
5.4. Выводы по главе	I94

Глава 6. <u>Влияние установившегося стационарного сдвиго-</u> <u>вого течения на частотную зависимость комп-</u> <u>лексного модуля сдвига при малоамплитудном пе-</u> <u>риодическом сдвиге</u>	196
6.1. Экспериментальное определение влияния стацио- нарного течения на частотную зависимость сос- тавляющих комплексного модуля сдвига	199
6.1.1. Цель и методика проведения опытов	199
6.1.2. Результаты опытов	202
6.2. Вероятный механизм течения растворов и распла- вов полимеров	212
6.3. Влияние наполнения на частотную зависимость ком- плексного модуля сдвига при разных скоростях сдвига	215
6.4. Предсказания нелинейных моделей вязкоупругих жидкостей. Сопоставление с опытом	219
6.4.1. Обзор результатов	219
6.4.2. Модель тиксотропии вязкоупругой жидкости	
6.4.2.1. Приближение $\gamma(S) = aS$ (линейность функции тиксотропии)	223
6.4.2.2. Сопоставление с результатом опыта	225
6.4.2.3. Учет нелинейности функции тиксотропии ...	230
6.4.3. Описание нелинейными моделями интегрального типа. Общие зависимости	234
6.4.3.1. Сопоставление расчета с результатами опы- та	238
6.5. Описание моделями дифференциального типа ..	240
6.6. Выводы по главе	241
Глава 7. <u>Об устойчивости сдвиговых течений расплавов по-</u> <u>лимеров</u>	243
7.1. Однородное поле скоростей сдвига	243
7.1.1. Кинетика выдавливания расплава из зазора ротационных реометров с рабочим узлом ко- нус-плоскость	243
7.1.2. Переход от ламинарного течения концентриро- ванных растворов полимеров к турбулентному.	249
7.1.3. Предельные режимы ламинарного течения рас- плавов мономолекулярных полимеров. Сопос- тавление с опытом	257

7.1.3.1. Энергия, накопленная при установившемся сдвиговом течении в жидкости, описываемой коротационной обобщенной моделью Максвелла	257
7.1.3.2. Модель ЗФД	259
7.1.3.3. Учет спектра времен релаксации мономолекулярных линейных полимеров. Сопоставление с опытом	261
7.1.4. Механизм развития неустойчивости сдвигового течения расплавов полимолекулярных полимеров	263
7.1.5. Влияние наполнения на устойчивость течения.	265
7.2. Эластическая турбулентность при течении через насадки. Неустойчивость, зарождающаяся в насадках	267
7.2.1. Расплавы мономолекулярных полимеров	267
7.2.2. Влияние ММР	268
7.2.3. Влияние наполнения	270
7.3. Неустойчивость, зарождающаяся у входа в насадок	271
7.4. Кластеры, индуцированные сдвиговым течением ...	272
7.5. Выводы по главе	277
Глава 8. <u>Экструзионная головка с вибрирующим дорном.</u>	
<u>Конструкция и результаты производственных испытаний</u>	279
8.1. Конструкция экструзионной трубной головки	280
8.2. Учет влияния периодического деформирования расплава на производительность установки	281
8.3. Исследуемые материалы и режимы переработки	284
8.4. Результаты опытов и их обсуждение	285
8.4.1. Постоянная скорость вращения шнека	285
8.4.2. Влияние скорости вращения шнека	293
8.5. Выводы по главе	293
Глава 9. <u>Периодический сдвиг отверждающихся композиций</u> .	295
9.1. Эпоксидные композиции	295
9.1.1. Состав композиций и методика проведения опытов	295
9.2. Линейная вязкоупругость	296

9.2.1. Композиция ЭС-ДБФ-ПЭПА (холодное отверждение)	296
9.2.2. Композиция ЭС-ДБФ-МТГФА (горячее отверждение)	304
9.3. Влияние конечных амплитуд деформирования в процессе отверждения на механические характеристики	308
9.3.1. Эпоксидные композиции	308
9.3.2. Периодический сдвиг конечными амплитудами в процессе прессования фенольных прессматериалов	314
9.3.3. Сопротивление деформирования конечными амплитудами кремнеорганического прессматериала	320
9.4. Выводы по главе	325
Глава 10. <u>Вибрирование бетона</u>	326
10.1. Сопоставление цементного теста периодическому сдвигу	326
10.2. Влияние периодического сдвига на сопротивление цементного теста стационарному течению	328
10.2.1. Вязкость в зависимости от амплитуды скорости сдвига	328
10.3. Схема виброуплотнения бетона	329
10.4. Механизм снижения вязкости свежего бетона при "объемном" вибрировании	334
10.5. Вибрирование слоя свежего бетона конечной высоты	336
10.6. Уравнение состояния вибрируемого свежего бетона	338
10.6.1. Сопоставление расчета с результатами опыта	341
10.7. Вибропоршневое формование	343
10.8. Выводы по главе	344
Основные выводы по работе	346
Литература	354
<u>Приложения</u>	411
<u>Приложение I. Реометр вынужденных колебаний с последовательным соединением механических импедансов образца и установки</u>	412

I. Схема реометра	412
2. Конструкция реометра	414
Литература	418
<u>Приложение 2.</u> Методика выявления составляющих комплексного модуля сдвига с учетом волновых эффектов	420
Литература	421
<u>Приложение 3.</u> Учет жесткости динамометра образца и прибора при измерении нормальных напряжений в нестационарных режимах	423
Литература	433
<u>Приложение 4.</u> Учет особенностей, налагаемых дисперсным наполнителем на методику определения касательных и первой разности нормальных напряжений	435
Литература	436
<u>Приложение 5.</u> Реометр вынужденных колебаний с параллельным соединением импедансов образца и установки ..	438
<u>Приложение 6.</u> Сопоставление результатов опытов и расчета для режима периодического деформирования 8% раствора ПИБ в цетане и того же раствора наполненного 15% по объему мелом, при стационарном установившемся течении со скоростью сдвига	444
<u>Приложение 7.</u> Амплитудно-частотный реометр (на базе вискозиметра ВР-2)	454
Литература	457
<u>Приложение 8.</u> Конструкция вибровискозиметра ..	458
<u>Приложение 9.</u> I. Распространение колебаний в вибрируемом бетоне	461
2. Вибропоршневое и станковое вибрирование	462

В В Е Д Е Н И Е

Первостепенной задачей научно-технического прогресса является создание технологий, существенно повышающих производительность труда. Такие технологии должны базироваться на использовании принципиально новых явлений и закономерностей.

В области конструкционного материаловедения заметное продвижение достигается созданием новых композитных материалов, в частности, на основе полимеров. Однако высокопроизводительные процессы переработки наполненных твердыми частицами расплавов полимеров затруднены из-за резкого увеличения времени релаксации. Недостаточная изученность влияния наполнения на механические свойства расплавов вынуждает прибегать в значительной мере к эмпирическому подходу "проб и ошибок", что удорожает разработку технологических процессов, а массовая переработка ряда высоконаполненных полимерных систем становится экономически нецелесообразной. Снизить трудности переработки можно на основе использования вибротиксотропии полимеров, позволяющей обратимо изменять релаксационные характеристики наполненных и ненаполненных расплавов. Эффекты влияния вибрации на сопротивление деформированию реономных твердых тел изучены и теоретически обоснованы А.К.Малмейстером на примере цементных бетонов и полимерных материалов. Им же указано на перспективность использования вибрации в технологии /1 - 4/, на необходимость развития второго направления механики материалов - теоретических основ механических приемов технологии производства, в частности, с использованием вибрационных воздействий, и изучения их влияния на структуру материала с привлечением средств и методов структурной механики.

Обширные исследования виброползучести полимеров в твердом сос-

тоянии проводились Ю.С.Уржумцевым и Р.Д.Максимовым, которыми показано влияние вибровоздействия на релаксационные характеристики материала /5/.

Распространением на текущее состояние полимеров общих закономерностей изменения вибрационным воздействием релаксационных свойств реономных материалов является вибротиксотропия расплавов полимеров. Для раскрытия механизма вибротиксотропии неocenно значение результатов исследований по проявлениям тиксотропии при стационарном сдвиговом течении расплавов полимеров, полученных Г.В.Виноградовым, А.Я.Малкиным / 6 / и А.А.Трапезниковым / 7 /.

Вибротиксотропия широко используется при формировании бетонных и железобетонных конструкций / 8 /. Однако связь между динамическими напряжениями и деформациями в вибрируемом бетоне оставалась нераскрытой, что сдерживало развитие методов расчета и рационализацию процессов формирования и виброформирующего оборудования.

Возможность использования единого подхода к исследованию вибротиксотропии расплавов полимеров и ряда дисперсных систем, в частности цементных паст, позволила достигнуть прогресса в устранении указанного пробела.

Изучение вибротиксотропии и закономерностей сопротивления течению наполненных расплавов полимеров и бетонных смесей позволяет создать научные основы для проектирования высокопроизводительных процессов переработки и перерабатывающего оборудования для их реализации.

Основная цель диссертационной работы – исследование и описание эффектов тиксотропии и вибротиксотропии в расплавах полимеров (матрице), наполненных расплавах, в отверждающихся полимерах и в концентрированных дисперсных системах; раскрытие структурных превращений, сопровождающих эти эффекты, и использо-

вание вибротиксотропии для интенсификации и рационализации технологии переработки.

На защиту выносятся научное направление, которое формулируется: вибротиксотропия расплавов полимеров и дисперсных систем; установленные закономерности и сделанные обобщения.

Г л а в а I
 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РЕОЛОГИИ НАПОЛНЕННЫХ
 РАСПЛАВОВ И РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ И ДИСПЕРСНЫХ
 СИСТЕМ

I. I. Особенности механических свойств
 наполненных расплавов полимеров.

Важнейшая отличительная особенность механических свойств полимеров – способность находиться в высокоэластическом состоянии. Оно реализуется при условии, что макромолекулы имеют массу выше некоторой критической ($M > M_c$). Значение M_c зависит от жесткости цепи и определяется по изменению характера зависимости начальной вязкости η_0 от молекулярной массы M , по появлению "плато высокоэластичности" функции $G'(\omega)$, по характеру термомеханической кривой / 6, 9 /. Температура стеклования T_c зависит от M только, если $M < M_c$. Наполнение повышает T_c / 10, 11, 12 /, изменяет спектр времен релаксации / 13 /. Частицы наполнителя могут образовать развитые структуры в матрице. Влияние наполнителей на реологические свойства при $T > T_c$ определяется не только концентрацией, но и дисперсностью наполнителя. В частности, установлена особая роль частиц наполнителя, эквивалентный (гидродинамический) размер которых $d \ll 1$ мкм / 14 / сопоставим с размерами статистического клубка макромолекулы $(\bar{r}^2)^{1/2}$, достигающими $\approx 0,1$ мкм. Присутствие таких частиц приводит к так называемому межструктурному наполнению и значительному изменению механических свойств при небольших степенях наполнения.

Критерии, разграничивающие наполненные полимеры от высоконаполненных, относились к "интуитивным". Поэтому возникает ряд вопросов: как влияет концентрация наполнителя на линейные вязкоупругие функции,

справедливо ли распространение принципа температурно-частотно-концентрационной суперпозиции / 10 / на область текучести (расплава), возможно ли рассматривать наполненные расплавы и растворы как терморологически простые тела, учитывая изменение температуры стеклования граничных слоев наполненной матрицы.

Несмотря на большое число работ, посвященных разным аспектам реологии расплавов наполненных полимеров, отсутствовали комплексные исследования, в которых на одних и тех же образцах определялись линейные вязкоупругие функции или спектр времен релаксации, характеризующий исходную неразрушенную структуру, в достаточно широком диапазоне времен, а также материальные функции - кривые течения, зависимости первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в установившихся режимах сдвигового течения в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига. Не исследовались нестационарные режимы, например наложение периодического сдвига на текущий расплав. Лишь сопоставление реологических функций матрицы, характеризующих накопление и диссипацию энергии с соответствующими функциями наполненных расплавов при достаточно малом шаге изменения объемной концентрации частиц наполнителя позволяет судить об особенностях взаимодействия на границах раздела матрица - поверхность частиц наполнителя; о структуре, обусловленной введением частиц наполнителя и изменениях этой структуры при нелинейном деформировании, доминирующим в большинстве процессов переработки.

1.1.1. Аномалия вязкости, тиксотропия и эластическая турбулентность.

Основной особенностью расплавов и растворов полимеров является существенная тиксотропная аномалия вязкости / 15 /. Исследования расплавов монодисперсных полимеров и их смесей / 16 / пока-

зали, что тиксотропия обусловлена полимолекулярностью. Возможности изучения тиксотропии полимеров в режиме установившегося стационарного течения ограничены, так как напряжение сдвига σ_{12} и скорость сдвига связаны для данного расплава определенной функциональной зависимостью и их нельзя произвольно менять / 17 /. Независимое задание σ_{12} и $\dot{\gamma}$ возможно при амплитудно-частотной спектрометрии, когда задаются амплитудные значения $|\sigma_{12}|$ или $|\dot{\gamma}| = \xi \omega = \dot{\xi}$, где ξ - амплитуда деформации, ω - угловая частота. Исследованиями полимерных жидкостей в режиме осциллирующего сдвига конечных амплитуд в / 18 - 21 / был установлен эффект вибротиксотропии, также проявляющийся только у расплавов полимолекулярных полимеров. У наполненных расплавов эффект вибротиксотропии начинает проявляться примерно при тех же, что и у расплавов значениях $|\sigma_{12}|$, но при существенно меньших ξ , чем у ненаполненных расплавов.

Эффекты тиксотропии всегда рассматривались как некоторое обратимое разрушение структуры материала, разрушение с последующим восстановлением "связей" при отдыхе / 6, 22 /, усечения спектра времен релаксации / 7, 23 /. У наполненных систем механизм аномалии вязкости и тиксотропии трактовался как разрыв связей структуры, образованной частицами наполнителя / 24 /.

Уже в / 25 / аномалия вязкости (структурная вязкость) растворов полимеров связывалась со структурной турбулентностью при низких числах Рейнольдса, с внутренним разрушением структуры, вызывающем, как и при инерционной турбулентности, появление вихрей. Такие вихри наблюдались в растворах полистирола узкого ММР и полиакриламида / 26, 27 / при однородном распределении касательных напряжений и скоростей сдвига в потоке (ротационный реометр "конус-плоскость"). В приборах "конус-плоскость", начиная с некоторого значения $\dot{\gamma}$, наблюдается выдавливание расплава полимера из

рабочего зазора реометра / 28 /, образование вращающихся капель по периферии свободной поверхности и разрывы сплошности в радиальном направлении / 29 /. У монодисперсных по молекулярной массе расплавов полибутадиенов при напряжениях сдвига в образце, деформируемом в зазоре между коаксиальными цилиндрами, совпадающих с теми напряжениями, которым соответствует появление первых искажений на поверхности выходящего из насадка экструдата, происходит "срыв" потока - когезионное (а не адгезионное) разрушение образца. Сдвиговые напряжения, при которых происходило разрушение, не зависели от приложенного гидростатического давления (в пределах от 10^6 до $8 \cdot 10^8$ дин/см²) / 30 /, что опровергает гипотезу о влиянии давления на $\tilde{\sigma}_{12}^*$, соответствующее "срыву" в ротационных приборах / 31 /. Напряжение сдвига, соответствующее "срыву" расплавов мономолекулярных полимеров при истечении из капилляра, в пять раз больше, нежели при "срыве" в ротационном приборе / 32 /.

При пуазейлевом течении расплавов полимолекулярных полимеров с линейным строением макромолекул, например ПЭВП, в некоторой области высоких скоростей сдвига (превышающих те, при которых имеет место эластическая турбулентность) наблюдается выдавливание гладкого экструдата / 33 /. Предложен ряд критериев и механизмов наступления эластической турбулентности / 34 /. Однако эти критерии не объясняют различий в значениях напряжений и скоростей сдвига, при которых наступает эластическая турбулентность при куэттовском и пуазейлевом течениях, в мономолекулярных и полимолекулярных расплавах; не выявлено влияние наполнения на наступление эластической турбулентности. Ряд факторов говорит о связи необходимости вводить физическую нелинейность для описания определяемых экспериментально материальных функций полимера с явлениями эластической турбулентности, т.е. возвратиться, с рядом оговорок и ограничений, к ранним исследованиям / 35 - 37 /, которые, учитывая / 16 /, целе-

сообразно трактовать как отклонение от кривой течения, описываемой обобщенной квазилинейной коротационной моделью Максвелла / 38 /.

1.2. Структура аморфных полимеров и расплавов.

Расплавы полимеров в равновесных условиях аморфны. Структура полимеров в аморфном состоянии являлась предметом обсуждения на протяжении ряда лет. В основном рассматривались два класса моделей - модель пачки и модель клубка. Модель пачки восходит к работе / 39 /, где развита концепция регулярного строения не только кристаллических, но и аморфных полимеров. Это представление либо глобулярного строения (свернутых цепей), либо развернутых цепей, образующих пачки. Основой для такого утверждения служило известное явление, что низкомолекулярные жидкости, обладающие палочкообразными молекулами, состоят из пачек молекул, в которых молекула окружена другими молекулами по преимуществу с такой же ориентацией осей. Эти пачки (или рои) не являются термодинамически устойчивыми образованиями, но всегда присутствуют в таких жидкостях. Тем более это относится к полимерам, в которых упорядоченное расположение соседних цепей будет происходить в больших масштабах и, как следствие этого, механические релаксационные процессы в полимерах будут замедлены. Длительность жизни пачки длинных цепных молекул будет велика, а в застеклованном состоянии пачка останется практически неизменной.

Согласно / 40 /, концепция Каргина заключается в том, что даже у аморфных полимеров в конденсированном состоянии молекулы не представляют войлокоподобного набора хаотически свернутых и переплетенных цепей, а образуют определенным образом распределенные дискретные морфологические формы - структурные элементы, обладаю-

щие некоторой термодинамической и кинетической стабильностью и поэтому способные к сохранению формы при некоторых макроскопических превращениях, претерпеваемых полимером. Неизбежность образования первичных элементов надмолекулярной структуры типа пачек обосновывается геометрическими и статистико-механическими соображениями. Клубки свернутых молекул (в разбавленных растворах) при увеличении концентрации полимера из-за препятствий, возникающих благодаря присутствию соседних клубков и уменьшению числа конформационных степеней свободы, в отдельных участках должны укладываться параллельно, образуя первичную пачку. Существование пачек в расплавах полимеров следует из рассмотрения размеров молекул (длина 1000 до 10000 Å при диаметре 4 до 20 Å) и соотношения между плотностями некристаллических и кристаллических полимеров. Если структура молекул полимера такова, что он способен кристаллизоваться, то первичная пачка является зародышем кристаллизации.

К пачкам относят ряд морфологических форм, например упомянутые аморфные пачки, кристаллические участки с параллельно упакованными участками макромолекул. Пачка может быть образована и одной молекулой, многократно сложенной на себя.

Первичные пачки в растворах и расплавах полимеров можно рассматривать как долгоживущие гетерофазные флуктуации. Длительность их жизни велика из-за высокой вязкости расплава и относительно больших размеров. Гетерофазные флуктуации в полимерах – это заготовки различных уровней надмолекулярной организации. В некристаллизующихся полимерах заготовки – скорее всего флуктуационные сетки, т.е. лабильное образование.

Факт ускорения процесса кристаллизации при повторных циклах плавления – кристаллизации и наблюдавшийся при этом рост сферолитов в тех же местах при повторной кристаллизации свидетельствуют

о "долгоживучести" зародышевых образований, их определенной стабильности в кристаллизующихся полимерах. Пачечная модель / 39 / получила свое развитие в / 41, 42 /.

Модели / 41, 44 / для расплава полимера можно трактовать как наполненную высокоасимметричными высокомолекулярными агрегатами (имеющими определенную длительность жизни) относительно низкомолекулярную (ниже критической молекулярной массы) жидкость. Особенностью этой "композитной среды" является соединение агрегатов (доменов, пачек со складчатыми цепями) проходными цепями, причем каждая цепь может одновременно принадлежать нескольким доменам.

Модель клубка исходит из выводов / 43, глава 2 /, что в блочном аморфном состоянии размеры макромолекулы такие же, как и клубка в θ -растворителе. То же следовало и из / 44 /. Для конденсированного состояния аморфных полимеров межмолекулярные взаимодействия не меняют конформационной структуры, характерной для изолированной гауссовой цепи / 45 - 49 /. Каждая молекула в расплаве должна иметь плотность в объеме координационной сферы $\approx 3\%$, т.е. каждая макромолекула имеет контакты (в основном простые, соседних сегментов) примерно с сотней себе подобных при небольшом числе зацеплений. Отмечается, что сетка зацеплений - понятие, скорее, динамическое, нежели статическое: "клубки начнут цепляться друг за друга, как только к системе приложат сдвиговое или иное усилие" / 50 /

Зацепления макромолекул приводят к резкому увеличению времени конформационной релаксации, снижению скорости деформации, необходимой для разворачивания цепей, так как их вращение при течении не может происходить столь свободно, как в разбавленном растворе. Сдвиговое течение расплавов кристаллизующихся полимеров может приводить к заметному разворачиванию макромолекул, обеспечивающих повышенную скорость кристаллизации и необычное структурирование.

1.2.1. Особенности структуры расплавов полимеров с разветвленными молекулами.

В промышленных полимерах, особенно таких, молекулы которых имеют разветвленное строение, обычно присутствует нерастворимая компонента - микрогель, содержание которого зависит от условий синтеза. Например, количество микрогеля в ПЭНП, полученного в трубчатых, больше, нежели у ПЭНП, полученного в автоклавных реакторах / 51/. Характерно, что для разветвленных полиэтиленов с большим значением среднemasсового числа боковых ответвлений \bar{P}_w наблюдается большое содержание микрогеля, причем можно полагать, что именно из молекул с большим числом длинноцепных ответвлений и образуются в процессе синтеза микрогели. У расплавов таких ПЭ не соблюдается корреляция между функциями динамической вязкости η' от угловой частоты ω и эффективной вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, а также абсолютного значения комплексной вязкости $|\eta^*|$ от ω и $\eta(\dot{\gamma})$ (эмпирическое правило Кокса-Мерца не соблюдается), хотя корреляция между последними из упомянутых функций имеет место для ПЭВП. Для ПЭНП комплексная вязкость $|\eta^*|$ ниже нежели η при $\dot{\gamma} = \omega$ во всем измеренном диапазоне, включающем четыре декады. Указывается на аналогию некоторых реологических функций ПЭНП с такими же функциями частично сшитого ПЭВП / 52 /.

Гелеобразные надмолекулярные образования нежелательны при производстве синтетических волокон и пленок. К гелечастицам относятся нерастворимые, но сильно набухшие частицы полимера микронных размеров. Большинство исследователей склонны относить эти частицы к первичным образованиям, свойства которых предопределяются случайными сшивками на отдельных микроучастках молекул с чрезвычайно высоким значением молекулярной массы. Эти частицы после пе-

переработки с последующим растворением обнаруживаются в таком же количестве, как и в исходном образце. Это основной аргумент, подтверждающий первичный характер происхождения этих частиц. Но в некоторых работах гель-частицы рассматриваются как вторичные частицы, способные в определенных условиях растворяться и возникать вновь. Предполагается, что существует распределение гель-частиц по размерам, но определение этого распределения фильтрацией растворов затруднено из-за высокой деформируемости гель-частиц и их способности проникать через поры фильтра значительно меньшего диаметра, нежели размер частиц / 53 /.

Установлено, что мелкие слабо сшитые частицы типа микрогеля в расплавах и растворах полимеров существенно влияют на форму кривой течения в области перехода к неньютоновскому течению. Существующие попытки описания кривой течения универсальной функцией не учитывают влияния упомянутых выше частиц / 54 /.

1.3. Надмолекулярные образования в текущих расплавах полимеров.

Если напряжения сдвига, приложенные к расплаву, приводят к определенной ориентации макромолекул в потоке, то температура плавления смещается в область более высоких температур. При таких напряжениях наблюдается ориентационная кристаллизация, скорость которой может в десять раз превышать скорость кристаллизации из отрелаксировавшего расплава / 55, 56 /.

Распределение деформаций макромолекул, снижение энтропии и увеличение свободной энергии при сдвиговом течении расплава ПЭВП ($\bar{M}_w = 173000$; $T = 130 \div 140^\circ\text{C}$, $0,01 < \dot{\gamma} < 1,0 \text{c}^{-1}$) достаточны для возникновения зародышей кристаллизации критического размера / 57 /. В перемешиваемых растворах полиэтилена небольшие группы

молекул могут растянуться и образовать зародыши фибриллярных кристаллов, возникновение которых в результате произвольных тепловых колебаний практически невозможно / 55 /. Сдвиговые напряжения способствуют нуклеации кристаллизации полиэтилена и облегчают образование ориентированных морфологий / 58, 59 /. На 5% растворе полиэтилена в ксилоле показано, что для кристаллизации, инициированной сдвиговым течением, необходимы скорости, при которых возникают вторичные течения, например вихри Тейлора (последние в упругих жидкостях возникают значительно раньше, нежели обусловленные критерием Тейлора для ньютоновских жидкостей). Эти вихри ускоряют образование центров кристаллизации за счет объединения в потоке нескольких макромолекул в кластеры при повышении частоты контактов различных молекул, время жизни которых может быть достаточным для образования ориентированных сегментов. Кристаллизация ускоряется на участках, в которых компоненты тензора скоростей деформации параллельны линиям тока в вихре. Для центров кристаллизации важен процесс образования достаточно устойчивых кластеров / 58, 60 /. По / 6 /, "если в системе гибко-цепных макромолекул каким-то образом достигнуты сверхкритические значения $\beta > \beta^*$ (β равно отношению расстояния между концами макромолекулы h к ее контурной длине L), то кристаллизующиеся полимеры образуют кристаллы с вытянутыми цепями, а некристаллизующиеся - нематическую фазу." То же отмечается в / 62 /, где подчеркивается, что переход изотропной фазы в нематическую под действием механического напряжения должен приводить к нелинейности механических свойств. Между исходным состоянием статистических клубков и нематической фазой $\langle \beta \rangle < \beta < \beta^*$ у некристаллизующихся полимеров должны реализовываться различные степени упорядоченности, зависящие (для данного образца) от степени приближения к β^* при заданных $\dot{\gamma}$. Достижение β^* сильно зависит от M . Поэтому высокомолекулярный

"хвост" ММР переходит в упорядоченное состояние в первую очередь (при меньших $\dot{\gamma}$). Этот же механизм предопределяет, очевидно, и сегрегацию растворов в капиллярных вискозиметрах / 63 /, а также возникновение кристаллических образований при сдвиговом течении расплавов ПЭНП ($\bar{M}_n = 2100 \pm 2\%$; $(\bar{M}_w/\bar{M}_n) = 2 \pm 0,2$; $(CH_2/100C = 2,7)$, при $T = 110^\circ C > T_{пл}$ / 64 /.

Кластеры высокомолекулярной фракции можно в первом приближении схематизировать каплями в вязкой среде (разбавленные эмульсии), Начальная вязкость эмульсии $\eta_{0\dot{\gamma}} = \eta_{0c}(1 + \alpha_0 Q_c C)$, где η_{0c} - начальная вязкость дисперсионной среды, Q_c - константа Эйнштейна, равная 2,5; $\alpha_0 = (\eta_{0k} + 2\eta_{0c}/5) / (\eta_{0k} + \eta_{0c}) < 1$; η_{0k} - вязкость жидкости капель / 65 - 66 /. Средний период вращения капли T_k при простом сдвиге больше периода вращения твердой сферической частицы в том же потоке, а жидкость в капле циркулирует, причем период циркуляции убывает от периферии к центру. Отношение периодов циркуляции T_k на периферии и вблизи центра растет со снижением η_{0k}/η_{0c} , т.е. вдоль радиуса вязкой сферы имеется градиент угловой скорости, способный ориентировать макромолекулу вдоль линий тока в "капле". Подобная ситуация наблюдалась при образовании резинового волокна клубка в сдвиговом потоке / 67 -69 /. Указанная схематизация поясняет некоторые явления, наблюдаемые при течении растворов и расплавов полимеров широкого ММР, например, динамическая вязкость при наложении периодического линейного сдвига на стационарное течение при $\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0$ отражает начальный коэффициент вязкости суспензии кластеров при скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$. В установившемся сдвиговом потоке капля деформируется с частотой $\omega_0 = (1/2 T_k) \dot{\gamma}_0$. Упругая реакция на периодический сдвиг эмульсии с частотой ω_0 равна нулю, а при $\omega < \omega_0$ энергия будет поступать от генератора стационарного течения, т.е. упругая составляющая реакции на периодический сдвиг будет отрицательной, что

и наблюдается в опытах (см.гл.6). Рассмотренная схема в целом согласуется с представлениями / 70, 71 / и получила дальнейшее развитие в / 72 /.

I.4. Нелинейная вязкоупругость полимерных жидкостей.

I.4.I. Стационарное сдвиговое течение полимерных жидкостей и влияние наполнения дисперсными частицами.

Нелинейность текучих полимеров, особенно наполненных, в практически интересующем диапазоне деформаций и скоростей деформации столь явно выражена, что экспериментальное достижение линейного деформирования зачастую сопряжено с большими трудностями / 20, 73 /. Линейная теория вязкоупругости (ЛТВ) объясняет и описывает обширную совокупность эффектов, наблюдаемых при гармоническом деформировании, ползучести и релаксации напряжений в области малых деформаций, напряжений и скоростей деформации. Коэффициенты вязкости и разностей нормальных напряжений в реально встречающихся ситуациях становятся функцией интенсивности скоростей деформации, а релаксационные свойства при этом, за редким исключением, изменяются. В отличие от ЛТВ законченная феноменологическая теория, позволяющая количественно описать комплекс явлений при нелинейном деформировании, еще не создана и создание ее в ближайшее время, учитывая разнообразие молекулярных и надмолекулярных структур полимеров и множество используемых видов наполнителей, маловероятно. Общие теории вязкоупругости, например Колемана-Нолла / 74 / и Грина-Ривлина / 75 /, выражают связь между напряжением и предисторией деформирования среды в виде наследственного функционала, в разложении которого нужно оставлять обычно достаточно много членов, и не всегда ясно, как определить со-

вокупность функций и констант, входящих в конкретные соотношения /6/. Но и в случае, если они определены, решение конкретных задач обычно наталкивается на непреодолимые математические трудности /38/. Поэтому создаются частные модели, содержащие ограниченное число произвольных функций и констант, что повышает достоверность их экспериментального определения.

В отличие от низкомолекулярных жидкостей, описать сопротивление которых ламинарному течению при постоянной температуре обычно удается при использовании одного параметра – коэффициента вязкости, сопротивление течению высокомолекулярных жидкостей характеризуется материальными функциями. Определение основных материальных функций позволяет выбрать реологические уравнения состояния – модель, описывающую механические свойства материала и использовать эти функции для решения гидродинамических задач. Материальные функции существенно зависят от молекулярного строения, ММР, концентрации полимера и наполнителя. Как следует из наиболее общей теории "простой жидкости" с затухающей памятью (Колемана-Нолла), функции, определяемые при установившемся вискозиметрическом течении ($v_1 = \dot{\gamma} x_2$; $v_2 = v_3 = 0$): $\sigma_{12} = \dot{\gamma} \eta(\dot{\gamma})$; $P_{11} = \sigma_{11} - \sigma_{22} = 2 \dot{\gamma}^2 \alpha_1(\dot{\gamma})$; $P_{22} = \sigma_{22} - \sigma_{33} = 2 \dot{\gamma}^2 \alpha_2(\dot{\gamma})$ являются основными материальными функциями /76, 77/. Пониманию причин, вызывающих значительные нормальные компоненты напряжения при сдвиговом течении высокомолекулярных жидкостей и развитию работ в области упругости расплавов полимеров, способствовало исследование Н.И.Малинина /78/.

Отдельные аспекты реологии наполненных полимерных жидкостей широко исследовались. Наибольшее число исследований относится к изучению увеличения вязкого сопротивления расплавов в результате наполнения. Имеются публикации по уменьшению в результате наполнения разбухания экструдата. Однако систематические комплексные исследования, охватывающие линейную вязкоупругость и основные ма-

териальные функции, выполненные на одних и тех же материалах, практически отсутствуют. Реологические свойства наполненных расплавов зависят от однородности распределения частиц при ламинарном смешении (для лабораторных образцов - на вальцах). Научные основы и практические приемы такого смешения достаточно полно разработаны и обобщены в /79/.

1.4.2. Стационарное сдвиговое течение полимерных жидкостей, наполненных рубленым волокном.

К конструкционным материалам относятся термопласты с хаотическим наполнением короткими волокнами. Такие материалы сохраняют основные технологические преимущества - они ekstrудируются, перерабатываются литьем под давлением. По темпам роста производства армированные короткими волокнами композиты опережают полимеры в целом. Матрицей наиболее часто служат полиамиды, расплавы которых отличаются сравнительно низкой вязкостью /80/. Стекловолокна при переработке в расплавах термопластов дробятся. Для исключения влияния дробления на реологические функции используют модельные системы с нехрупкими волокнами.

В большинстве исследований композитных материалов основное внимание уделялось деформируемости, прочности, теплостойкости армированных полимеров. Сопротивлению же системы сдвигу при вязкотекучем состоянии матрицы уделялось значительно меньше внимания. Технологические задачи решались в основном эмпирически - о перерабатываемости композитов судили по условным показателям.

В одном из первых систематических исследований влияния длины капронового волокна на вязкость олигомерного полиамида установлено, что введение волокна: а) повышает вязкость при низких скорос-

тях сдвига и приводит к возникновению зависимости вязкости от напряжения сдвига, которая усиливается с увеличением длины и гибкости волокна: б) мало влияет на вязкость в области больших скоростей сдвига; в) снижает энергию активации вязкого течения. Указывалось, что исследованные системы могут рассматриваться как модели растворов полимеров / 81 /.

В / 82 / отмечалась целесообразность расширения информации о реологических свойствах расплавов наполненных рубленным волокном полимеров данными о первой разности нормальных напряжений. В / 83, 84 / были определены функции $G_{12}(\dot{\gamma})$ и $P_n(\dot{\gamma})$, причем установлено, что композиции монодисперсных волокон моделируют реологические свойства растворов жесткоцепных полимеров / 85,86/ при скоростях сдвига достаточно больших, чтобы преодолеть разориентирующее действие броуновского движения макромолекул. В частности, отмечена аналогия зависимостей $P_n(\dot{\gamma})$, связанная с переходом квазиоднородной структуры в гетерогенную и образованием упорядоченных единиц течения.

1.4.3. Периодическое деформирование конечными амплитудами

Периодический сдвиг широко используется для исследования временной зависимости механических свойств в области линейной вязкоупругости (см., например, / 87 /). Влияние конечных амплитуд деформации на механические свойства в основном рассматривалось для наполненных сажей резин, используемых в шинах или амортизаторах. Установлено, что сажа уменьшает амплитуду линейного деформирования / 88 - 89 /. При малых амплитудах нелинейность обусловлена разрушением сажевых структур, а при большей амплитуде связана с изменениями в матрице. Влияние наполнителя в таких условиях учитывается фактором увеличения деформации. Эти и другие,

важные для последующего изложения выводы содержатся в / 90 /. При достаточно больших амплитудах деформации, задаваемых по синусоидальному закону, напряжение не может быть строго моногармонической функцией времени. Сигнал напряжений содержит высшие гармоники, а составляющие комплексного модуля сдвига становятся функцией не только частоты, но и амплитуды. Опыт, однако, показал, что в случае вулканизатов каучука нелинейные искажения не слишком велики и можно условно пользоваться обычной для ЛТВ методикой определения составляющих комплексного модуля / 90 - 92 / (по основной гармонике напряжения). К такому же выводу приводят и результаты по периодическому сдвигу растворов ПИБ: при увеличении амплитуды периодического сдвига раствора полиизобутилена эллиптическая фигура Лиссажу искажалась и появлялась третья гармоника напряжения, составлявшая до 5% амплитуды основной гармоники / 21 /. Как уже отмечалось в п. I. I. I, нами обращено внимание на возможность интенсифицировать процессы переработки, используя периодическое деформирование конечными амплитудами расплавов ненаполненных и наполненных полимеров.

Основываясь на исследованиях периодического деформирования конечными амплитудами в ограниченном диапазоне частот и амплитуд, принималось, и это в первом приближении оправдывается, что инвариантным аргументом по отношению к амплитуде ξ и частоте ω в нелинейной области деформирования является амплитуда скорости деформации $\dot{\xi}$. В дальнейшем / 93 / эти результаты были уточнены.

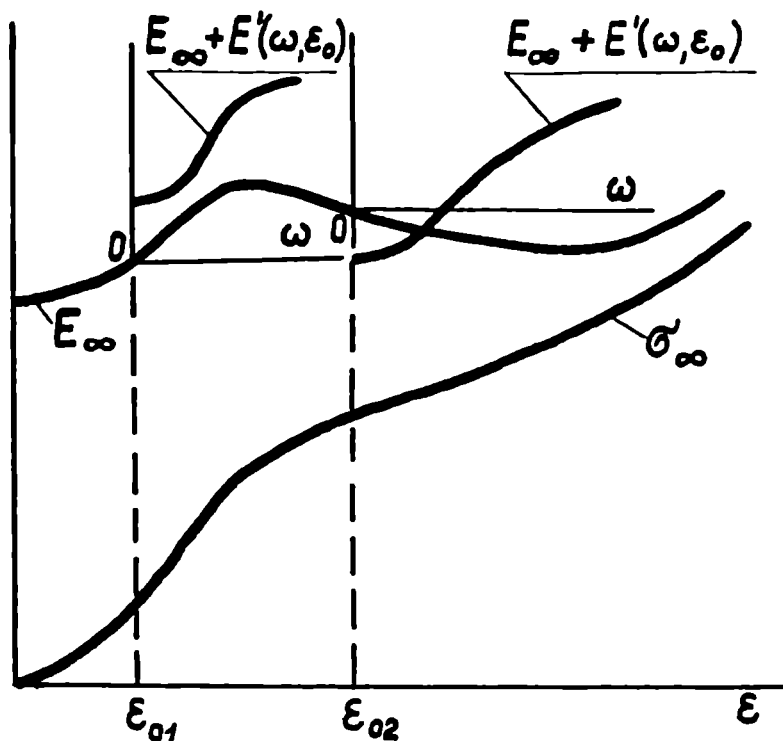
Задача заключалась в выявлении нижнего и верхнего пределов установившегося нелинейного периодического сдвига по амплитудам напряжения сдвига и деформации, в определении области частот, при которых наиболее целесообразно технологическое использование выявленного эффекта вибротиксотропии расплавов промышленно синтезируемых полимеров, влияния наполнения на сопротивление периодическому сдвигу.

гу, влияния совмещения стационарного течения и осциллирующего сдвига конечными амплитудами, проверка возможности прогнозирования наблюдаемых нелинейных эффектов реологическими моделями вязкоупругой жидкости. Ряд установленных в работе феноменов, например, экстре-

мальный характер зависимости амплитуды напряжения от амплитуды сдвига, наблюдаемый в определенном диапазоне частот только у полидисперсных по молекулярной массе расплавов полимеров, нуждался в объяснении. Выявились существенные различия в механизме тиксотропного виброразжижения и тиксотропии расплавов полимеров при стационарном сдвиговом течении, которые не были замечены, например, в обстоятельном экспериментальном исследовании / 94 /. Необходимо было проверить эффекты вибротиксотропии на промышленном оборудовании.

1.4.4. Периодическое малоамплитудное деформирование текущей полимерной жидкости.

Одним из центральных вопросов физики и механики расплавов полимеров является выяснение критериев изменения структуры при течении и устойчивости потока – возникновения и развития турбулентности при пренебрежимо малых числах Рейнольдса, когда инерционными эффектами можно пренебречь. Как отмечалось в / 95 /, убедительная постановка задачи устойчивости равновесия недостижима в линейной постановке, а возможность продвижения связана с рассмотрением малой деформации, наложенной на предварительно напряженное тело. Для вязкоупругих твердых тел рассматривается влияние равновесной ($t \rightarrow \infty$) нелинейной деформации на частотную зависимость реакции на периодический сдвиг. Для кристаллизующихся при растяжении резин результаты такого рассмотрения иллюстрирует рис.1.1. Как видно, при ε_0 значении $\lim_{\omega \rightarrow 0} E'$ может быть больше или меньше E_∞ / ε . У вязкоупругой жидкости равновесный модуль равен нулю – она обладает только релак-



$$\frac{d\sigma_{\infty}}{d\varepsilon} = \frac{d(E_{\infty}\varepsilon)}{d\varepsilon} = E_{\infty} + \varepsilon \frac{dE_{\infty}}{d\varepsilon};$$

$$\frac{d\mathcal{J}_y}{d\varepsilon} = E_{\infty}\varepsilon; \quad \frac{d^2\mathcal{J}_y}{d\varepsilon^2} = E_{\infty} + \varepsilon \frac{dE_{\infty}}{d\varepsilon};$$

$$\frac{d^2\mathcal{J}_y}{d\varepsilon^2} = \frac{d\sigma_{\infty}}{d\varepsilon}.$$

Рис. I. I. Частотные зависимости действительной составляющей комплексного модуля E' растянутой резины в зависимости от равновесной деформации растяжения ε

сационным модулем. При установившемся изотермическом течении полимерной высокоэластической жидкости или равновесной деформации резины потенциальная энергия, запасенная в образце материала при каждом значении скорости деформации или деформации соответственно, не изменяется во времени. Она определяется через материальные функции. Если $\sigma_{12} \sim \dot{\gamma}^\alpha$, а $\rho_w \sim \dot{\gamma}^\beta$ при $\alpha = 1$ и $\beta = 2$, то накопленная энергия $\Delta y = 0,5 \sigma_{12} \dot{\gamma}_e = \rho_w / 4$, где $\dot{\gamma}_e$ - полный стесненный возврат, сопровождаемый релаксацией нормальных напряжений / 6 /. Для расплавов полимеров условие $\alpha = 1$ и $\beta = 2$ выполняется лишь при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. С увеличением $\dot{\gamma}$ значения α и β уменьшаются. Малые числа Рейнольдса и изотермические условия установившегося течения позволяют проверить действительность для упругих жидкостей критерия устойчивости консервативных систем - положительности второй производной потенциальной энергии в положении равновесия. Значение варьируемого параметра, при котором знак производной становится отрицательным, определяется как критическое / 96 /. Как видно из рис. 1.1, $d^2 \Delta y / d \epsilon^2$ при равновесном растяжении резины положительна. Деформации, соответствующие экстремумам $d^2 \Delta y / d \epsilon^2$, определяют изменение структуры резины.

Анализ результатов опытов по наложению периодического сдвига на стационарное течение ($\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 + \xi \omega \cos \omega t$) показал, что знак $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \sigma' / \omega^2 \stackrel{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0}{=} \lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \sigma'$ определяется знаком $(d^2 \Delta y / d \dot{\gamma}^2) |_{\dot{\gamma}_0}$. Было также показано, что однородное сдвиговое течение расплавов мономолекулярных полимеров при скоростях сдвига, соответствующих $d^2 \Delta y / d \dot{\gamma}^2 < 0$, невозможно - материал разрушается, а при пуазейлевском течении на поверхности экструдата появляется шероховатость / 30 /. Опыты по наложению периодического сдвига на установившееся течение при $d^2 \Delta y / d \dot{\gamma}^2 < 0$ расплава возможны, очевидно, только при широком молекулярно-массовом распределении полимера (при достаточной доле $M < M_c$) или

на растворах полимеров, когда надмолекулярные единицы течения могут образоваться без утраты полимерной жидкостью в целом способности течь. Для описания сопротивления течению растворов и расплавов полимеров широкого ММР привлекаются геометрически и физически нелинейные модели, исследование которых для режима наложения периодического сдвига на стационарное течение проведено в главе 6.

Экспериментально в основном осуществлялось параллельное наложение (по ортогональному наложению известны лишь работы / 98 - 100 /). Определялись преимущественно составляющие комплексной реакции на периодический сдвиг $G^*(\omega, \dot{\gamma}_0)$, а попытки определения составляющих комплексной первой разности нормальных напряжений $P_w^*(\omega, \dot{\gamma}_0)$ предпринимались в / 101 /. Суммарная постоянная составляющая первой разности нормальных напряжений от стационарного течения наложенного на периодический сдвиг при одной частоте и заданной амплитуде сдвига ξ определялась в / 102 /, причем чем больше $\dot{\gamma}_0$, тем меньше вклад составляющей от периодического сдвига.

В качестве объектов исследования применяли разбавленные или умеренной концентрации растворы и только в / 103, 104 / исследовали расплавы. Наши попытки повторить опыты на расплавах ПЭНП не увенчались успехом - они привели к установлению условий потери устойчивости течения в практически однородном поле скоростей и напряжений сдвига / 105 /, которые рассматриваются в главе 7.

При наложении периодического сдвига на стационарное течение со скоростью сдвига $\dot{\gamma}_0$ функция $|G^*(\omega, \dot{\gamma}_0)| < |G^*(\omega, 0)|$ при одинаковых ω , причем преимущественно уменьшается $G'(\omega, 0)$, а $\text{tg } \delta(\omega, \dot{\gamma}_0) > \text{tg } \delta(\omega, 0)$. Начиная с некоторой $\dot{\gamma}_0^*$ при $\omega < \dot{\gamma}_0^*$ угол δ становится 90° . Это было, по-видимому, впервые экспериментально установлено в / 106 /, хотя из-за паразитных шумов сигнала δ при

$\omega \ll \dot{\gamma}_0$ не регистрировался. Когда $\omega \gg \dot{\gamma}_0$, функция $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \eta'(\omega, 0)$, где $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = G''(\omega, \dot{\gamma}_0)/\omega$, но $G'(\omega, \dot{\gamma}_0) < G'(\omega, 0)$ при тех же частотах / 107 /. Влияние $\dot{\gamma}_0$ сказывается в снижении $|G^*(\omega)|$ и увеличении δ при малых ω также при ортогональном наложении. Однако, в отличие от параллельного наложения, $\delta \leq 90^\circ$, а при больших ω согласно / 107 /, $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)|_{\omega \rightarrow \infty} = G''(\omega, \dot{\gamma}_0)|_{\omega \rightarrow \infty}$ и $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)|_{\omega \rightarrow \infty} = G'(\omega, 0)|_{\omega \rightarrow \infty}$, т.е. $\delta(\omega, \dot{\gamma}_0)|_{\omega \rightarrow \infty} = \delta(\omega, 0)|_{\omega \rightarrow \infty}$. Уже в / 108 / было установлено, что $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$ при заданном ω тем ниже, чем больше $\dot{\gamma}_0$ и было отмечено, что, если ω соответствует плато высокоэластичности и $\omega > \dot{\gamma}_0$, то $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)/G''(\omega, 0) > 1$, а если $\omega < \dot{\gamma}_0$, то это отношение меньше единицы. В / 106 / показано, что $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} G''(\omega, \dot{\gamma}_0)/\omega$ стремится к постоянному значению, не зависящему от ω . Было также показано / 109 /, что $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} G''(\omega, \dot{\gamma}_0)/\omega = d\delta_{12}/d\dot{\gamma} = \eta_{эф}$. Из общего рассмотрения течений, близких к вискозиметрическим / 110 /, следовало, что $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \eta_{эф}$; $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0} \eta'_1(\omega, \dot{\gamma}_0) = \eta$. Последнее подтверждено в / 99 / экспериментально. В отличие от результатов других исследований и наших (изложенных в главе 6), в / 111 / при ω меньших, нежели соответствующие $\max \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$, обнаружен $\min \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$, а также установлены области, где $\eta(\omega, \dot{\gamma}_0) < 0$, т.е. $\delta > 180^\circ$, а $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ равен $(\delta_{12}/\dot{\gamma}_0)|_{\dot{\gamma}_0, \dot{\gamma}_0}$, а не $d\delta_{12}/d\dot{\gamma}$. При наложении периодического сдвига на стационарное течение в рабочем зазоре диск-диск необходимо вводить поправку к решению для вискозиметрического течения, обусловленную влиянием радиального распределения $\dot{\gamma}_0$ / 112, 113 /.

При определенных ω и $\dot{\gamma}_0$ значение $\partial \epsilon'(\omega, \dot{\gamma}_0) = G'(\omega, \dot{\gamma}_0)/\omega^2$ проходит через максимум, а начиная с некоторых $\dot{\gamma}_0$ при $\omega < \dot{\gamma}_0$ становится отрицательным [$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \partial \epsilon'(\omega, \dot{\gamma}_0) < 0$]. Это было показано в / 114 / и подтверждено в / 111 / при относительно больших $\dot{\gamma}_0$.

Выявление $\dot{\gamma}_0^*$, начиная с которых возможны отрицательные значения $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$, частот ω_0 , соответствующих $G'(\omega, \dot{\gamma}_0) = 0$, а также отношений $\omega_0/\dot{\gamma}_0$ имеет принципиальное значение для проблемы устойчивости течения. Делалась попытка определения ω_0 экстраполяцией $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ в область низких частот и была получена / 103 / зависимость $\omega_0 = \dot{\gamma}_0/2$. Однако $\dot{\gamma}_0$, при которых возможно $\partial G'(\omega, \dot{\gamma}_0)/\partial \dot{\gamma}_0 < 0$, не было выяснено. Именно поэтому были поставлены специальные исследования, рассмотренные в п.6.2.

Обзор предсказаний ряда феноменологических нелинейных моделей вязкоупругих жидкостей и их сопоставление с результатами опытов содержится в п.6.2. Он свидетельствует, что только в случае мономолекулярных полимеров можно дать адекватное опыту описание. Для наполненных и полимолекулярных полимерных жидкостей учет влияния изменения структуры при течении введением физической нелинейности в настоящее время однозначно не решается – можно привести лишь некоторые частные рекомендации по выбору вида модели для описания результатов по нестационарному деформированию ненаполненных и наполненных расплавов и растворов.

1.5. Эластическая турбулентность.

Расплавы полимеров, как уже отмечалось в п.1.1.1, способны к стационарному установившемуся течению лишь до определенных обычно низких по сравнению с используемыми при переработке скоростями сдвига. При развитии неустойчивости течения или, как ее предложено называть, эластической турбулентности / II5, II6 /, стационарное ламинарное течение невозможно. Обычно наступление эластической турбулентности определяют по появлению шероховатости экструдата, выдавливаемого из капилляра. При дальнейшем повышении расхода и

соответствующей ему скорости сдвига у стенки капилляра шероховатости увеличиваются, наступают мелкие разрывы экструдата – "акуля кожа", которые при дальнейшем повышении скорости или напряжения сдвига переходят в нерегулярные разрывы. При проведении опытов с поддержанием постоянного заданного давления (т.е. напряжения сдвига у стенки) при определенных для данного полимера напряжениях сдвига наблюдается "срыв" – резкое увеличение расхода при неизменном давлении. При эластической турбулентности (ее зарождении) объемный расход пропорционален радиусу кругового насадка в третьей степени, в отличие от рейнольдсовской турбулентности, расход при наступлении которой пропорционален первой степени радиуса. Число Рейнольдса при наступлении эластической турбулентности может быть равно 10^{-16} и, естественно, это явление не связано с инерционной турбулентностью / 34, II7 /.

Для линейного полиэтилена, бутиллиитиевого полибутадиена полипропилена / II8 / и многих других линейных полимеров "срыв" при дальнейшем повышении давления прекращается, наблюдается определенная закономерность между ростом давления и увеличением расхода, а поверхность экструдата опять становится гладкой. У этих материалов наблюдается явление гистерезиса – при ступенчатом понижении давления те же расходы наблюдаются при меньших значениях давления, нежели при последовательном ступенчатом повышении давления. В обзоре / 34 / отмечается, что неустойчивость наступает, когда накопленная обратимая сдвиговая деформация достигает значения от 4,5 до 5.

За истекшие годы библиография по вопросу эластической турбулентности и поискам критериев ее наступления значительно приумножилась, что обусловлено исключительным прикладным значением уяснения механизма этого явления для целей переработки и научным значением эластической турбулентности для понимания особенностей по-

ведения нелинейных вязкоупругих жидкостей.

Существенные уточнения были получены при экспериментальном исследовании полистиролов, полибутадиенов и полиизопренов весьма узкого молекулярно-массового распределения, синтезируемых методом анионной полимеризации, в широком диапазоне молекулярных масс и температур, для которых методом капиллярной реометрии в режиме постоянного давления / 32 / установлено: а) "срыв" у полимеров с молекулярной массой $M > (100 + 200) M_k$, где M_k - масса кинематического сегмента, наблюдается независимо от молекулярной массы при одном и том же напряжении сдвига; скорости сдвига при начале "срыва" обратно пропорциональны начальной вязкости или, что то же, молекулярной массе в степени 3,5; б) полимолекулярность не изменяет напряжения сдвига, при котором реализуется "срыв", но увеличивает (при одинаковом \bar{M}_w) скорость сдвига $\dot{\gamma}^{xx}$, соответствующую "срыву"; в) помутнение поверхности выдавливаемого экструдата возникает при $\sigma_{12}^* = 0.2 \sigma_{12}^{xx}$, где σ_{12}^{xx} - напряжение "срыва"; г) напряжение σ_{12}^{xx} близко к максимальному значению мнимой составляющей комплексного модуля сдвига от частоты $\max G''(\omega)$ (в релаксационной области текучести и перехода к высокоэластической области); $\dot{\gamma}^{xx}$ от 2,88 до 3,3 раз ниже, чем ω при $\max G''(\omega)$.

Сложное напряженное состояние расплава при течении из накопителя в капилляр и растягивающие напряжения в капилляре (по оси, на участке, расположенном вблизи выхода) / II9, I20 /, изменения напряжений сдвига и скорости сдвига по сечению от максимальных у стенки до нуля вдоль оси цилиндрического капилляра затрудняют интерпретацию проявления различных этапов эластической турбулентности. Когда $\sigma_{12} > \sigma_{12}^*$ и на поверхности экструдата появляются периодические искажения, то внутренние слои служат демферами, замедляющими развитие эластической турбулентности. При больших перепадах давления нельзя пренебречь сжимаемостью расплава и его влиянием на

вязкость / 118, 121-125 /. Указанные особенности существенно осложняют явление эластической турбулентности, выделение влияния упругих свойств расплава на ее развитие.

Различия в кривых течения, получаемых по результатам опытов в капиллярных приборах и ротационных реометрах конус-плоскость, отмечались, например, в / 126 /, а в капиллярах разных диаметров - в / 72 /.

Исходя из позиций / 127 /, неустойчивость течения сопряжена только с двузначностью кривой течения, т.е. сверханомалией вязкости (по / 128 /).

Иной подход к проблеме устойчивости сдвигового течения развивается в / 129 /, где (исходя из модели, основанной на неравновесной термодинамике и предполагающей локально-равновесным состоянием текучего полимера вынужденно высокоэластическое) даются условия потери текучести как следствие перехода полимеров в высокоэластическое состояние. Предполагается, что время релаксации $\theta = \theta_0(\Gamma) \exp \beta W(I_1, I_2)$ (где θ_0 - начальное время релаксации; β ($0 \leq \beta \leq 1$) - параметр, характеризующий гибкость макромолекул, W - упругий потенциал; I_1, I_2 - главные инварианты тензора упругих деформаций) резко растет с ростом напряжения сдвига и, как следствие, при больших скоростях деформации осуществляется релаксационный переход жидкость-твердое тело. Используя для связи напряжений с обратимой составляющей деформации упругий потенциал кинетической теории высокоэластичности каучука, в / 125 / получено "грубое" условие релаксационного перехода или потери устойчивости: $\Gamma^* = 1,68$ для $\beta = 1$, где $\Gamma = \theta_0 \dot{\gamma}$.

На примере той же модели в / 130 / показано, что стационарные значения $b_{12}(\Gamma)$ описываются монотонно растущей функцией лишь при $\beta \rightarrow 0$. Если же $\beta > 0$, то стационарные значения Γ , начиная с

определенных, зависящих от β величин σ_{12} , убывают. Устойчивое течение возможно только в области возрастающих ветвей $\sigma_{12}(\Gamma)$. При отрицательных $d\Gamma/d\sigma_{12}$ в случае сохранения условия прилипания развиваются неограниченно возрастающие во времени обратимые деформации.

Выводы / I30 / используются для объяснения увеличения эффективной вязкости полиизобутилена П-20 с ростом $\dot{\gamma}$ при больших значениях последней / I31 /. Однако в / I31 / не учитывалось влияние давления (700 - 800 атм) на вязкость, что при капиллярной реометрии может привести к кажущемуся увеличению вязкости / I23 /. Следует отметить, что экспоненциальный рост времени релаксации, сопровождающий увеличение обратимой деформации, предопределяет полученные прогнозы потери устойчивости. Эксперименты, выполненные в условиях практически однородного поля скоростей сдвига (на ротационных реометрах), свидетельствуют о снижении времени релаксации с увеличением скорости сдвига и накопленной (обратимой) деформации (см., например / I32 /).

Определение критерия неустойчивости вязкоупругих жидкостей методами теории подобия выявило дополнительный критерий $Re_e = P_w / \sigma_{12} = 2 \dot{\gamma}_y$, названный эластическим критерием Рейнольдса / II6 /, равный числу Вайссенберга / 20 /. При вычислении этого критерия для случая течения в капилляре рекомендуется использовать среднюю скорость сдвига и постоянное, не зависящее от напряжения, значение модуля сдвига / II6 /, что приводит к значительному разбросу критических чисел Re_e для различных полимеров. Необходимо также учитывать, что длительность пребывания расплава в насадках капиллярных реометров и переходных процессов в предстационарной области сопоставимы / I26 /.

Локализация зарождения эластической турбулентности при продавливании через капилляр наблюдается: а) в пристенной области

внутри капилляра; б) у входа из накопителя в капилляр как следствие пульсации и срывов вторичных вихревых течений в "застойной зоне", либо как следствие ускорения потока во входной зоне из-за снижения эффективного сечения и разрыва струи растягивающими напряжениями.

Разным полимерам свойственны различные локализации зарождения эластической турбулентности. Впервые, по-видимому, это установлено в / 33, I33 /. Обзор многочисленных исследований по видам неустойчивости содержится в / I34 /. Зарождение эластической турбулентности внутри капилляра наблюдается у полимеров, не образующих развитых вторичных потоков в накопителе у входа в капилляр и проявляющих эффект срыва. К таким полимерам относятся, в частности, ПЭВЦ, полиамид 6,6, полиформальдегид / I35 /, монодисперсный полибутадиеп / II9 /. Указывается, что локализация зарождения неустойчивости может зависеть от ширины ММР полимера / II9 /. Отмеченная сложность проявлений эластической турбулентности при течении в капиллярах свидетельствовала о целесообразности начать изучение этого явления с течения в однородном поле скоростей и напряжений сдвига.

Простое сдвиговое течение при однородном поле скоростей и напряжений сдвига реализуется, например, в ротационном реометре с геометрией рабочего узла "конус-плоскость". В полимерных расплавах, при малых углах α между образующей конуса и плоскостью, вторичные течения, наблюдаемые в маловязких упругих жидкостях при относительно больших α в виде циркуляции от оси вращения к периферии рабочего узла, не возникают / I36, I37 /. Однако, если $\dot{\gamma}^* > \dot{\gamma}^*$, то материал выдавливается из рабочего зазора. Объективно выдавливание приводит к прогрессирующему снижению значения крутящего момента (на силу, направленную вдоль оси вращения, вызванную первой разностью нормальных напряжений, уменьшение эффективного се-

чения проявляется меньше, так как σ_{22} резко растет по радиусу в направлении к оси вращения). Отметим, что в предстационарной области после спада "перенапряжений" устанавливается постоянное во времени значение крутящего момента / II5 /. В условиях наложения двух эффектов — спада "перенапряжений" и выдавливания материала образца из зазора реометра — определение установившегося значения σ_{12} становится практически неосуществимой задачей.

Для некоторого увеличения пределов измерения по скоростям сдвига в / IO4 / рекомендуется производить замеры до наступления заметного выдавливания образца из зазора; использовать в области скоростей сдвига, при которых наблюдается выдавливание материала из зазора, для каждого измерения новый образец; измерение крутящего момента и давления в направлении оси вращения производить при достижении крутящим моментом наибольшей величины / 28 /. Поэтому необходимо изучить кинетику выдавливания образца из зазора рабочего узла реометра и влияние на нее предыстории деформирования.

Для раскрытия механизма эластической турбулентности при паузейлевом течении существенен упомянутый в п. I. I. I экспериментальный факт, что при выдавливании через насадок мономолекулярных полимеров начало эластической турбулентности отдалено от "срыва" и наблюдается при $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^*$, соответствующих когезионному разрыву материала при куэттовском течении / 30 /. Механизм, ответственный за проявление эластической турбулентности у полимолекулярных и наполненных полимерных расплавов, требует существенных уточнений.

I.6. Периодический сдвиг отверждающихся композиций.

Термореактивные полимеры в процессе отверждения переходят из вязко-текучего растворимого состояния в твердое и нерастворимое.

Кинетика этого процесса в основном исследовалась физико-химическими методами - дилатометрическими, инфракрасной спектроскопией, калориметрическим / I38, I39 /. Многочисленные исследования посвящены временной и температурной зависимостям механических характеристик отвержденных смол и композиций на их основе, т.е. конечного продукта. Механические характеристики в процессе отверждения изучались в значительно меньшей мере и они охватывали отдельные этапы - либо начальный период до гелеобразования, либо конечную область. Это объясняется экспериментальными трудностями, вызванными большими изменениями механических характеристик в процессе отверждения. Начальный период отверждения имеет существенное значение для правильного выбора рецептур, необходимых режимов переработки материалов, параметров перерабатывающего оборудования и определяет длительность пребывания материала в состоянии, допускающем переработку. Этап становления шитого материала в значительной мере предопределяет свойства отвержденного.

Обширную информацию о состоянии материала может дать механическая спектрометрия в течение всего процесса отверждения.

Отверждение эпоксидных смол в зависимости от применяемых отвердителей происходит по механизму поликонденсации или полимеризации. Современный уровень развития теории формирования сетчатого полимера позволяет количественно учесть влияние соотношения реагентов, распределения по типу функциональностей, неравную реакционную способность и ее изменение по ходу реакций, реакцию обрыва цепи развития сетки, в том числе циклизацию. Однако, как правило, выделить влияние каждого из этих факторов в чистом виде удается редко - действия всех факторов в реальных системах накладываются друг на друга. Учесть же совместное действие всех этих факторов путем построения соответствующей теории в настоящее время не представляется возможным. Физическое состояние системы чувствительно

к характеру химического процесса и, в свою очередь, может воздействовать на топологию образующейся сетки. При этом влияние последнего фактора может быть достаточно сильным и затушевывать действие других факторов, перечисленных выше. Для понимания кинетических особенностей отверждения исключительное значение имеют знания о релаксационных процессах в отверждающейся системе, но они на сегодняшний день практически отсутствуют / I40 /.

Скорость процесса образования сетчатого полимера на каждом этапе определяется соотношением констант собственно химического акта взаимодействия функциональных групп и различных релаксационных процессов (локальных или сегментальных). При образовании сетчатого полимера установлена микрогетерогенность процесса поликонденсации, проявлением которого является возрастание рассеяния света по ходу поликонденсации при отверждении эпоксидных смол аминными отвердителями. Процесс образования сетчатого полимера может проходить через стадию микрогеля, который возникает при малых глубинах превращения. Соединение частиц микрогеля в сетку микрогеля происходит на глубоких стадиях.

В / I41, I42 / развиваются методы определения динамического модуля упругости и тангенса угла потерь по изменению частоты собственных крутильных колебаний нити, пропитанной исследуемой отверждающейся композицией. Пропитанная нить, называемая также микропластиком / I43 /, является составным образцом и оценка ее жесткости как однородного материала является не вполне корректной, а результаты указанных работ выражают относительное изменение жесткости и позволяют судить об изменениях механических характеристик лишь качественно, так как не учитывают вклада граничных слоев. Была сделана попытка оценки частотной зависимости модуля отверждающейся полиэфирной смолы при $f = 0,025; 0,25$ и $2,5$ Гц при $T = 25^{\circ}\text{C}$ и сделан вывод, что частотная зависимость

$G^*(\omega)$ отсутствует / 144 /. Использование метода торсионного маятника и его частного вида – пропитанной полимером нити для исследования температурной зависимости упругих и диссипативных характеристик детально рассмотрено в обзоре 190 источников / 141 /, в котором возражения против применения метода пропитанной нити в / 145 / подтверждены на основании сопоставления результатов изохронных измерений G'' на торсионном маятнике и в реометре с коаксиальными цилиндрами. Поэтому метод пропитанной нити для количественной оценки составляющих комплексного модуля сдвига и, следовательно, $\operatorname{tg} \delta$ полимеров в текучем состоянии, применять нельзя. Указанный вывод распространяется также и на высокоэластическое состояние, переходу к которому соответствует область критического ветвления, область желатинизации. Эта область предопределяет конечные физические и механические характеристики отвержденной смолы / 146, 147 /. Метод пропитанной нити (при использовании стандартной нити) следует отнести к эмпирическим и весьма полезным для получения некоторой технологической информации. Неоспоримым преимуществом метода является возможность на одном приборе и образце исследовать материал в широком диапазоне изменения характеристик матрицы – практически до застеклованного состояния.

В области критического ветвления (точке гелеобразования) появляется нерастворимый продукт и вязкость стационарного течения резко возрастает – стремится к бесконечности, появляется равновесный модуль упругости, обусловленный образованием пространственной сетки / 148–150 /. Методика пропитанной нити может представлять интерес для изучения изменения во времени сопротивления кручению микропластика как элементарной составляющей армированного пластика. Установлено, что присутствие наполнителя изменяет скорость реакций, не влияя на порядок реакций / 151 /, если только входящие в матрицу компоненты химически не взаимодействуют с арматурой (что на-

блюдалось в органопластиках при использовании эпоксидной матрицы, содержащей некоторые отвердители /152/). Была поставлена цель изучить изменения релаксационных свойств реактопластов в процессе отверждения. На определенной стадии отверждения становится реальным и осуществимым нелинейное периодическое деформирование отверждающейся системы. Таким воздействием подвергается матрица, например, при прикатке в процессе намотки армированного пластика. Поэтому, наряду с изучением изменения линейных релаксационных свойств реактопластов в процессе отверждения, ставилась также задача выявить влияние конечных периодических воздействий на релаксационные характеристики во время такого воздействия, а также его влияние на кинетику последующего отверждения.

1.7. Вибротиксотропия свежих бетонов.

Вибрирование практически повсеместно используется в переработке бетонов /153-155/, реологические свойства которых предопределяются цементным тестом. Оно же предопределяет и основные прочностные и деформационные характеристики затвердевшего конгломерата - бетона. Физико-химические процессы в цементе после затворения его водой подробно излагаются в /156/. Тиксотропия цементного теста, обусловлена особыми свойствами тонких пленок воды между частицами /157/ и образующейся коагуляционной структурой. Полные кривые течения цементного теста можно получить, если водоцементное отношение (по массе) $\frac{B}{Ц} \geq 0,35$ /158-161/. Сдвиговая вязкость цементного теста и наполненного цементного теста исследовались также в /161-163/. Полученные результаты можно объяснить из позиций /164/, где рассматривается влияние наполнения твердыми частицами на среднюю скорость деформации в матрице.

Сопrotивление периодическому сдвигу цементного теста иссле-

довалось в /165/ и более полно в /166/ (см. п.10.1). Влияние амплитуды и частоты вибрирования вискозиметра на эффективную вязкость цементного теста и мелкозернистых бетонных смесей /158, 167–174/ свидетельствовали о существенном проявлении эффекта вібротиксотропії, однако не давало информации о динамических напряжениях и деформациях, вызывающих вібротиксотропію.

Предположения о роли резонанса частиц различной крупности на вібротиксотропію /17, 169, 175–182/ нуждались в прямой экспериментальной проверке. В /183/ предполагалось, что "оптимальная частота" с увеличением размера частиц увеличивается, как показано в /184, 185/, размеры частиц существенного значения на выбор частоты вибровоздействия не имеют (см. п.10.5).

В качестве инвариантного к частоте и амплитуде параметра интенсивности вибрации применяется /186–190/ величина $\mathcal{J} = A^2 \omega^3$, которой придается смысл "мощности вибрационного поля" /190/. Для учета диссипации энергии следует, как показано в /191/, рассматривать мощность диссипации (удельную) $W_A = (\omega P_0 A \sin \delta_A) / 2 = (m A^2 \omega^3 \sin \delta_A) / 2$, где δ_A – угол сдвига по фазе смещения относительно внешней силы; P_0 – амплитуда силы; A – амплитуда смещения.

Вибрирование бетонных смесей при большом водосодержании

приводит к расслоению бетона по высоте /192–194/ и, в таких случаях, поверхность формируемого изделия не пригружается. Обычно же, для получения нужной прочности бетона в верхних слоях, используется пригруз. Взгляды на роль пригруза и рекомендации по назначению его величины противоречивы: либо его задача ограничивается улучшением поверхности изделия /195, 196/, он рассматривается как фактор "силового воздействия" /197/, "эквивалент недостающего слоя бетона" /198/, средство повышения эффективности уплотнения жестких и малоподвижных смесей /199–

201/. Рекомендуются пригрузки от 200 г/см^2 до 400 г/см^2 /202, 203/; не выше 30 г/см^2 /167/; от 45 до 120 г/см^2 /204, 205/. Считается, что пригруз обеспечивает устойчивый режим движения вибростола на упругих прокладках /206/.

К задачам вибрирования ("объемного" и поверхностного) относится определение сопротивления бетона движению вибратора, т.е. определение "присоединенной массы" бетона M_n . В /207/ рекомендуется ее принимать равной 0,4 массы формируемого изделия m_g ; в /208/ - 0,2; в /209/ - 0,4; в /210/ - 1,0; в /211/ - от 0,2 до 0,35 m_g . Для поверхностного вибрирования присоединенную массу предлагается принимать равной 1/3 массы слоя бетона, лежащего на жестком основании /212/.

Обозначив упругость столба бетона K_g , а вязкое сопротивление R_g , общее сопротивление выразится /213/ $|Z_g| = \sqrt{[(K_g/\omega) - m_g \omega]^2 + R_g}$. Так как нельзя отделить выражения эквивалентной упругости и массы, входящие в квадратные скобки, то принято /214/ обозначать $m_g \omega - (K_g/\omega) = \omega M_n$, где присоединенная масса M_n зависит от соотношения коэффициентов эквивалентной упругости и эквивалентной массы. Такая трактовка использовалась в /215/.

Предлагалось также использовать резонансную частоту ω_0 системы вибрируемый бетон - вибровозбудитель. Для определения ω_0 использование предлагавшихся в /209, 216, 217/ постоянных коэффициентов при m_g для определения M_n без учета конкретных условий нельзя. Отсюда вытекает актуальность определения упругих и диссипативных характеристик вибрируемого бетона и выяснения возможности применять в расчетах ЛТВ.

Скорости распространения ультразвуковых волн в свежем бетоне в 3 - 4 раза выше скорости распространения в нем низкочастотных колебаний /218, 219/, которые при частотах 25 и 50 Гц

соответственно равны 22 и 35 м/с /219, 220/. Данные о затухании колебаний глубинных вибраторов в бетоне /168, 169, 188, 221-224/ из-за неоднородности распределения амплитуд смещения вдоль вибронаконечника /178/ использовать для других видов вибрирования практически нельзя; сведения о частотной зависимости коэффициента затухания противоречивы (по /176/ он увеличивался с ростом частоты, а по /223, 225/ - убывал). Неопределенность в подходе к назначению частоты колебаний вытекает и из работ /226, 227/.

Четкое представление о механизме вибротиксотропии бетона и распространения колебаний в нем - основа для дальнейшего развития рациональных методов виброформования конструкций разного назначения.

1.8. Выводы по главе I. Основные задачи, подлежащие решению.

Из обзора достижений реологии наполненных расплавов и растворов полимеров вытекают следующие основные задачи, решение которых необходимо для достижения цели, сформулированной во введении к настоящей работе.

- Исследовать эффект вибротиксотропии в наполненных и ненаполненных полимерных расплавах и дисперсных системах.
- Рассмотреть влияние установившегося сдвигового течения на проявления линейной вязкоупругости наполненных и ненаполненных полимерных систем и выявить их связь с наступлением эластической турбулентности. Определить структурные изменения в расплавах при переходе к эластической турбулентности.
- Исследовать влияние полимолекулярности и наполнения на нелинейную вязкоупругость, в том числе вибротиксотропию расплавов.
- Выявить проявления вибротиксотропии и возможность ее использования в отверждающихся полимерных системах.
- Проверить применимость эффекта вибротиксотропии для интенсификации процессов переработки.

Г л а в а 2.

ЛИНЕЙНАЯ ВЯЗКОУПРУГОСТЬ

Линейные вязкоупругие функции расплавов полимеров отражают исходную (неразрушенную) структуру и позволяют описать сопротивление при малых интенсивностях деформирования. Последнее имеет особое значение для перехода к описанию сопротивления расплавов и растворов полимеров в нелинейных режимах деформирования, которые преобладают в реальных ситуациях, встречающихся в процессах переработки.

Различные формы записи связи между напряжениями, деформациями и их производными по времени рассмотрены, например, в / 4-6, 27, 228 /. Ниже будут кратко изложены те из них, которые используются в дальнейшем (гл. 3 и 6) при рассмотрении нелинейных эффектов.

Разнообразием внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий объясняется широкий и непрерывный спектр времен релаксации полимеров. При исследовании влияния изменения температуры, периодического деформирования и т.п. представление исходных вязкоупругих свойств материала через спектры времен релаксации и запаздывания имеет определенные преимущества: изменение температуры приводит к линейному преобразованию спектра релаксации вдоль оси времени; при процессах, сопровождающихся разрушением структуры, используя некоторые гипотезы о влиянии разрушающих структуру факторов на спектр, удается удовлетворительно описать ряд эффектов при нелинейном деформировании. Многие молекулярные теории, описывающие деформационные свойства растворов и расплавов полимеров, приводят к понятию релаксационного спектра / 6, 87 /. Поэтому сопоставление результатов феноменологического и физическо-

го описаний облегчается, если вязкоупругие свойства выражать в терминах релаксационного спектра / 4 /, позволяющего упругие и вязкие характеристики материала представить одной функцией.

В последующих главах значительное место отводится рассмотрению результатов по сопротивлению периодическому сдвигу наполненных и ненаполненных полимеров и других дисперсных систем в зависимости от амплитуды и частоты деформирования. Естественно, что в пределе, при малых амплитудах деформирования должны выполняться соотношения ЛТВ. Кроме того, в экспериментальном аспекте опыты по периодическому деформированию для жидких полимерных систем имеют существенные преимущества перед другими динамическими методами при определении вязкоупругих свойств.

Из опытов в режимах ползучести под действием постоянного напряжения или релаксации напряжения после прекращения установившегося течения достоверно удается надежно выделить механические характеристики, соответствующие временам наблюдения не менее 1 с^{-1} /229/, что обусловлено отклонением реального процесса нагружения или деформирования от ступенчатого и неизбежностью влияния инерционных эффектов при малых временах. Кроме того, как в области малых, так и в области больших времен погрешность связана также с ошибками графического дифференцирования.

Для малых времен обычно используется периодический режим нагружения. Нами периодический режим использовался, начиная от частоты $f = 1,0 \cdot 10^{-3}$ гц до частоты $f = 400$ гц. Таким образом, длительность воздействия могла изменяться в $4 \cdot 10^5$ раза.

2.1. Определяющие уравнения ЛТВ.

Для диссипативных сред при формулировании связи напряжений и деформаций должно учитываться время. Естественно, что напряжения

и деформации задаются достаточно малыми, такими, чтобы отношения напряжения к обратимой части деформации и скорости деформации зависели лишь от длительности наблюдения, а не от величины напряжения или деформации. Эту связь можно выразить либо в дифференциальной, либо в интегральной форме.

2.1.1. Дифференциальная форма.

Простейшая модель, впервые предложенная Максвеллом в 1867 г. / 230 / при исследованиях по динамической теории газов приводит к зависимости

$$\underline{\underline{\sigma}} + \theta \frac{d\underline{\underline{\sigma}}}{dt} = \eta \underline{\underline{e}}, \quad (2.1)$$

где $\underline{\underline{\sigma}}$ и $\underline{\underline{e}}$ - девиаторные части тензора напряжений и скоростей деформации соответственно.

Развитием модели Максвелла является модель Джеффри / 231 /

$$\underline{\underline{\sigma}} + \theta \frac{d\underline{\underline{\sigma}}}{dt} = \eta \left(\underline{\underline{e}} + \theta_1 \frac{d\underline{\underline{e}}}{dt} \right), \quad (2.2)$$

где θ_1 - время ретардации.

В качестве приближения непрерывный спектр может быть заменен набором дискретных времен релаксации, что приводит к обобщению (2.1) и (2.2)

$$\underline{\underline{\sigma}} = \sum_n \underline{\underline{\sigma}}_n \quad (2.3)$$

$$\underline{\underline{\sigma}}_n + \theta_n \frac{d\underline{\underline{\sigma}}_n}{dt} = \eta_n \underline{\underline{e}}$$

$$\underline{\underline{\sigma}}_n + \theta_n \frac{d\underline{\underline{\sigma}}_n}{dt} = \eta_n \left(\underline{\underline{e}} + \theta_{1n} \frac{d\underline{\underline{e}}}{dt} \right) \quad (2.4)$$

Применяется также эквивалентная (2.3) операторная форма / 38 /:

$$\left(1 + \sum_{n=1}^N a_n \frac{d^n}{dt^n} \right) \underline{\underline{\sigma}} = \eta \left(1 + \sum_{n=1}^N b_n \frac{d^n}{dt^n} \right) \underline{\underline{e}} \quad (2.5)$$

которая используется в п.10.9 при анализе распространения продольных волн в линейной вязкоупругой среде при экспериментально определенных скорости распространения и коэффициента затухания колебаний.

2.1.2. Интегральная форма.

Соотношения интегрального типа вытекают естественным образом из постулата Больцмана / 38 /

$$\underline{\underline{\sigma}}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \underline{\underline{e}}(t') dt'. \quad (2.6)$$

Релаксационный модуль в (2.6) можно выразить при помощи дискретного

$$G(t) = \sum_n G_n e^{-t/\theta_n} \quad (2.7)$$

или непрерывного спектра времен релаксации

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) e^{-t/\theta} d \ln \theta \quad (2.8)$$

Те же зависимости можно выразить посредством функции памяти

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(t) &= -dG(t)/dt \\ \underline{\underline{\sigma}}(t) &= \int_{-\infty}^t \mathcal{M}(t-t') \underline{\underline{e}}(t') dt', \end{aligned} \quad (2.9)$$

где $\underline{\underline{e}}$ - тензор малых деформаций.

Функция памяти также представляется посредством дискретного

$$\mathcal{M}(t) = \sum_n \frac{G_n}{\theta_n} e^{-t/\theta_n} \quad (2.10)$$

или непрерывного спектра времен релаксации

$$\mathcal{M}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta)}{\theta} e^{-t/\theta} d \ln \theta. \quad (2.11)$$

В дальнейшем используется также частотный релаксационный спектр

$$N(s) = \theta H(\theta) \quad , \quad s = 1/\theta$$

$$G(t) = \int_0^{\infty} N(s) e^{-st} ds$$

2.2. Определение вязкоупругих параметров и функций по составляющим комплексного модуля сдвига.

Параметры, входящие в (2.3), (2.4), (2.8), (2.10), а также $H(\theta)$ прямым путем из опыта не определяются. Экспериментально осуществлялся периодический режим деформирования. По его результатам в определенном диапазоне частот при малых амплитудах напряжений и деформаций, когда их отношение не зависит от напряжения и деформации, определялась частотная зависимость комплексного модуля сдвига $G^*(\omega)$, из которой вычислялся либо дискретный, либо непрерывный спектр времен релаксации.

3.2.1. Параметры дискретного спектра времен релаксации.

Из (2.3) следует / 38 /:

$$G'_M(\omega) = \sum_n \frac{\eta_n \theta_n \omega^2}{1 + \theta_n^2 \omega^2} \quad , \quad G''_M(\omega) = \sum_n \frac{\eta_n \omega}{1 + \theta_n^2 \omega^2} \quad (2.12)$$

Из (2.6) и (2.7):

$$G'(\omega) = \sum_n \frac{G_n \theta_n^2 \omega^2}{1 + \theta_n^2 \omega^2} \quad , \quad G''(\omega) = \sum_n \frac{G_n \theta_n \omega}{1 + \theta_n^2 \omega^2} \quad (2.13)$$

Эта запись эквивалентна (2.12), так как $\eta_n = G_n \theta_n$

Определение параметров дискретных спектров G_n и θ_n по результатам измерения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в широком диапазоне ω представляет сложную и в общем случае неоднозначную задачу. Поэтому по ана-

логии с результатами молекулярных моделей субцепей была предложена /232, 233 / аппроксимация

$$G_n = \eta_0 / \sum_{n=1}^n \theta_n, \quad (2.14^a) \quad \theta_n = \theta / n^\alpha, \quad (2.14^b)$$

где α - эмпирический параметр; θ - наибольшее время релаксации.

В частности, для модели Рауза / 234 / $\theta_n = \theta / n^2$, а для модели Зимма / 235 / $\theta_n = \text{const} / n^{1.5}$, если $n \rightarrow \infty$

Из (2.13) с учетом (2.14) Спрингсом получено (см. / 38 /)

$$G'(\omega) = \frac{\eta_0 \theta}{\zeta(\alpha)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{2\alpha} + \omega^2 \theta^2}, \quad G''(\omega) = \eta_0 \omega \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^\alpha}{n^{2\alpha} + \omega^2 \theta^2}, \quad (2.15)$$

где $\zeta(\alpha)$ - дзета функция Римана.

В области низких частот (2.15) предсказывает $G''(\omega) \sim \omega$, а в области больших - $G''(\omega) \sim \omega^{1/\alpha}$. Обычно по (2.15) переход между низкочастотной и высокочастотной областями слишком резок.

Лучшие результаты дает / 236 / соотношение

$$\theta_n = 2^\alpha \theta / (n+1)^\alpha \quad (2.16)$$

и

$$G'(\omega) = \frac{2^\alpha \eta_0 \omega}{\zeta(\alpha) - 1} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n^{2\alpha} + (2^\alpha \theta \omega)^2}, \quad G''(\omega) = \frac{\eta_0 \omega}{\zeta(\alpha) - 1} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^\alpha}{n^{2\alpha} + (2^\alpha \theta \omega)^2}. \quad (2.17)$$

В / 237 / было предложено принимать

$$\theta_n = 3^\alpha \theta / (n+2)^\alpha \quad (2.18)$$

и, как показано в / 238 /,

$$G'(\omega) = \frac{3^\alpha \eta_0 \theta \omega^2}{\zeta(\alpha) - 1 - 2^{-\alpha}} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n^{2\alpha} + (3^\alpha \theta \omega)^2}, \quad G''(\omega) = \frac{3^\alpha \eta_0 \omega}{\zeta(\alpha) - 1 - 2^{-\alpha}} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{n^\alpha}{n^{2\alpha} + (3^\alpha \theta \omega)^2}. \quad (2.19)$$

В рассмотренных аппроксимациях $G_n = \eta_0 / \sum \theta_n = \text{const}$ (это следует из моделей субмолекул / 234, 235 / и сеточных теорий упругих жид-

костей / 239, 240 /).

Более гибкая аппроксимация дискретного спектра времен релаксации достигается, если согласно / 236, 240 / принять

$$G_n = \frac{\eta_0 (n+1)^{\alpha-\alpha'}}{2^\alpha [\zeta(\alpha')-1] \theta^n}, \quad (2.20)$$

где θ_n определен в (2.16). Из (2.20)

$$G'(\omega) = \frac{2^\alpha \eta_0 \theta \omega^2}{\zeta(\alpha')-1} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^{\alpha-\alpha'}}{n^{2\alpha} + (2^\alpha \theta \omega)^2}; \quad (2.21)$$

$$G''(\omega) = \frac{\eta_0 \omega}{\zeta(\alpha')-1} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^{2\alpha-\alpha'}}{n^{2\alpha} + (2^\alpha \theta \omega)^2}.$$

Параметр α' устанавливается из нелинейного эксперимента, т.е. из описания $\eta(\dot{\gamma}^v)$ и $P_w(\dot{\gamma}^v)$. Таким образом, определение дискретных спектров в (2.7) и (2.10) по $G^*(\omega)$ сводится к аппроксимации определенных из опыта $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, используя рассмотренные соотношения для G_n и θ_n . Параметры η_0 , θ и α , входящие в эти соотношения, находятся оптимизацией по выбранному критерию. Начальная вязкость η_0 обычно определяется непосредственно из опыта. θ и α определялись минимизацией

$$S_{min} = \sum_i [(G'_{i аппр} - G'_{i эксп}) / G'_{i эксп}]^2 + \sum_i [(G''_{i аппр} - G''_{i эксп}) / G''_{i эксп}]^2.$$

Процедура минимизации изложена в / 238 /.

2.2.2. Непрерывный спектр времен релаксации.

Из (2.6) и (2.8) или (2.9) и (2.11) следует, что

$$G^*(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 \theta^2}{1 + \omega^2 \theta^2} H(\theta) d \ln \theta + \quad (2.22)$$

$$+ i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \theta}{1 + \omega^2 \theta^2} H(\theta) d \ln \theta = \int_0^{\infty} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \delta^2} N(\delta) d\delta + i \int_0^{\infty} \frac{\omega \delta}{\omega^2 + \delta^2} N(\delta) d\delta.$$

Для определения $H(\theta)$ необходимо обращение (2.22). Если "динамические функции" $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ определены в аналитической форме, то $H(\theta)$ можно вычислить из этих функций / 241, 242 /:

$$\begin{aligned} H(1/\omega) &= \pm \frac{1}{\pi} \Im G^*(\omega e^{\pm i\pi}) ; \\ H(1/\omega) &= \frac{2}{\pi} \Im G'(\omega e^{\pm i\pi/2}) ; \\ H(1/\omega) &= \pm \frac{2}{\pi} \Re G''(\omega e^{\pm i\pi/2}) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Измерения динамических вязкоупругих функций проводятся в ограниченном диапазоне частот и обычно аналитическими выражениями не аппроксимируются. Если же они и описываются аналитически, то определение вязкоупругих функций из спектра вблизи границ интервала измерений требует использования функций спектра за пределами интервала, что сопряжено с ошибками. Поэтому прибегают к приближенным методам определения $H(\theta)$ по данным опыта, которые сводятся к двум подходам. Первый - в которых ищется $H(\theta)$ в $\theta = 1/\omega$ из составляющих $G^*(\omega)$ вблизи точки $\omega = 1/\theta$, что требует нахождения производных составляющих $G^*(\omega)$, причем точность приближения зависит от порядка производной. Так как исходные данные имеют конечную точность, то производные высших порядков теряют свой физический смысл. Второй подход основан на итеративном методе / 238, 243/, который исходит из того, что функция $H(\theta)$ имеет широкий диапазон значений в широком диапазоне аргумента, является гладкой функцией аргумента и не может быть отрицательной. В качестве первого приближения для релаксационных областей текучести и перехода в высокоэластическое состояние используется $H_0(\theta) \Big|_{\theta=1/\omega} = \frac{2\eta_0}{\pi} \cdot \frac{\sin(\pi b/2) a \omega^{b-1}}{1 + 2a\omega^b \cos(\pi b/2) + a^2 \omega^{2b}}$, где η_0 , a и b находятся из аппроксимации $G''(\omega) = \eta_0 \omega / (1 + a\omega^b)$. На каждом шаге итерации вводится поправка на $H(\theta)$ между невязкой найденных и исходных данных по $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. Перед каждым последующим шагом спектр сглажи-

вается при помощи полинома Чебышева $\lg H(\lg \theta) = a_0 + a_1 \lg \theta + \dots + a_n (\lg \theta)^n$, максимальная степень которого выбирается по критерию Фишера. Итеративный процесс продолжается до достижения заданных границ отклонения расчетных динамических функций от экспериментально определенных. Обычно это отклонение задается в пределах точности эксперимента ($\pm 5\%$), что достигается за 10 - 15 шагов итераций.

2.2.2.1. Начальные параметры.

Спектр времен релаксации предопределяет начальные вязкоупругие параметры, характеризующие вязкость и высокоэластичность полимерной жидкости в режиме установившегося сдвигового течения при малых $\dot{\gamma}$. Это коэффициенты / 6 /: мгновенный модуль сдвига - нулевой момент спектра

$$G_0 = \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) d \ln \theta = \int_0^{\infty} N(s) ds, \quad (2.24)$$

начальный коэффициент вязкости (наибольшая ньютоновская вязкость) - первый момент спектра

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G''/\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \theta H(\theta) d \ln \theta = \int_0^{\infty} N(s) s^{-1} ds, \quad (2.25)$$

начальный коэффициент нормальных напряжений - второй момент спектра

$$\alpha_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G'/\omega^2) = \int_{-\infty}^{\infty} \theta^2 H(\theta) d \ln \theta = \int_0^{\infty} N(s) s^{-2} ds. \quad (2.26)$$

Используется также псевдоравновесная податливость при сдвиге и обратная ей величина - псевдоравновесный модуль высокоэластичности

$$\mathcal{J}_{e0} = \alpha_0 / \eta_0^2 = \int_0^{\infty} \theta H(\theta) d \theta / \left[\int_0^{\infty} H(\theta) d \theta \right]^2 = 1/G_{e0}, \quad (2.27)$$

а также наибольшее время релаксации

$$\theta = \alpha_0 / \eta_0 \quad (2.28)$$

В нулевой момент спектра (2.24) все времена релаксации вносят одинаковый вклад и для его определения необходимо знать спектр до области стеклования включительно. Спектры, определяемые в настоящей работе, охватывают область текучести и переход в высокоэластическую область. Поэтому в данной работе мы ограничивались определением начальных параметров по (2.25) до (2.28), для которых вкладом малых времен релаксации можно пренебречь.

2.3. Методы измерения динамических функций / 244 /.

Большинство измерений проводились на реогониометре Вайссенберга $R-18$, позволяющем проводить измерения в режиме вынужденных колебаний, а также в режиме стационарного течения с заданной скоростью сдвига $\dot{\gamma}$, что позволяет определить материальные функции на том же образце в практически идентичных условиях.

Использовались рабочие узлы конус-плоскость и плоскость-плоскость. При работе с наполненными системами обращалось внимание на то, чтобы усечение вершины конуса рабочего узла существенно, более чем на десятичный порядок, превышало размер частиц наполнителя. Об отсутствии скольжения образца по поверхности рабочего узла свидетельствовали одинаковые значения динамических функций при различных размерах рабочего узла. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

При частотах выше 40 - 50 Гц измерения проводились на амплитудно-частотном реометре / 245 /. Описание реометра приводится в приложении I (II - I). Методика расчета динамических функций (составляющих комплексного сдвига) и учет влияния волновых эффектов приведены в приложении 2 (II - 2).

2.4. Объекты исследования. Результаты опытов.

В качестве объектов исследования наряду с гаммой полимеров (полиэтиленов) и их наполненных композиций (серии А, Б, В), используемых для экструзии труб, литых под давлением (см. п. 2.4.2) изучалась также модельная композиция - 8% раствор полиизобутилена П200 в петане. Средневязкостная молекулярная масса П200 определялась по зависимости Куна-Марка-Хувинка / 246 /: $[\eta] = K_{\eta} M_{\eta}^{\alpha}$. Для полиизобутилена в циклогексане при $T = 30^{\circ}\text{C}$ значения $K_{\eta} = 2,88 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,69$ и $M_{\eta} = 2,66 \cdot 10^6$. Наполнитель - химически осажденный мел.

2.4.1. Модельные композиции / 247-250 /.

Цель исследования модельных композиций - на хорошо изученной в литературе типичной вязкоупругой матрице и простейшем наполнителе выявить влияние концентрации последнего на реологические функции, в частности, на линейные динамические, с целью установить качественные изменения, зависящие от объемной концентрации наполнителя C . В литературе отмечаются различия в сопротивлении течению между матрицей и наполненными композициями (см., например / 251/), но не приводятся критерии по C , когда эти различия реализуются. Кроме того, из-за выдавливания расплавов полимеров из рабочего зазора реометра плоскость-конус (см. гл. 7) на расплавах, в отличие от раствора ПИБ, не удавалось реализовать опыт по наложению периодического сдвига на стационарный (гл. 6) в широком диапазоне $\dot{\gamma}$.

Наполнитель - химически осажденный мел, согласно / 252 /, не должен практически изменять термодинамическое состояние матрицы. Частицы наполнителя близки к сферическим и имеют гладкую поверхность. Дифференциальные и интегральные кривые распределения частиц

по диаметру, определенные в воде со стабилизатором (дефлокулян- том) TSPP на приборе *Sedigraph 5000* фирмы *Micrometries Instrument Corp.*, приведены на рис.2.1. Там же указаны средние разме- ры: $\bar{z}_p = \bar{J}_1$ - среднеарифметический радиус; $\bar{z}_s = \sqrt{\bar{J}_2}$ - средний поверхностный радиус; $\bar{z}_v = \sqrt[3]{\bar{J}_3}$ - средний объемный радиус; $\bar{z}_{sv} = \bar{J}_3 / \bar{J}_2$ - средний объемно-поверхностный радиус, где $\bar{J}_n = \int_0^\infty W(z) z^n dz$ ($n = 1, 2, 3$) - моменты дифференциального распределения. Удельная седиментационная поверхность $S_{сег} = 3 \bar{J}_3 / \rho \bar{J}_2$, где ρ - плотность наполнителя.

Перед смешением с матрицей наполнитель высушивался. После "ста- рения" (72 часа) для завершения адсорбционных процессов компози- ция перемешивалась вторично. В поляризационном микроскопе МИН-8 была установлена удовлетворительная однородность распределения час- тич в матрице. Составы модельных композиций приведены в табл.2.1

Таблица 2.1

Композиция	Содержание наполнителя	
	объемная доля, %	масса наполнителя на 100 массовых частей матрицы
П0	-	-
П1	5	17,93
П2	10	35,95
П3	15	57,10

Опыты проводились при $T = 30, 40, 50$ и 60°C .

2.4.1.1. Динамические вязкоупругие функции. Спектры времен релаксации.

Динамические функции однородных полимерных материалов при раз-

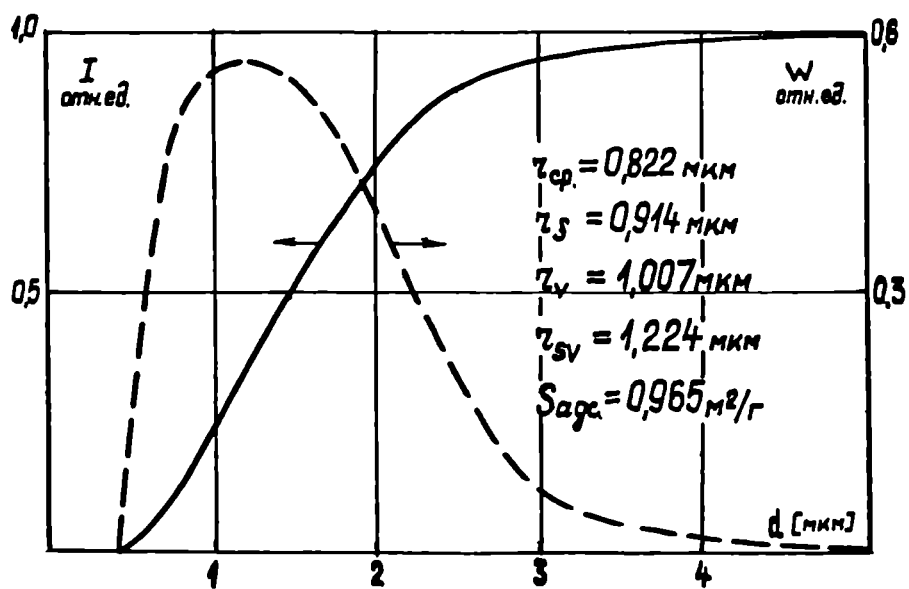


Рис.2.1. Интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц наполнителя по размерам.

личных температурах приводятся сдвигом на $\lg a_T$ вдоль оси логарифма частот. Принцип температурной суперпозиции, подробно рассмотренный в / 5 /, позволяет существенно расширить временной диапазон определения вязкоупругих свойств. Этот принцип использовался при обосновании "обобщенного релаксационного спектра" растворов и расплавов полимеров, в том числе наполненных / 135 /. Функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, приведенные к $T = 60^\circ\text{C}$, показаны на рис.2.2. Теплоты активации $\Delta H_a = R d \ln a_T / d(1/T^\circ\text{K})$ вязкоупругих времен релаксации равны 5,08 ккал/моль для П0, П1, П2 и 5,31 ккал/моль для П3.

Наполнение приводит к увеличению как действительной, так и мнимой составляющих комплексного модуля сдвига (рис.2.2), причем для композиций П1 и П2 при всех ω имеют место отношения

$$G'_K / G'_M = G''_K / G''_M = \beta(c), \quad (2.29)$$

где индекс K относится к композиту, M - к матрице П0.

У композита П3 в области низких частот $G'_K / G'_M > G''_K / G''_M$, а с увеличением ω неравенство стремится к равенству, которое практически реализуется при $\omega > 8 \text{ c}^{-1}$.

Приведенные к динамическим функциям матрицы значения G'_{np} и G''_{np} показаны на рис.2.3, где приведение осуществлялось вертикальным сдвигом на $\lg \beta(c)$. Значения $\beta(c)$ указаны на рис.2.3. Выполнение (2.29) свидетельствует о гидродинамическом влиянии наполнителя на вязкоупругость / 253, 254 / в композитах П1 и П2. Не-выполнение (2.29) для П3 позволяет предполагать, что в области $10\% < C < 15\%$ возникает вторичная структура наполнителя и, следовательно, имеется наполнение C_K , разграничивающее области наполненных и высоконаполненных полимеров.

Функции $H(\theta)$, вычисленные по программе, кратко изложенной в п.2.2.2, отображены на рис.2.4. Спектры матрицы П0 и композитов

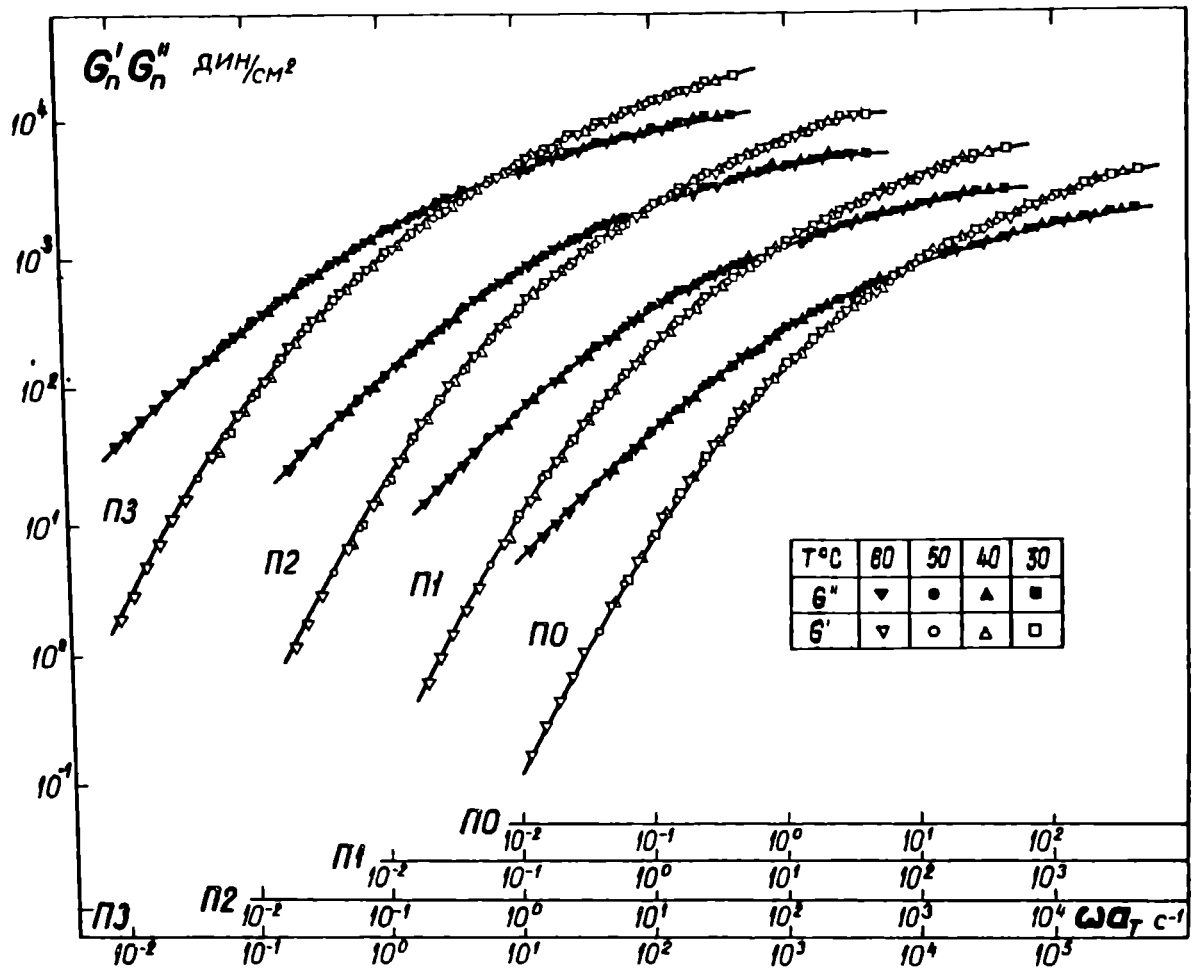


Рис.2.2. Частотные зависимости составляющих комплексного модуля сдвига. Температура приведения $T_{пр} = 60^\circ\text{C}$.

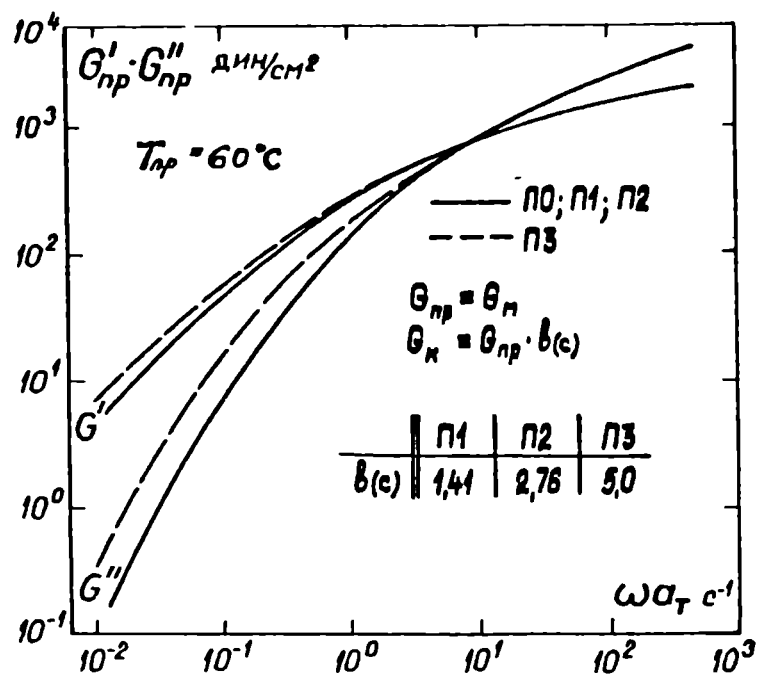


Рис.2.3. Приведенные частотные зависимости составляющих комплексного модуля сдвига.

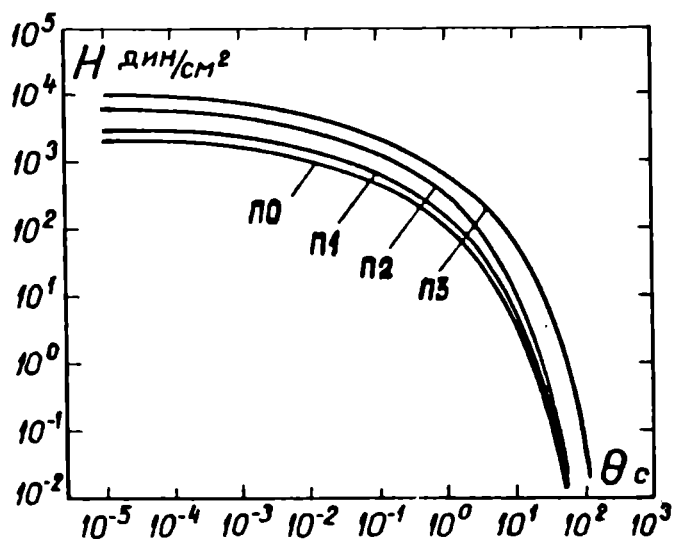


Рис.2.4. Спектры времен релаксации матрицы и композитов.
 $T_{пр} = 60^\circ\text{C}$.

П1 и П2 совмещаются сдвигом вдоль оси $\lg H$ на $\lg v(c)$. Спектр П3 ($C > C_k$) кроме упомянутого сдвига содержит дополнительный вклад в области больших значений θ , т.е. спектр расширен в область больших времен релаксации.

В / 255 / предполагалось, что при $C > C_n$ изменяется форма спектра $\lg H(\lg \theta)$. При $C_k < C < C_n$ (композит П3) влияние наполнителя на спектр времен релаксации можно условно разделить на две области: в области малых θ влияние носит гидродинамический характер (для П3 эта область $\theta < 0,5$ сек) и соблюдается условие $H_k(\theta)/H_n(\theta) = v(c)$; в области больших θ значения $H(\theta)$ возрастают и спектр расширяется. Установленный нами факт, что теплота активации $\Delta H_{ак} > \Delta H_{ан}$ при $C > C_k$, соответствует гипотезе /256/ о связи изменения формы временной зависимости $\lg G(\lg t)$ с увеличением $\Delta H_{ак}$.

Изложенные выше, а также излагаемые далее результаты о влиянии наполнения на $H(\theta)$ относятся к областям "течения" и перехода в высокоэластическое состояние и не могут быть формально перенесены на другие области физического состояния композитов.

2.4.1.2. Влияние наполнения на начальные параметры и их концентрационная зависимость. Граничные слои и их толщина.

Начальные параметры, определенные из $H(\theta)$ численным интегрированием по Симпсону для П0, П1, П2 и П3, сведены в таблицу 2.2.

Функции $\eta_0(c)$ и $\mathcal{E}_0(c)$ являются монотонно возрастающими, а $G_{e0}(t)$ (рис.2.5) имеет перегиб, как это наблюдается для модуля упругости двухфазных смесей / 257 / и, возможно, проходит через максимум при $10\% < C < 15\%$ (пунктир). Если $C < C_k$, то отно-

шения $\eta_{ок}/\eta_{ом} = \alpha_{ок}/\alpha_{ом} = G_{лок}/G_{лом}$; если $c > c_k$, то $G_{лок}/G_{лом} < \eta_{ок}/\eta_{ом} < \alpha_{ок}/\alpha_{ом}$, что может представить дополнительную информацию о вторичной структуре, обусловленной взаимодействием граничных слоев наполнителя.

Таблица 2.2

Начальные параметры для наполненных мелом композиций
раствора ПИБ

Ком- пози- ция	С, %	$\frac{\eta_0, П}{\eta_{ок}/\eta_{ом}}$	$\frac{\alpha_0, П \cdot c}{\alpha_{ок}/\alpha_{ом}}$	$\mathcal{J}_{\epsilon_0},$ дин ⁻¹ ·см ²	$G_{\epsilon_0},$ дин·см ⁻²	$\frac{\theta_0, c}{\theta_{ок}/\theta_{ом}}$
П0	0	467/1	1070/1,0	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^2/1,0$	2,30/1,0
П1	5	661/1,42	1520/1,42	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^2/1,42$	2,30/1,0
П2	10	1290/2,76	2960/2,76	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$5,62 \cdot 10^2/2,76$	2,30/1,0
П3	15	3700/7,92	9900/18,6	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$6,87 \cdot 10^2/3,36$	5,39/2,34

Для вязкости ньютоновских жидкостей в зависимости от концентрации сферических частиц, когда гидродинамическим взаимодействием пренебречь нельзя, предложено много зависимостей / 10, 258, 259 /, из которых ниже приводятся три, представляющие теоретический (2.30), полуэмпирический (2.31) и эмпирический (2.32) подходы.

$$\text{По / 260 / } \quad \eta(c) = \eta_{ок}/\eta_{ом} = 1 + 2,5c + 9,5c^2 + 59,96c^3 \quad (2.30)$$

$$\text{По / 261 / } \quad \eta(c) = \eta_{ок}/\eta_{ом} = \exp[2,5c/(1-g \cdot c)], \quad (2.31)$$

где g - коэффициент, учитывающий плотность упаковки частиц и их полидисперсность.

$$\text{По / 262 / } \quad \eta(c) = \eta_{ок}/\eta_{ом} = 1 + 2,5c + 10,05c^2 + 0,00273 \exp(16,6c). \quad (2.32)$$

В (2.30) - (2.32), как и в других, не учитываются геометрические размеры частиц, т.е. предполагается, что размеры твердых включений несоизмеримы с молекулами дисперсионной среды. Наблюдаемая зависимость $\eta_{ок} / \eta_{ом}$ от размеров частиц объясняется граничным слоем дисперсионной среды / II, 263 /.

Значения $\delta(c)$ по (2.30) - (2.32) приводятся на рис.2.6. Как видно, эти значения существенно ниже наблюдаемых в опыте. Граничные слои увеличивают концентрацию по сравнению с номинальной. Это позволяет, исходя из экспериментальных значений $\delta(c)$, определить $C_3 = aC$, что и было реализовано в предположении, что в исследованном диапазоне C значение a не зависит от C . Минимизируя максимальное относительное отклонение расчетных и найденных значений $\delta(c)$, было найдено, что определяющий C_3 коэффициент равен

по (2.30)	$a = 2,24$	максимальное отклонение от эксперимента	2,2%
по (2.31)	$a = 2,51$ $q = 1,21$	- " -	6,6%
по (2.32)	$a = 2,58$	- " -	4,4%

Таким образом, граничные слои приводят к повышению эффективного наполнения в сопоставлении с номинальным (в зависимости от использованной формулы) в 2,24 - 2,58 раз. Например, для ПЗ эффективное наполнение $C_3 = 2,58 \cdot 15,0\% = 38,7\%$ и оно определено по совмещению $G'_k(\omega)$ и $G''_k(\omega)$ с $G'_m(\omega)$ и $G''_m(\omega)$ при $\omega > 8 \text{ с}^{-1}$ (см. рис.2.3).

При $C > C_k$ отношение $\eta_{ок} / \eta_{ом} = 7,92 > \delta(c) = 5,0$.

Эффективная толщина граничных слоев определяется / 264, 265 / из $a = C_3 / c$. Для монодисперсного наполнителя:

$$\delta_n = \lambda \sqrt[3]{a} - 1, \quad (2.33)$$

где λ - радиус частиц.

Для полидисперсного наполнителя / 266 /:

$$\delta_n = 3 (\sqrt[3]{a} - 1) / \rho_n S_{сег} \quad (2.34)$$

Если $\delta_{nc}/z \ll 1$ по (2.34), то / 267 / $\delta_n \approx (a-1)/\rho_n S_{сег}$.

Более универсальным представляется подход, развитый в / 238 /, исходящий из малой зависимости δ_n от z . При таком предположении (справедливом при достаточно узком распределении частиц по их диаметру) дифференциальное распределение с учетом граничных слоев не изменяется, т.е.

$$W_3(z) \Big|_{z_3 = z + \delta_n} = W(z) \quad (2.35)$$

$$a = \int_0^{\infty} z_3^3 W_3(z_3) dz_3 / \int_0^{\infty} z^3 W(z) dz \quad (2.36)$$

$a \approx 2,44$; $W(z)$ приведено на рис.2.1.

Численное решение (2.36) при условии (2.35), учитывая, что $z_3 = z + \delta_n$, приводит к $\delta_n = 0,402$ мкм. По (2.33) и (2.34) рассчитанные значения δ_n и их относительные отклонения Δ от рассчитанных по (2.36) приводятся в таблице 2.3.

Таблица 2.3

	По уравнению (2.33) исходя из				По уравнению (2.34) исходя из $S_{сег}$
	z_{cp}	z_s	z_v	z_{sv}	
δ_n , мкм	0,29	0,32	0,35	0,42	0,42
Δ , %	29,2	21,3	13,3	5,4	5,4

Расчет, исходя из z_{cp} , z_s и z_v , приводит к заниженным значениям δ_n по сопоставлению с расчетом по (2.36) и несколько завышенным, если исходить из z_{sv} и $S_{сег}$. С увеличением полидисперсности напол-

нителя отклонения увеличатся. Можно рекомендовать в таком случае вычислять $\delta_n = [\delta_{n(2v)} + \delta_{n(1v)}] / 2$

Таким образом, линейная вязкоупругость наполненных полимеров позволяет получить информацию, необходимую для расчета сопротивления композиции нагружению и деформированию при малых нагрузках или скоростях деформации, определить толщину граничных слоев, определяющую активность наполнителя по отношению к матрице, определять наполнение C_k , разграничивающее наполненные системы от высоконаполненных, а знание теплоты активации вязкоупругих времен релаксации — прогнозировать влияние температуры в соответствующих ситуациях.

2.4.1.3. Параметры дискретного релаксационного спектра модельных композиций.

Для всех исследованных модельных композиций определялись параметры, входящие в соотношение (2.14a) при распределении времен релаксации по (2.14δ), (2.16), (2.18), а также в соотношения (2.16 и (2.20). Значения параметров сведены в таблицу 2.4, а результаты рассчитанных с использованием этих параметров функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ и сопоставление с экспериментально определенными приводятся на рис.2.7.

Функции $\lg G'(\lg \omega)$ и $\lg G''(\lg \omega)$ композитов при $C < C_k$, т.е. П1 и П2, отличаются от этих функций у матрицы только вертикальным сдвигом, что сказывается только на параметре τ_0 , входящем в упомянутые соотношения (табл.2.2), а параметры θ и α в таком случае остаются неизменными. Поэтому θ и α не меняют своих значений, если $C < C_k$.

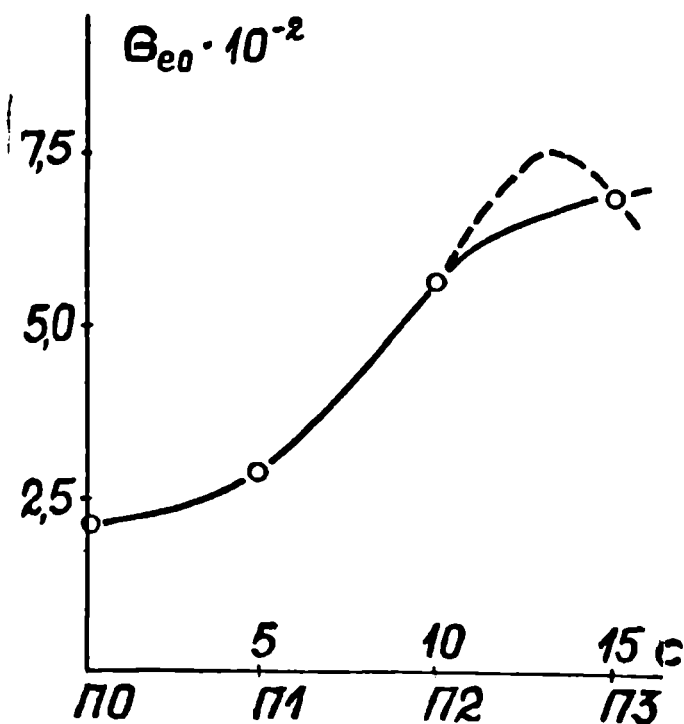


Рис.2.5. Начальный модуль G_{e0} в зависимости от наполнения.

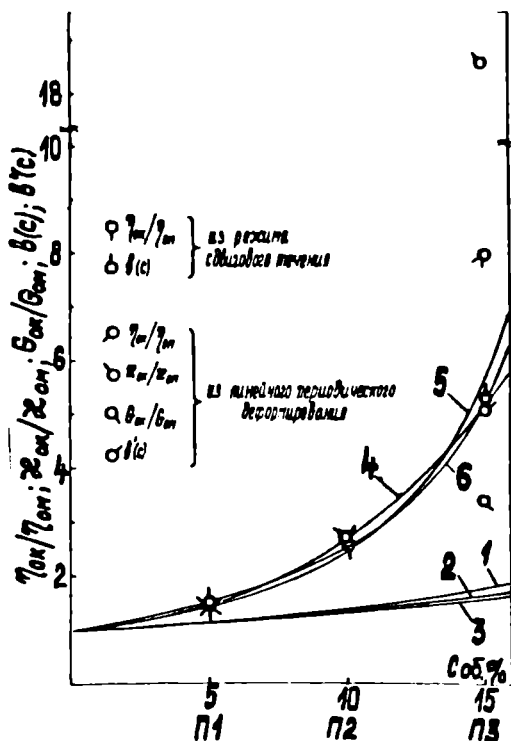


Рис.2.6. Влияние наполнения на начальные параметры, определяемые при $\omega \rightarrow 0$. 1, 2, 3 - по (2.30), (2.31) и (2.32) при $\alpha = 1$, $\beta = 1$; 4, 5, 6 - то же при $\alpha = 2,237$; $\alpha = 2,505$ и $\beta = 1,21$ и $\alpha = 2,583$ соответственно. Точки - эксперимент.

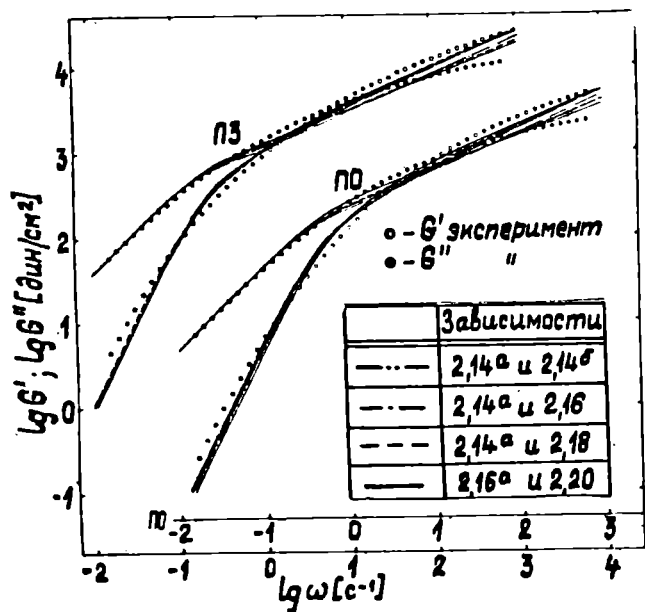


Рис.2.7. Аппроксимация моделями линейной вязкоупругости частотной зависимости составляющих комплексного модуля сдвига матрицы и композитов.

Таблица 2.4

№ п/п	Аппроксимация по соотношениям	Мате- риал	Параметры		Среднеквадра- тические отклоне- ния от экспери- мента, %	
			α	θ, c		
					по G'	по G''
1.	(2.14) и (2.14)	П0, П1 и П2	2,25	1,76	25,1	22,1
		П3	2,32	3,53	24,2	21,7
2.	(2.14) и (2.16)	П0, П1 и П2	2,43	2,28	21,7	16,3
		П3	2,46	4,73	20,3	17,8
3.	(2.14) и (2.18)	П0, П1 и П2	2,49	2,48	20,6	16,1
		П3	2,50	5,24	89,2	16,8
4.	(2.16) и (2.20)	П0	$\frac{1,67}{2,06}$	1,89	24,2	12,2
		П1	$\frac{1,65}{2,04}$	1,89	24,1	12,8
		П2	$\frac{1,65}{2,03}$	1,91	23,8	13,5
		П3	$\frac{1,68}{2,03}$	4,67	20,5	16,9

Примечание. В знаменателе приведены значения α' , полученные из аппроксимации $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$ (см. / 228 /).

2.4.2. Композиции на основе полиэтиленов низкой плотности / 268-271 /.

Особый прикладной интерес представляют композиты на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и дисперсного наполнителя / 272, 273 /, которые могут по важнейшим эксплуатационным свойст-

вам заменить полиэтилен высокой плотности (ПЭВП). Такая замена актуальна в связи с ощущаемым дефицитом ПЭВП .

Исследовались композиты на основе ПЭНП: П2070 - 6,2; П2070 - 7,8; П2020Т - 1,5 (цифры после тире - показатель текучести расплава в г/10 мин). Кроме того, использовался П2070 - 7,8, модифицированный карбоксильными группами по / 274 /.

В основном в качестве наполнителя использовался метасиликат кальция МСК - $CaSiO_3$ / 275, 276 /, частицы которого имеют открытую пористость, доступную для макромолекул расплава. Средний диаметр частиц - 20 мкм, удельная поверхность $S = 113 \text{ м}^2/\text{г}$. Кроме того, в ПЭНП вводился $CaCO_3$ (мел).

Исследованные составы, их начальная η_0 и относительная $\eta_{ок}/\eta_{ом}$ вязкости приводятся в таблице 2.5.

Результаты опытов по линейному периодическому сдвигу перечисленных в табл.2.5 материалов приводятся на рис.2.8. Функции $a_T(T)$ отображены на рис.2.9. Спектры времен релаксации и частотные релаксационные спектры, вычисленные по данным рис.2.8, показаны на рис.2.10а и 2.10б.

Отмечается увеличение $da_T/d(1/T)$ или, что то же, ΔHa с наполнением (табл.2.5).

Функция $a_T(T)$ одинакова для $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. В некоторых работах приводятся различные значения $a_T(T)$ для действительной и мнимой составляющих модуля, что связано, по-видимому, как и в / 279 /, с окислением материала, приводящего при повышенных температурах к росту G' . Наполнение существенно повышает значения G' и G'' во всем исследованном диапазоне частот, причем преимущественно в области низких частот. Спектр времен релаксации расширяется в области больших θ и, как видно на материале ВЗ, образуется вторичное плато, характеризуемое существенно более высокими временами релаксации, чем плато высокоэластичности. Высокая вяз-

Таблица 2,5

Исследованные составы; температуры проведения опытов, наибольшие ньютоновские вязкости (η_0) и кажущаяся энергия активации вязкоупругих времен релаксации ΔH_a ккал/моль матриц и композиций.

Обоз- на- че- ния	Материал			Характеристика материала				способн опреде- ления
	марка ПЭНП-ПТР г/10 мин	на- пол- ни- тель	объем- ное содер- жание напол- нителя %	η_0, Π при 150°C	$\Delta H_a,$ ккал/ моль	темпе- ратура опыта T°C	$\frac{\eta_{0k}}{\eta_{0m}}$	
I	2	3	4	5	6	7	8	9
A1	П2020Т-1,5	-	0	$2,95 \cdot 10^6$	8,02	140,170	-	По экстра- поляции
A2	То же	МСК	25	$7,57 \cdot 10^7$	14,20	120,150	25,62	Из спектра времен ре- лаксации
Б1	П2070-7,8	-	0	$7,95 \cdot 10^4$	11,10	120,135	-	Из прямых измерений
Б2	То же	МСК	10	$2,34 \cdot 10^5$	12,60	то же	2,94	То же
Б3	" "	МСК	15	$4,07 \cdot 10^5$	14,10	" "	5,10	" "
Б4	" "	МСК	20	$2,04 \cdot 10^6$	15,60	" "	26,90	По экстра- поляции
Б5	" "	МСК	25	$7,58 \cdot 10^6$	17,10	" "	95,40	Из спектра времен ре- лаксации
Б6	П2070-7,8+ модифика- тор (6% от массы МСК)	МСК	25	$3,55 \cdot 10^7$	21,50	" "	446,00	То же
В1	П2070-6,2	-	0	$2,09 \cdot 10^5$	11,25	120,130 150,170	-	Из прямых измерений
В2	То же	Мел	30	$1,29 \cdot 10^6$	12,08	130,150 170	6,17	По универ- сальной темпера- турно-инва- риантной

1	2	3	4	5	6	7	8	9
В3	П2070-6,2	МСК	20	$6,3 \cdot 10^6$	-	130,150 170	30,14	кривой тече- ния / 278 /
В4	То же	МСК	30	$1,3 \cdot 10^8$	15,90	то же	622,00	

Примечания. ПТР - показатель текучести расплава.

Экстраполяция вязкости к $\delta_{12} = 0$ производилась по / 277 /. Для материалов В1, В2, В4 определены из совмещения кривых течения / 268 / при различных температурах, остальных материалов - по температурной зависимости функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

Измерения при $T \geq 150^\circ\text{C}$ производились в атмосфере азота

кость матрицы маскирует это плато, определяемое взаимодействием частиц наполнителя через матрицу. На четкость проявления вторичного плато влияет и полидисперсность наполнителя. Наполнение повышает $\text{тах } N(\omega)$ смещает его в область низких частот.

Начальные параметры, определенные по (2.25), (2.26) и (2.27), приводятся в таблице 2.6.

Для композитов серии Б (В1-В5) зависимость $\eta_{ок}/\eta_{ом}$ от c удовлетворительно описывается уравнением (2.31) по аналогии с / 280 /, полагая $\lg(\eta_{ок}/\eta_{ом}) = K c_n / (1 - c_n)$, где $c_n = c / c_{пр}$ при значениях $K = 2,74$ и $c_{пр} = 0,384$ ($c_{пр}$ - предельное номинальное наполнение).

Толщину адсорбционного слоя для частиц с открытой пористостью, доступной для матрицы, можно оценить, используя подход / 281 /:

$\delta_n = (1 - c_{пр}) / S$, где $(1 - c_{пр})$ - объем полимера, связанный с поверхностью наполнителя при условии, что учитывается только внешняя поверхность частиц $S = 0,12 \text{ м}^2/\text{г}$ (а не определенная по адсорбции метанола удельная поверхность МСК $S_{адс} = 113 \text{ м}^2/\text{г}$ при доступном

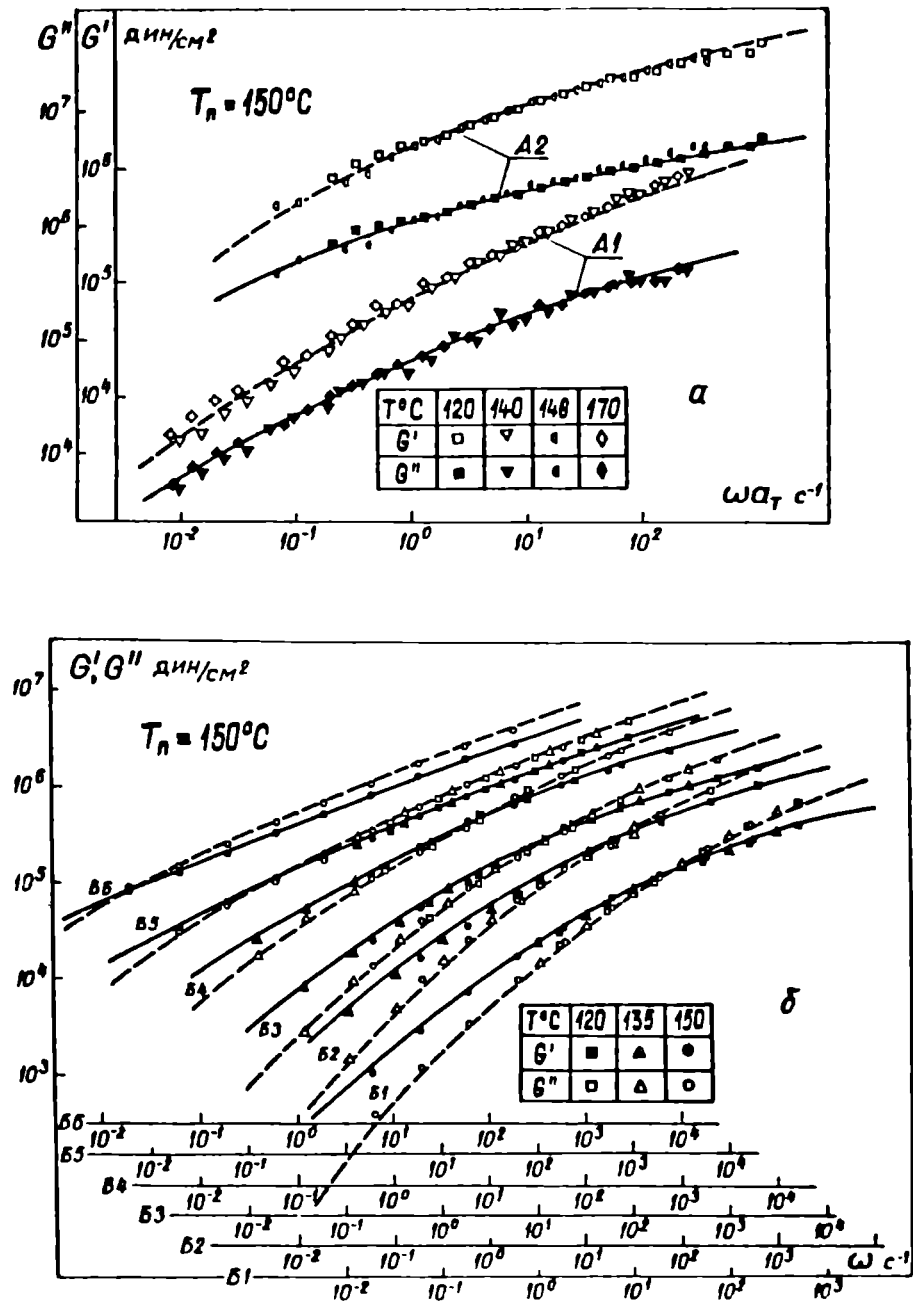


Рис.2.8. Составляющие комплексного модуля сдвига
 а – матрицы и композитов серии А (ПЭНП, ПТР=1,5г/10мин)+
 МСК; б – то же серии В (ПЭНП, ПТР=7,8г/10мин)+МСК.

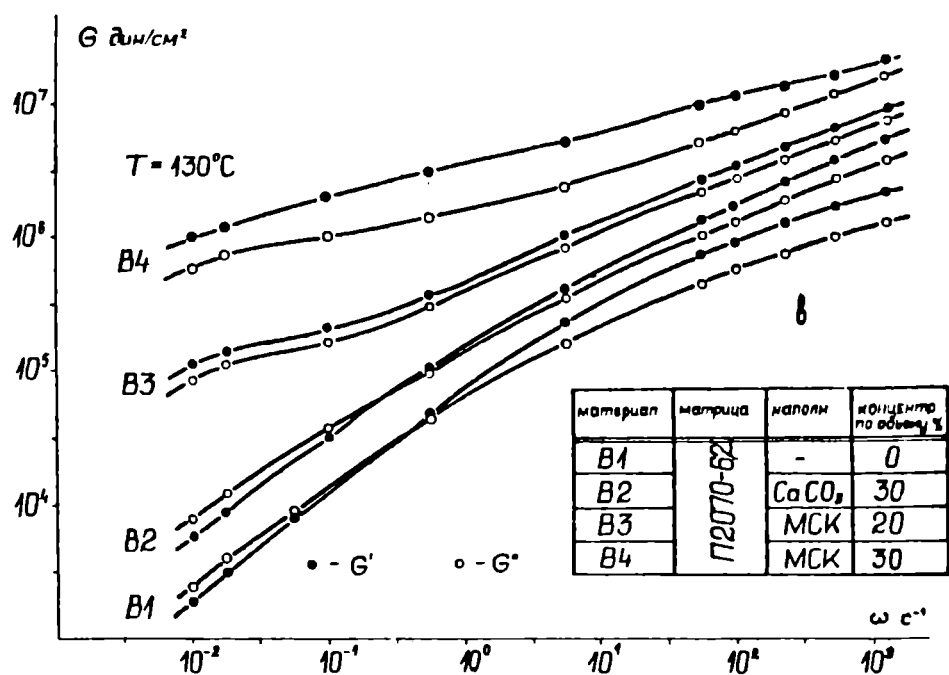


Рис.2.8. в - то же серии В (ПЭНП, ПТР=6,2г/Юмин) + МЕЛ или МСК.

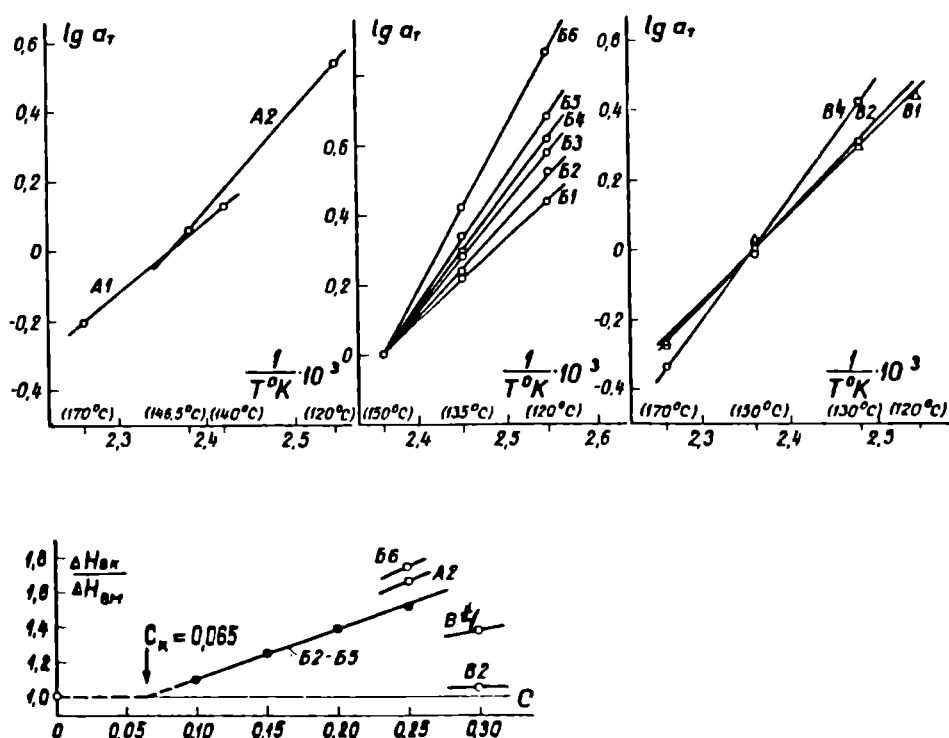


Рис.2.9. Функции температурно-временной редукции $a_T/(1/T)$ и влияние наполнения на теплоту активации вязкого течения и вязкоупругих времен релаксации матриц А1, В1, В1 и композитов на их основе.

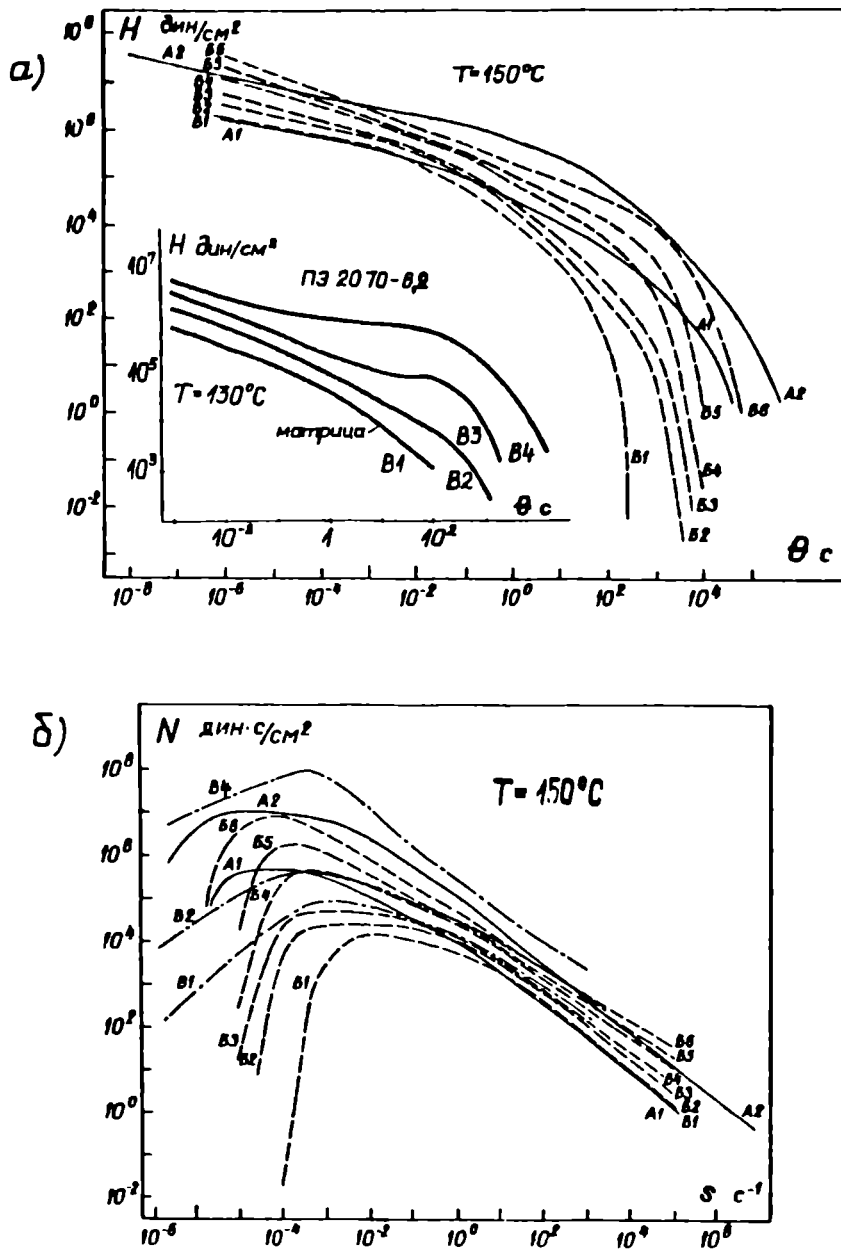


Рис.2.10. Спектры времен релаксации (а) и частотные релаксационные спектры (б) исследованных материалов.

Таблица 2.6

Начальные параметры и вязкоупругие
характеристики расплавов наполненных ПЭП

Обоз- наче- ние мате- риала	η_0, Π	α_0 дин·см ⁻² с ²	G_{e0} дин·см ⁻²	θ_1' с	α_1'	θ_2' с	α_2'	G_{e0c} дин·см ⁻²
А1	$(2,95 \cdot 10^6)$ $2,92 \cdot 10^6$	$2,06 \cdot 10^{10}$	$8,25 \cdot 10^2$	794,0	0,60	8310	1,32	
А2	$7,59 \cdot 10^7$	$2,24 \cdot 10^{12}$	$5,17 \cdot 10^3$	630,0	0,70	6300	1,58	
Б1	$(7,95 \cdot 10^4)$ $8,48 \cdot 10^4$	$2,00 \cdot 10^6$	$7,20 \cdot 10^3$	1,8	0,59	24	1,30	
Б2	$(2,34 \cdot 10^5)$ $2,075 \cdot 10^5$	$3,19 \cdot 10^7$	$2,70 \cdot 10^3$	5,8	0,59	126	1,30	$2,03 \cdot 10^3$
Б3	$(4,07 \cdot 10^5)$ $3,98 \cdot 10^5$	$1,15 \cdot 10^8$	$2,75 \cdot 10^3$	13,2	0,59	174	1,38	$2,33 \cdot 10^3$
Б4	$(2,04 \cdot 10^6)$ $2,14 \cdot 10^6$	$1,07 \cdot 10^9$	$8,53 \cdot 10^3$	74,1	0,60	309	1,45	$8,78 \cdot 10^3$
Б5	$(7,58 \cdot 10^6)$ $7,64 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^{10}$	$1,12 \cdot 10^4$	316,0	0,61	645	1,50	$1,17 \cdot 10^4$
Б6	$(3,55 \cdot 10^7)$ $3,55 \cdot 10^7$	$1,91 \cdot 10^{11}$	$1,32 \cdot 10^4$	1445,0	0,62	1905	1,61	-
В1	$(2,09 \cdot 10^5)$	$1,26 \cdot 10^8$	$6,94 \cdot 10^2$	3,6	0,61	133	1,42	-
В2	$(1,29 \cdot 10^6)$	$7,96 \cdot 10^8$	$4,18 \cdot 10^3$	52,3	0,50	257	1,48	
В4	$(1,3 \cdot 10^8)$	$1,26 \cdot 10^{11}$	$2,68 \cdot 10^5$	240,0	0,74	269	2,68	

Примечание. η_0 по результатам измерений $G_{12}(\dot{\gamma})$ при малых значениях аргумента или определенные экстраполяцией к $G_{12} \rightarrow 0$ приведены в скобках. $T = 150^\circ\text{C}$.

для макромолекул сорбционном пространстве, равном $0,197 \text{ см}^3/\text{г}$).
 Для композита ПЭНП-МСК $\delta_n = 360 \text{ \AA}$ ($0,36 \text{ мкм}$), что близко к значениям, установленным другими методами для блочных полимеров / 282 / и для композиции раствор полиизобутилена-мел (см.табл.2.3)

Значения G_{e0} у композита Б2 и Б3 ниже, нежели у матрицы, что противоречит основополагающей зависимости / 283 / $G_{e0k}/G_{e0n} = \eta_{0k}/\eta_{0n}$, справедливой для композиций с концентрацией твердых частиц $C < C_k$ (см. табл.2.2).

При $C > C_k$ граничные слои матрицы перекрываются и, таким образом, возникает сетка наполнителя. Как и в случае взаимопроникающей сетки в смесях полимеров, суммируются не модули, а податливости матрицы и сетки наполнителя, причем модуль последней G_{e0c} растет при увеличении густоты сетки (концентрации наполнителя при $C > C_k$). Концентрационную зависимость модуля "вторичной" сетки можно определить по известным значениям G_{e0k} композита, если принять упрощенную схему, согласно которой сетка наполнителя в исходном состоянии образована сферами (с частицей наполнителя в центре) при кубической упаковке последних, когда известно эффективное наполнение $C_3 = 0,523$. Максимальное эффективное наполнение с учетом деформирования граничных слоев $\text{max} C_3 = 1$. Значению $C_3 = 0,523$ соответствует номинальное наполнение $C = C_k = 0,065$, а значению $C_3 = 1,0$ соответствует $C = 0,384$. Модули G_{e0c} при $C = 0,1; 0,15; 0,20$ и $0,25$, приведенные в таблице 2.6, вычислялись по формуле $G_{e0c} = G_{e0n} \cdot G_{e0k} \cdot C_3 / [G_{e0n} - G_{e0k} (1 - C_3)]$, в которой C_3 для каждой C определялось интерполяцией.

При сопоставлении вязкоупругости матрицы и композитов целесообразно использовать ограниченное количество численных характеристик, отражающих особенности релаксационного спектра. В / 284,285/ показано, что простыми и достаточно информативными характеристиками являются характерная частота релаксации λ_2 , соответствующая

$\max N(\dot{\gamma}); \max N(\dot{\gamma})$; асимметрия спектра $N(\dot{\gamma})$, т.е. отношение $(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1) / (\dot{\gamma}_2 + \dot{\gamma}_1)$, где $\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2$ — релаксационные частоты ($\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma}_2 < \dot{\gamma}_3$), при которых $N(\dot{\gamma}) = \max N(\dot{\gamma})/2$, и приводится методика определения этих характерных величин из зависимости $\eta'(\omega)$ или $\eta''(\omega)$. Если $\eta'(\omega)$ аппроксимировать зависимостью

$$\eta'/\eta_0 = 1/[1 + (\theta_1' \omega)^{\alpha_1'}], \quad (2.37)$$

то указанные характеристики спектра выражаются через коэффициенты $\eta_0, \theta_1', \alpha_1'$, где η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость; θ_1' — характерное время релаксации; α_1' — показатель темпа снижения η' с частотой. Минимизацией отклонения результатов опытов от (2.37) были определены α_1' и θ_1' , значения которых приведены в табл. 2.6.

Функции $\eta'(\omega)$ для матрицы и композитов в координатах $\eta'/\eta_0 - \omega \theta_1'$ можно использовать для ориентировочных оценок. Нормирование $\eta'/\eta_0 - \omega \theta_1'$ / 278 / для исследованных композиций существенно ухудшает прогнозирование $\eta'_k(\omega)$ композиций по $\eta'_m(\omega)$ матрицы. Уравнение (2.37) со значениями коэффициентов, приведенными в таблице, описывает результаты опыта с максимальными отклонениями 30% (в области относительно малых частот). С увеличением наполнения показатель α_1' увеличивается, резко возрастает характерное время релаксации θ_1' . В / 286 / на примере растворов полиизобутилена было экспериментально установлено, что зависимость коэффициента первой разности нормальных напряжений $\alpha = \rho_w / 2 \dot{\gamma}^2$ от скорости сдвига выражается $\alpha/\alpha_0 = 1/[1 + (\theta_2 \dot{\gamma})^{\alpha_2}]$, где $\alpha_2 = 2\alpha_1$; $\theta_2 = \theta_1$.

Из корреляции функций $\eta(\dot{\gamma})$ и $\eta'(\omega)$, а также $\alpha = \rho_w / 2 \dot{\gamma}^2$ и $\alpha' = G'/\omega^2$ при условии $\omega = \dot{\gamma}$ (см. п. 3.3), можно ожидать, что выполняется соотношение

$$\alpha'/\alpha_0 = 1/[1 + (\theta_2' \omega)^{\alpha_2'}], \quad (2.38)$$

где $\theta_2' = \theta_1'$; $\alpha_2' = 2 \alpha_1'$

Как следует из результатов опытов (табл.2.6), $\partial e'(\omega)$ матриц и композиций можно описать трехпараметровым уравнением (2.38), коэффициенты которого для исследованных систем приведены в таблице, причем $\alpha_2' \approx 2 \alpha_1'$, но $\theta_2' \neq \theta_1'$

2.5. Первая разность нормальных напряжений при периодическом сдвиге.

Измерение первой разности нормальных напряжений при различных режимах периодического сдвигового деформирования представляет существенный интерес для проверки феноменологических и молекулярных теорий вязкоупругости полимеров. Кроме того, определение нормальных напряжений при этом виде деформирования имеет непосредственное прикладное значение, так как периодическое деформирование предлагается использовать для ряда технологических процессов переработки полимеров / 287, 288 /. Например, в дисковых экструдерах при периодическом деформировании расплава / 287 / возникают постоянная и переменная составляющие нормальных напряжений, которые приводят к пульсирующему потоку материала в оформляющих насадках. Для использования таких машин необходимо знать соотношение между постоянной и переменной составляющими нормальных напряжений и их значения в зависимости от частоты и амплитуды сдвигового деформирования. Наличие достоверных экспериментальных данных и сопоставление их с расчетными, полученными на основании той или иной проверенной модели материала, позволяет вычислять эти напряжения, исходя из тривиальных реологических измерений.

Совершенно отсутствуют экспериментальные данные о нормальных напряжениях при периодическом сдвиговом деформировании расплавов полимеров. На растворах полимеров были выполнены экспериментальные

работы / 289, 290 /, результаты которых рассматриваются ниже.

То, что при периодическом сдвиге возникают постоянная и переменная с двойной частотой составляющие первой разности нормальных напряжений, было установлено еще в / 291 /.

Расчет нормальных напряжений, возникающих при линейном периодическом сдвиге, выполнялся в / 292-296 /.

Попытка замерить для 5% растворов этилен-пропилена в декалине переменную с двойной частотой составляющую нормальных напряжений была безуспешной - удалось измерить только переменную составляющую нормальных напряжений с частотой деформирования, возникающую при наложении периодического сдвига на стационарное течение и постоянную составляющую нормальных напряжений, вызванную таким совмещенным деформированием / IOI /. Результаты опытов отличались от вычисленных значений составляющих комплексного коэффициента нормальных напряжений $\mathcal{E}^* = \mathcal{E}' + i \mathcal{E}''$ более чем в десять раз / 289 /. Такие же расхождения отмечались для 10-16% растворов полистирола в хлорированном дифениле / 290 /. В / 289, 290 / существенное расхождение результатов опытов с расчетными значениями в линейной области периодического сдвигового деформирования не получило объяснения. По существу оспаривалась справедливость используемых критериев линейности периодического деформирования, допустимость предположения о несжимаемости растворов полимеров.

2.5.1. Расчетные зависимости.

Первая разность нормальных напряжений через спектр времен релаксации выражается

$$P_w(t) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(t') \int_{t'}^t \dot{\gamma}(t'') dt'' e^{(t-t')/\theta} dt' d \ln \theta. \quad (2.39)$$

При деформировании по закону $y(t) = \xi \sin \omega t$ и, учитывая, что

$$\dot{y}(t) = \dot{\xi} \cos \omega t = \xi \omega \cos \omega t, \quad (2.40)$$

для установившегося периодического сдвига

$$P_w(t) = \xi^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 \theta^2}{1 + \omega^2 \theta^2} H(\theta) d \ln \theta + \xi^2 \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \theta}{1 + \omega^2 \theta^2} H(\theta) d \ln \theta - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2 \omega \theta}{1 + 4 \omega^2 \theta^2} H(\theta) d \ln \theta \right) \sin 2 \omega t + \xi^2 \left(\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4 \omega^2 \theta^2}{1 + 4 \omega^2 \theta^2} \right. \quad (2.41)$$

$$\left. \cdot H(\theta) d \ln \theta - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 \theta^2}{1 + \omega^2 \theta^2} H(\theta) d \ln \theta \right) \cos 2 \omega t,$$

или

$$P_w(t) = \xi^2 G'_w + \left[\xi^2 (G''_w - \frac{1}{2} G'_{2\omega}) \sin 2 \omega t + \right. \quad (2.42) \\ \left. + \xi^2 (\frac{1}{2} G'_{2\omega} - G'_w) \cos 2 \omega t \right],$$

где G'_w , G''_w , $G'_{2\omega}$ и $G''_{2\omega}$ — действительные и мнимые составляющие комплексного модуля сдвига при частоте деформирования и двойной частоте соответственно. Из (2.41) и (2.42) следует, что при периодическом сдвиге с частотой ω

$$P_w(t) = P_{w-} + P_{w\sim} = P_{w-} + P'_w \sin 2 \omega t + P''_w \cos 2 \omega t \quad (2.43)$$

и возникают постоянная и переменная, изменяющаяся с частотой составляющая нормальных напряжений, равные первому члену правой части и выражению в квадратных скобках в (2.42) соответственно.

Угол сдвига фаз определяется по

$$\operatorname{tg} 2\varphi = P''_w / P'_w = (0,5 G'_{2\omega} - G'_w) / (G''_w - 0,5 G''_{2\omega}) \quad (2.44)$$

Можно записать

$$P_{w\sim} = |P_w| \sin 2(\omega t + \varphi) = |P_w| \sin 2\varphi \cos 2\omega t + |P_w| \cos 2\varphi \sin 2\omega t \quad (2.45)$$

$$\text{и } P''_w = |P_w| \sin 2\varphi; \quad P'_w = |P_w| \cos 2\varphi$$

Когда $\varphi = 0$, то $P_{w\sim} = |P_w| \sin 2\omega t$ и $P_{w\sim}$ будет отставать от скорости деформации на угол $\pi/4$ в масштабе ωt (или $\pi/2$ в масштабе $2\omega t$).

Истинный угол сдвига фаз между скоростью деформации и $P_{w\sim}$ будет $\mathcal{Y}^0 = \mathcal{Y} - \pi/4$

На рис.2.II показаны случаи, когда

- 1) $\mathcal{Y}^0 = 0$; $\mathcal{Y} = \pi/4$ если $(d \lg G' / d \lg \omega) > 1$;
- 2) $\mathcal{Y}^0 = -\pi/4$ $\mathcal{Y} = 0$ если $(d \lg G' / d \lg \omega) = 1$; $G'' \gg G'$;
- 3) $\mathcal{Y}^0 = -\pi/2$ $\mathcal{Y} = -\pi/4$ если $(d \lg G' / d \lg \omega) < 1$; $G'' \ll G'$

2.5.2. Экспериментальная проверка.

Опыты проводились на расплаве полиэтилена и его композиции, наполненной МСК - А1 и А2 (табл.2.5) при $T = 140^\circ\text{C}$. Использован реогониометр Вайссенберга R -18.

Для высоковязких расплавов полимеров и наполненных композитов практически единственной геометрией рабочего узла, пригодной для определения нормальных напряжений при сдвиге, является схема конус-плоскость при малом угле между образующей конуса и плоскостью.

В этих условиях жесткость образца (см.приложение 3 (II - 3)) в направлении, нормальном к плоскости, чрезвычайно высока / 297, 298 / и существенно превышает жесткость станины прибора и датчика измерения нормальной силы, что не учитывалось при анализе результатов опытов в / 289, 290 /. На это, по-видимому, впервые обращено внимание в / 297 /, а затем в / 299-305 /.

При большой жесткости образцов возмущения от вращения шаровой пяты на измерительной балке реометра приводят к существенным искажениям сигнала нормальной силы. Поэтому использовался датчик / 306 /, в котором измерительный узел связанной с отделен от привода поверхности рабочего узла реометра (рис.2.I2). Этот датчик использовался при измерениях P_{w--} .

Автоматическая система поддержания номинального зазора h (рис. 2.13) между плоскостью и конусом работает при частотах $f \leq 1 \text{ Гц}$. Поэтому при периодическом сдвиге она не использовалась. Влияние увеличения зазора сверх номинального на сопротивление сдвиговому деформированию и нормальные к плоскости сдвига усилия изучалось, задавая различные h_0 и рассчитывая b_{12} и P по тривиальным зависимостям $b_{12} = 3M/2\pi R^3$ и $P_w = 2P_H/\pi R^2$, предполагая $h_0 = 0$. Полученные результаты показали, что незначительные величины h_0 сильнее сказываются на значениях P_w и меньше на b_{12} (рис. 13б, в).

Зависимость P_w от ξ при частотах деформирования $f = 31,6$; 10 ; $3,16$ гц показана на рис. 2.14. Пунктиром ограничены области линейного деформирования для А1 и А2. Расчет по (2.42) отражают сплошные и штрихпунктирные линии (в области нелинейного деформирования приняты средние значения G'). Экспериментальные значения с учетом поправки на изменение зазора представлены точками. Соответствие расчета опыту для эластомеров узкого ММР установлено поляризационно-оптическим методом в / 307 /.

Жесткость образца $|K^*|$ в ортогональной плоскости (направлении) больше, чем жесткость динамометра для измерения P_w . Жесткость образца А1 при $T = 140^\circ\text{C}$ и частоте $f = 6,32$ гц в направлении оси вращения рабочего узла $|K^*| = 8,85 \cdot 10^{11}$ дин/см.

Для измерения P_w использовался пьезоэлектрический датчик (рис. 2.15), жесткость которого $1,36 \cdot 10^{11}$ дин/см, а системы датчик-станина реогониометра $K = 6,81 \cdot 10^{10}$ дин/см. В указанной схеме измерения жесткости образца и измерительного устройства суммируются и поэтому амплитуда

$$|P_{w\sim}| = P_{w\sim\text{изм}} \cdot C^* = |P_{w\sim\text{изм}} \left(1 + \frac{K^*}{K}\right)|, \quad (2.46)$$

где C^* — коэффициент учета отношения жесткости образца и прибора K^* к жесткости измерительной системы K .

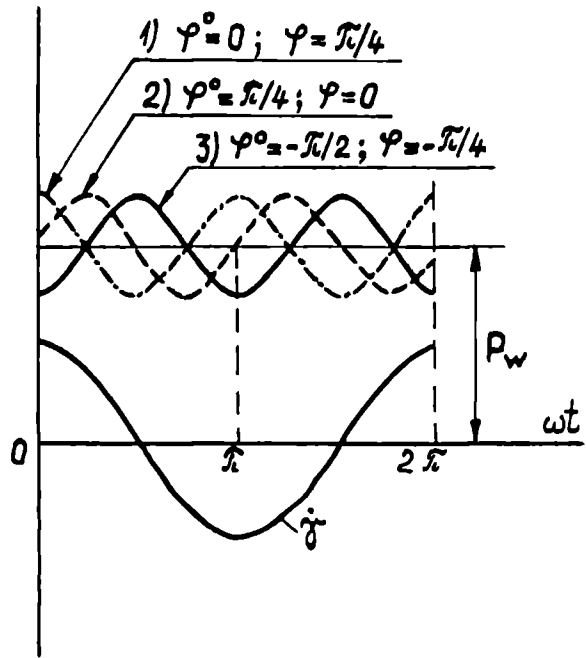


Рис. 2. II. $P_w \sim$ в зависимости от скорости деформации при некоторых характерных значениях угла сдвига фаз φ .

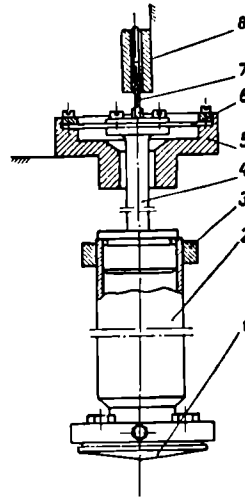


Рис. 2. I2. Верхняя часть рабочего узла реометра по авторскому свидетельству 441479. 1 - рабочая поверхность (конус); 2 - ротор воздушного подшипника; 3 - цанга ротора; 4 - торсион; 5 - основание упругого элемента; 6 - упругий элемент для измерения нормальных сил; 7 - сердечник датчика; 8 - корпус индуктивного датчика.

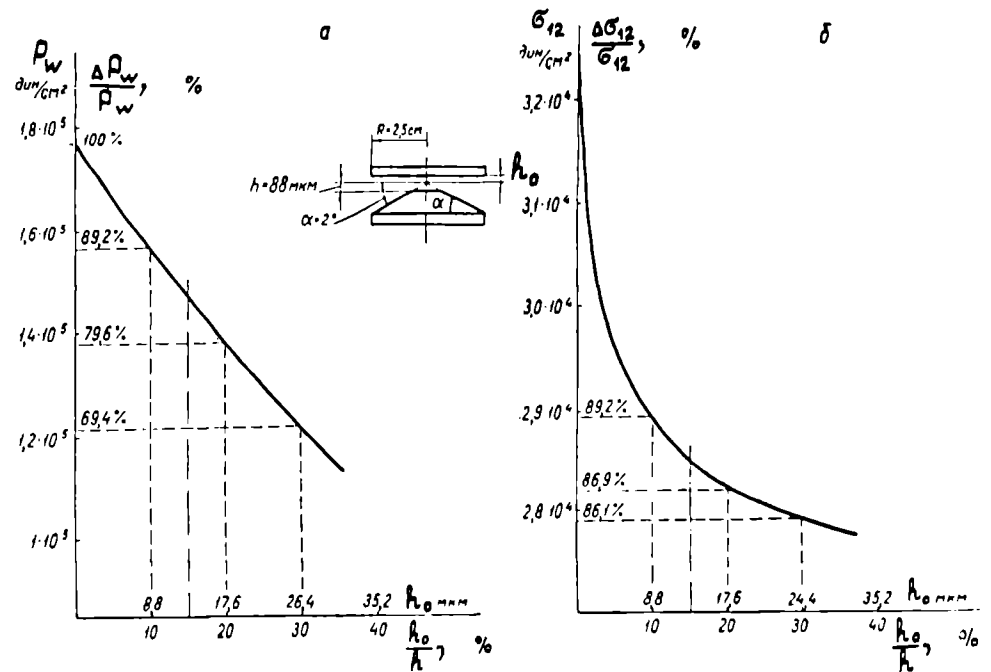


Рис. 2. I3. Влияние пренебрежения h_0 на значения P_w - (a) и σ_{12} - (delta). ПЭИП. $T=140^\circ\text{C}$; $\dot{\gamma}=8,95 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

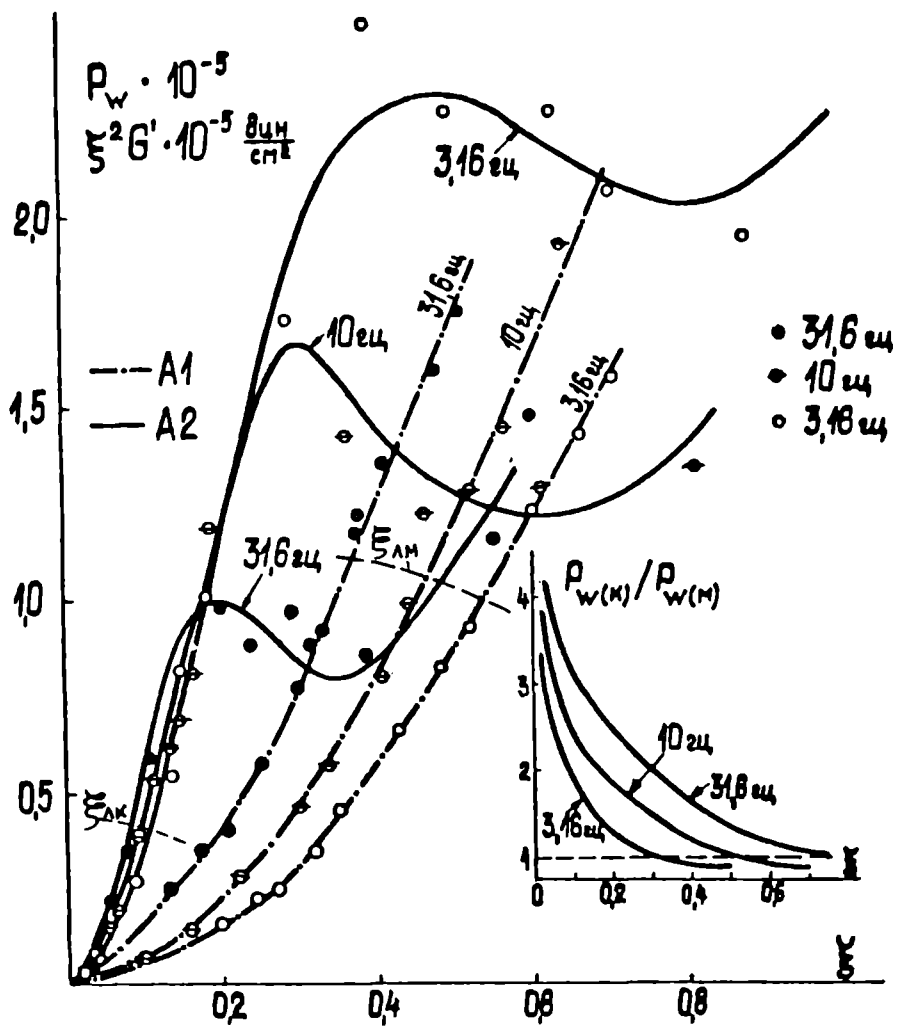


Рис.2.14. Постоянная составляющая P_w при трех частотах деформирования. — — — граница линейной области. На врезке — отношение $P_w(k)/P_w(m)$ в зависимости от частоты и амплитуды деформирования.

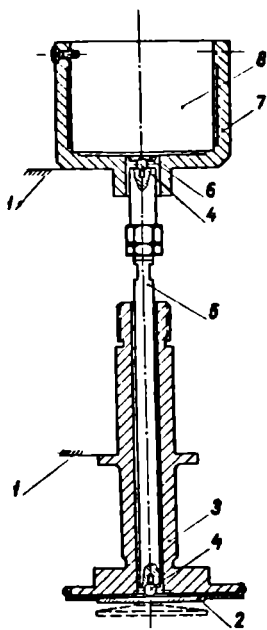


Рис. 2.15. Датчик, использованный для измерения $P_{W\sim}$. 1 - каретка реогониометра; 2 - рабочая поверхность (плоскость с мембраной); 3 - труба для крепления плоскости с мембраной; 4 - шаровые опоры; 5 - толкатель; 6 - подкладка; 7 - корпус пьезопакета; 8 - пьезопакет.

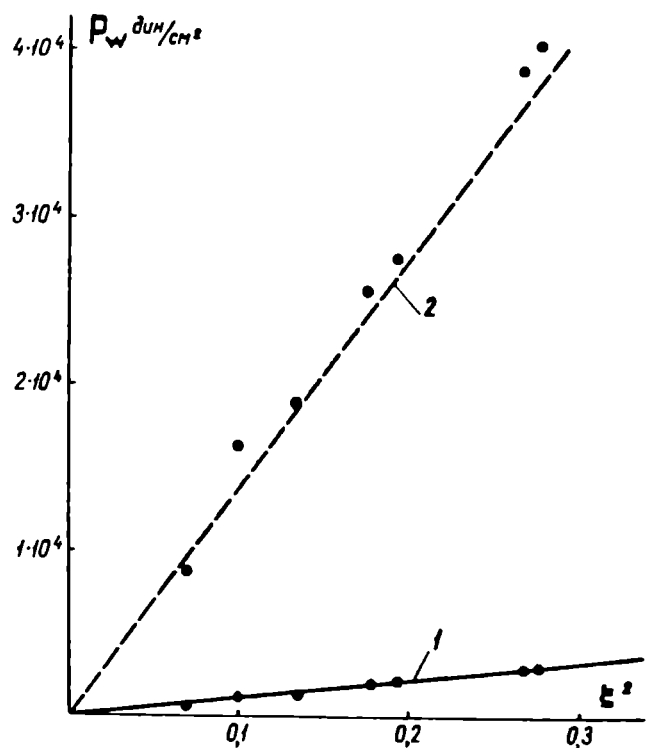


Рис. 2.16. Амплитуды переменной составляющей $P_{W\sim}$ в линейной области деформирования. 1 - измеренные значения; 2 - то же с поправкой на жесткость образца. Точки - результаты измерения. — — — расчетные значения.

Вычисленные по (2.42) $|P_{w\sim}^*$ показаны на рис.2.16 пунктирной линией, сплошная линия - измеренные значения без учета (2.46). Точками у пунктирной линии обозначены измеренные значения с учетом (2.46).

Все измерения $P_{w\sim}$ проводились для матрицы AI при $T = 140^\circ\text{C}$ и $2f = 6,32$ гц, $C^* = 11,9 + i 7,06$. Откуда $\text{tg} \Delta \mathcal{Y} = \text{tg} 0,59 = \text{tg} 30^\circ 41'$. В масштабе $2\omega t \mathcal{Y}_{изм} = -78^\circ$ (определяя при различных ξ как среднее 20 измерений). При учете жесткости измерительной системы $\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_{изм} - \Delta \mathcal{Y} = -78^\circ + 30^\circ 41' = -47^\circ 19'$, что близко к рассчитанному по (2.44) значению $\mathcal{Y} = -50^\circ$.

Выводы по главе

1. Показана справедливость температурно-частотной суперпозиции (ТЧС) в конечной релаксационной области ($T \gg T_g$) для концентрированных растворов и расплавов полимеров, наполненных твердыми дискретными изометрическими частицами. Из установленного равенства начальной вязкости, вычисленной как первый момент релаксационного спектра и определенной из прямого опыта (либо экстраполяцией $\lg \eta - b_{12}$ к $b_{12} = 0$), а также исходя из ТЧС следует, что физического предела текучести при $C < C_{пр}$ такие системы не имеют. Следовательно, для описания сопротивления течению наполненных полимеров могут использоваться те же феноменологические уравнения состояния, что и для матриц.

2. Кажущаяся теплота активации вязкоупругих времен релаксации ΔH_a , начиная с некоторого наполнения ($C = C_k$), увеличивается с наполнением.

3. При наполнениях $C < C_k$ значения ΔH_a не зависят от C , наполнение смещает $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ только вдоль оси модулей, а $H(\theta)$ - вдоль оси H и при этом $G'_k/G'_M = G''_k/G''_M = \eta_{ок}/\eta_{ом} = G_{ок}/G_{ом} = \alpha_{ок}/\alpha_{ом}$

4. При $C > C_k$ имеют место неравенства $G_{лок}/G_{лом} < \eta_{ок}/\eta_{ом} < \mathcal{L}_{ок}/\mathcal{L}_{ом}$. Наполнение расширяет спектр времен релаксации в область больших времен.

5. Если $C > C_k$, то форма $Hlg(\theta)$ композита по сопоставлению с $Hlg(\theta)$ для матрицы изменяется и вязкоупругие функции композита не могут быть получены из вязкоупругих функций матрицы линейным преобразованием координат. Это удается лишь в грубом приближении и ограниченном диапазоне по ω , что наряду с выводом 3 не подтверждает температурно-концентрационно-временную суперпозицию. Однако для функции $\eta'(\omega)$ в координатах $\eta'/\eta_0 - \omega\theta$, в ограниченном диапазоне изменения аргумента удается построить инвариантную к наполнению зависимость, пригодную для приближенных расчетов. В конечной области релаксационного спектра функции $\eta'(\omega)$ и G'/ω^2 в первом приближении описываются трехпараметровым соотношением (2.37) и (2.38).

6. Эффективное наполнение существенно превышает номинальное. Дана методика определения эффективной толщины граничного слоя.

7. Начальный модуль высокоэластичности композита $G_{лок}$ при $C \approx C_k$ может быть ниже, чем матрицы ($G_{лом}$).

8. Показано существенное влияние отношения жесткостей образца, динамометра и станины прибора на определение переменной составляющей первой разности нормальных напряжений при периодическом сдвиге $P_{w\sim}$ в рабочем узле реометра "конус-плоскость" и разработана методика учета указанных соотношений жесткостей для вычисления истинных значений $P_{w\sim}$.

Г л а в а 3.

НЕЛИНЕЙНАЯ ВЯЗКОУПРУГОСТЬ РАСПЛАВОВ И
РАСТВОРОВ. СТАЦИОНАРНОЕ СДВИГОВОЕ ТЕЧЕНИЕ.

В главе излагаются экспериментальные результаты по установившемуся сдвиговому течению и их описание некоторыми феноменологическими моделями. При этом ставилась задача выявить возможность описания сопротивления установившемуся сдвиговому течению матриц и композитов, а также влияние концентрации наполнителя на константы и функции, входящие в рассматриваемые реологические модели. Следует отметить, что влияние наполнения на линейные вязкоупругие, а также материальные функции одной и той же матрицы исследовалось, по-видимому, впервые и это позволило раскрыть некоторые новые, важные, на наш взгляд, для реологии наполненных расплавов аспекты.

Полимеры промышленного синтеза имеют широкое ММР, и для них характерно $|P_{w2}| \ll |P_{w1}|$. Поэтому при изучении влияния наполнения на сопротивление матрицы можно ограничиться определением $G_{12}(\dot{\gamma})$ и $P_{w1}(\dot{\gamma}) \equiv P_w(\dot{\gamma})$. Оценка возможных влияний наполнения на результаты измерения ~~xxxxx~~ приведена в приложении 4 (III - I). Экспериментальное исследование стационарного сдвигового течения проводилось на тех же матрицах и композитах, что и при исследовании линейной вязкоупругости (см. п. 2.4).

3.1. Вязкость.

Для измерения вязкости и первой разности нормальных напряжений была избрана известная методика ротационной реометрии при практически однородном поле сдвиговых напряжений и скоростей сдвига по образцу. Капиллярная вискозиметрия этим условиям не удовлет-

воряет и в наших исследованиях не используется (в ряде исследований отмечалась миграция частичек и их сепарация по сечению капилляра / 308 /, что затрудняет интерпретацию результатов).

3.1.1. Вязкость модельных композиций /247,249 /.

Начальная вязкость матрицы П0 и композитов П1 и П2 установлена непосредственными измерениями. Для П3 она определялась из эмпирической зависимости $\eta = \eta_0 \exp(-\sigma_{12}/m)$, широко используемой для нахождения начальной вязкости расплавов и концентрированных растворов (рис.3.1). Коэффициенты уравнения $\lg \eta = \lg \eta_0 - \sigma_{12}/m$ находили методом наименьших квадратов из 23 экспериментальных точек, измеренных при $\sigma_{12} < 450$ дин/см². Определено, что $\eta_0 = 3720$ П. Равенство значений ньютоновских вязкостей, полученных экстраполяцией к нулевому напряжению сдвига и определенных из спектра времен релаксации (см.табл.2.2), т.е. из двух независимых опытов, подтверждает как достоверность экстраполяции, так и наличие ньютоновской области течения.

На рис.3.2 представлены кривые течения $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$ для матрицы и исследованных композитных систем, приведенные к температуре 60°С. Приведение осуществлялось в координатах $\lg(\sigma_{12} T_0 \rho_0 / T \rho) - \lg(a_T \dot{\gamma}) / 286, 309 /$, причем поправка на плотность не учитывалась. Значения коэффициентов сдвига a_T для спектра времен релаксации и для кривых течений одинаковы, что свидетельствует об одинаковой природе процессов вязкоупругой релаксации в конечной зоне и механизма вязкого течения. Зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ отражает рис.3.3.

Как и при определении относительной наибольшей вязкости $\eta_{огн} = \eta_{ок} / \eta_{он}$ композитов, возникает задача выяснения возможности приведения функции $\eta(\dot{\gamma})$ и $\eta(\sigma_{12})$ не только по температу-

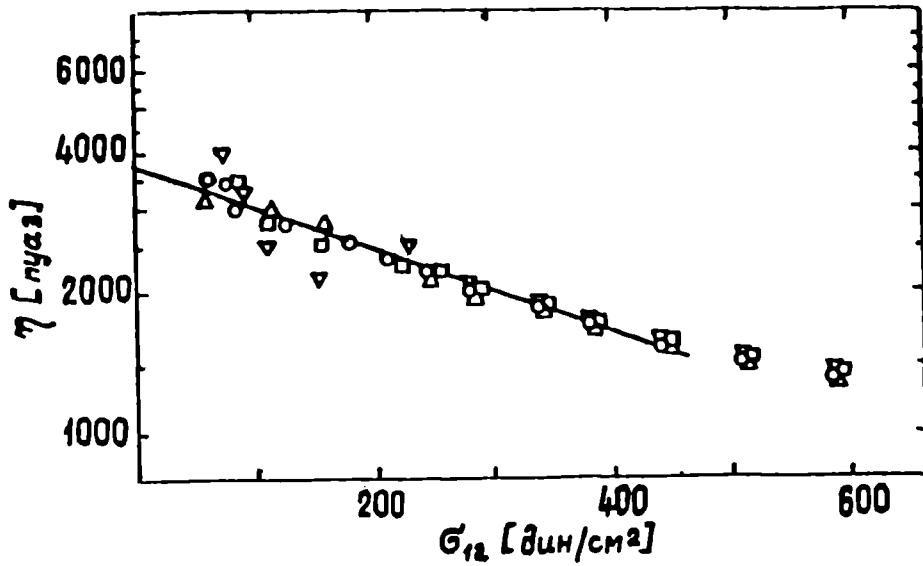


Рис. 3.1. Определение начальной вязкости композиции ПЗ - экстраполяция к $\sigma_{12} = 0$. $T = 60^\circ\text{C}$.

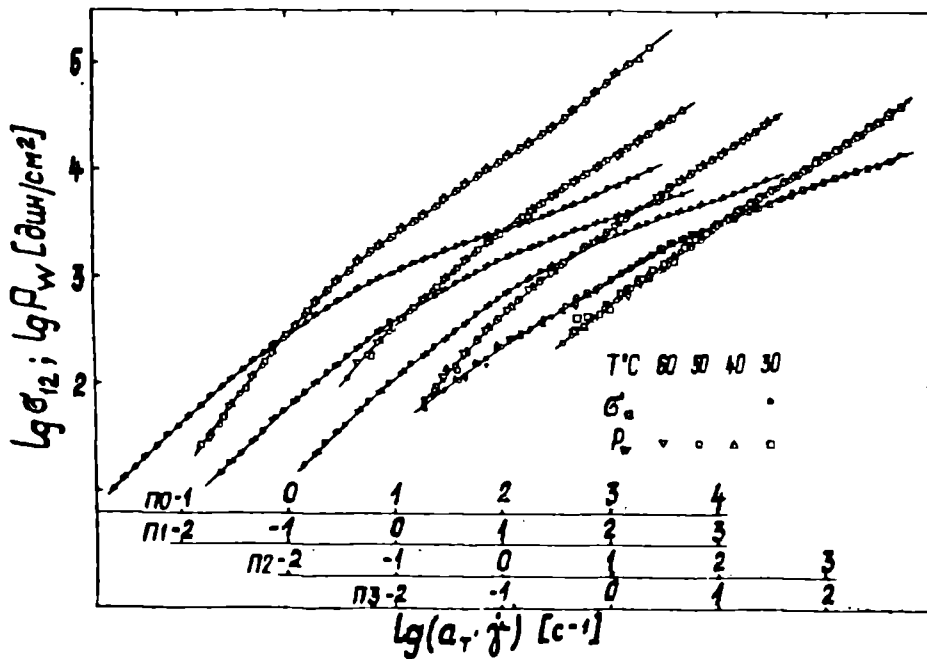


Рис. 3.2. Кривые течения и функции $P_w(\dot{\gamma})$ модельных композиций (серия П), $T_n = 60^\circ\text{C}$.

ре, но и по степени наполнения. Понятие гидродинамического наполнения при рассмотрении неньютоновского течения неоднозначно, так как относительное увеличение вязкости, как правило, будет зависеть от того, сопоставляются ли вязкости при одинаковых σ_{12} или одинаковых $\dot{\gamma}$. Предлагалось несколько видов приведения кривых течения матрицы и композитов к соответственным состояниям, сводящимся к линейным преобразованиям координат, возможные три вида которых представлены на рис.3.4. Зависимость $\lg \sigma_{12} - \lg \dot{\gamma}$ смещается: I - вдоль оси ординат на $\lg a_{\sigma}$, II - вдоль оси абсцисс на $a_{\dot{\gamma}}$, III - вдоль оси абсцисс на $a_{\dot{\gamma}}$ и вдоль оси ординат на a_{σ} . Соответствующие таким преобразованиям кривых течения зависимости приведенной вязкости от напряжения сдвига и скорости сдвига представлены во втором и третьем столбцах рис.3.4. Ко II виду относятся температурно-временная суперпозиция, справедливая и для наполненных систем (см.рис.3.2), а также правило логарифмической аддитивности / 3I0 / или правило разделения переменных / 3II /, предлагавшиеся для наполненных систем. По III виду приводятся расплавы полимеров разной молекулярной массы одного полимер-гомологического ряда и вида молекулярно-массового распределения / 3I2 /, а также матрица и наполненные композиции по данным / 3I3-3I6 / и нашим данным.

Приведенные по η_0 вязкости матрицы и композитов в зависимости от σ_{12} иллюстрирует рис.3.5а.

На рис.3.5б показаны $\eta_k / \eta_m = f(\sigma_{12})$ и $\eta_k / \eta_m = f(\dot{\gamma})$, а также пределы при $\sigma_{12} \rightarrow 0$ и $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Как видно, относительная вязкость имеет сложную зависимость от своих аргументов и не отображается правилами / 3I0, 3II /, полагающими, что $\eta_{огн} \Big|_{\sigma_{12} = const} = f(c)$, где $f(c)$ - функция только степени объемного наполнения (но не напряжения или скорости сдвига). Такие отклонения от / 3I0, 3II /, отмеченные в / 3I7 /, связывались с изменением тол-

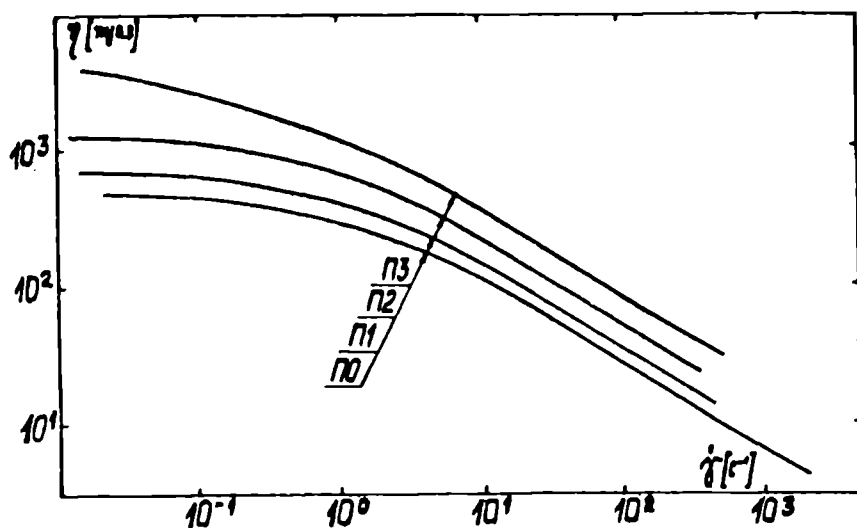


Рис. 3.3. Вязкость в зависимости от скорости сдвига. $T_n = 60^\circ\text{C}$.

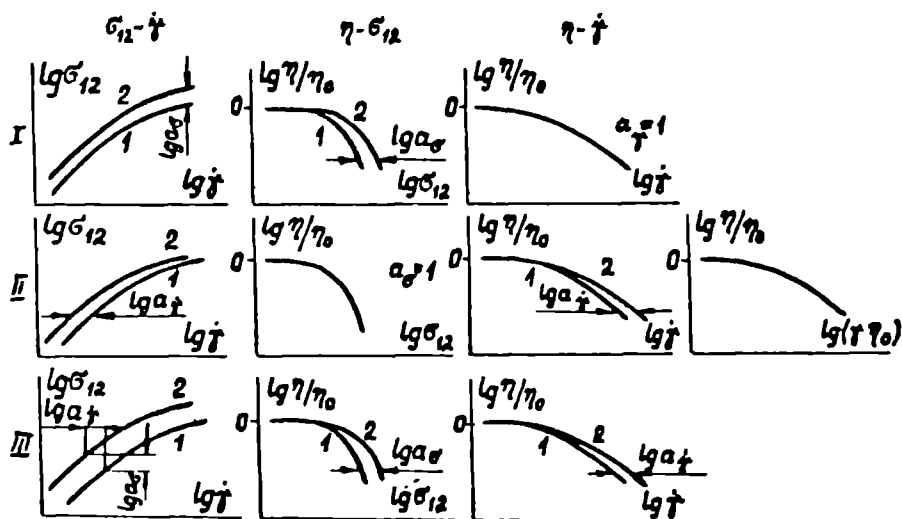


Рис. 3.4. Варианты приведения зависимостей $\sigma_{12} - \dot{\gamma}$; $\eta/\eta_0 - \sigma_{12}$ и $\eta/\eta_0 - \dot{\gamma}$ линейным преобразованием координат. I, 2 - результаты измерений.

щины межфазного слоя под влиянием напряжения сдвига.

Представление зависимостей вязкости от скорости сдвига матрицы и композита в виде $\eta/\eta_0 = \dot{\gamma}^a \eta_0$, предлагавшееся в / 318, 319/, также не приводит к обобщенным зависимостям для матрицы и композита.

Коэффициенты вертикального a_0 и горизонтального $a_{\dot{\gamma}}$ сдвигов связаны между собой зависимостью $a_{\dot{\gamma}} = (a_0)^a$

Композиция ПЗ, для которой $C > C_k$, подчиняется этому приведению только при $\dot{\gamma} > 0,56 \text{ с}^{-1}$. Для данной системы определенное регрессивным анализом значение $a = 0,508$ при коэффициенте корреляции 0,999. Анализ результатов / 313, 315, 316 / показывает, что значение a зависит от системы полимер-наполнитель и в некоторых случаях может быть близко к единице. При такой ситуации, разумеется, возможно осуществить приведение в координатах $\eta/\eta_0 - \dot{\gamma}^a \eta_0$.

При рассмотрении вязкости наполненных полимеров в первом приближении естественно принять отношение $\theta_k/\theta_m = a_{\dot{\gamma}}$ как увеличение средней эффективной скорости сдвига $\dot{\gamma}_e$ матрицы, т.е. рассматривать наполненную полимерную систему как суспензию твердых частиц в ньютоновской среде с вязкостью, равной вязкости матрицы при скорости сдвига $\dot{\gamma}_e = a_{\dot{\gamma}} \dot{\gamma}$. Тогда при условии, что наполнитель в матрице не образует вторичных структурных элементов, вязкость таких систем должна описываться через вязкость матрицы и два параметра - $b(c)$ и $\theta(c)$, являющихся функциями, в общем случае, эффективной степени наполнения, в виде

$$\eta_k(\dot{\gamma}) = b(c) \eta_m(\theta \cdot \dot{\gamma}), \quad (3.1)$$

где $b(c) = a_0$; $\theta = a_{\dot{\gamma}}$

Действительно, для наполнений $C \leq 10\%$, как это следовало из анализа результатов линейных динамических измерений (п.2.4.1.1), наполнение имеет чисто гидродинамический характер. Вязкость этой

системы во всем измеренном диапазоне может быть описана соотношением (3.1), что является дополнительным подтверждением пренебрежимо малого вклада в исследованном диапазоне измерений других возможных эффектов, например. уменьшения толщины межфазного слоя с повышением напряжения или скорости сдвига. В п.2.4.1.1 показано появление новых релаксационных процессов с большими временами релаксации при объемном наполнении 15%. Это связывалось с образованием частицами наполнителя с адсорбционными слоями полимера пространственной флуктуационной сетки. Последнее, как видно, отразилось на зависимости вязкость-скорость сдвига. При малых скоростях деформирования происходит интенсивное разрушение образованной "сетки" и это сопровождается сравнительно резким снижением вязкости композита. При $\dot{\gamma} = 0,56 \text{ с}^{-1}$, как предполагается, разрушение вторичной структуры завершается и влияние наполнителя сводится к чисто гидродинамическому эффекту. Последнее, как показано на рис.3.6, подтверждается возможностью совместить зависимости приведенной вязкости композита ПЗ и матрицы П0 от скорости сдвига при $\dot{\gamma} > 0,56 \text{ с}^{-1}$.

3.1.2. Вязкость наполненных расплавов ПЭШ.

Кривые течения матриц и композитов, перечисленных в таблице 2.5, отображены на рис.3.7. Для всех композиций теплота активации вязкого течения $\Delta H_B = H_a$ (ΔH_B определялась при одинаковых σ_{12}). В исследованном диапазоне изменения температуры опыта ΔH_B постоянна, так как $\lg a_T$ является практически линейной функцией $1/T^\circ\text{C}$. Обращает на себя внимание аномально низкое для ПЭШ значение ΔH_B матрицы А1 - 8,02 ккал/моль. Однако такие же значения ΔH_B для ПЭШ в исследованном диапазоне T установлены и в / 328 /. Длинноцепная разветвленность, как пра-

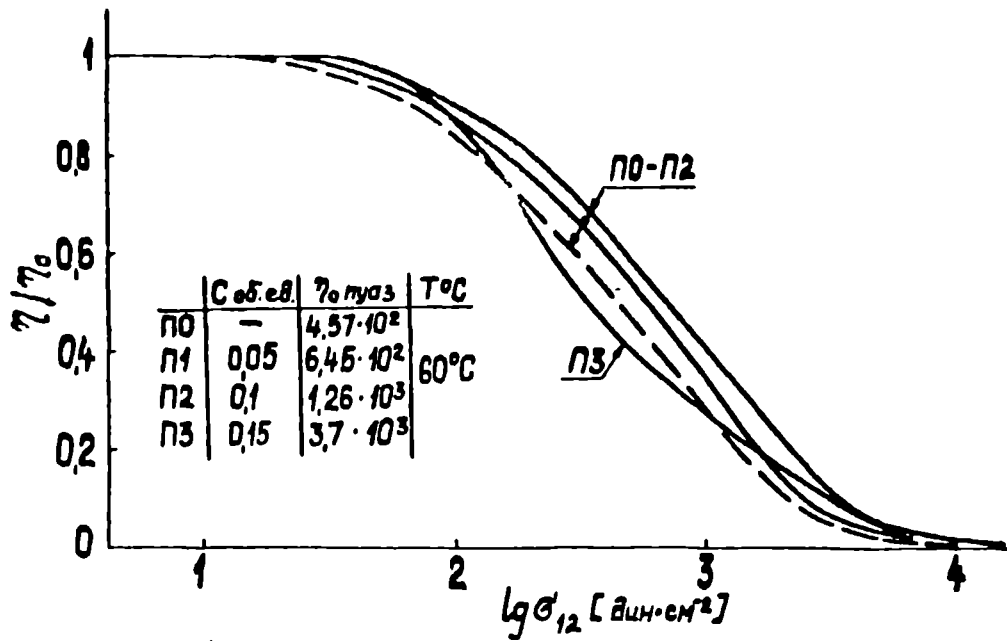


Рис. 3.5.^а Приведенные по η₀ вязкости матрицы и композитов в зависимости от напряжения сдвига.

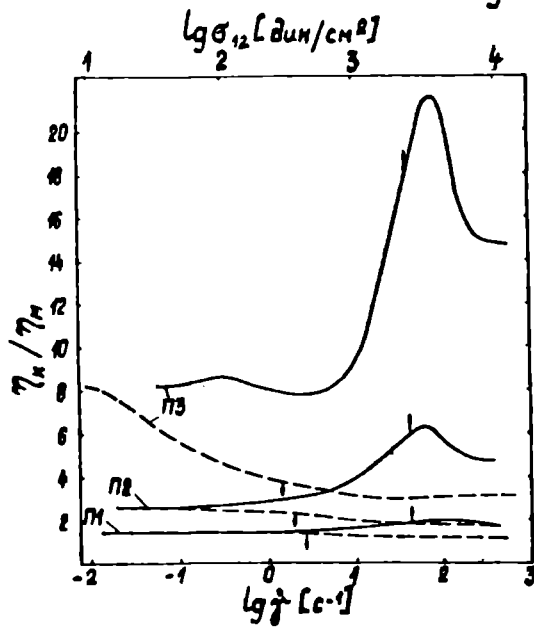


Рис. 3.5.^б Относительные вязкости композитов в зависимости от скорости --- и напряжения ——— сдвига. Tₙ = 60°C.

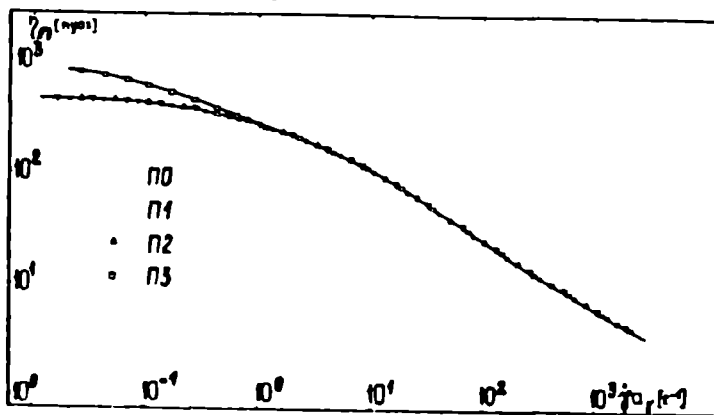


Рис. 3.6. Приведение вязкостей композитов к вязкости матрицы в координатах $\lg \eta_n - \lg (\dot{\gamma}^{a_f})$.

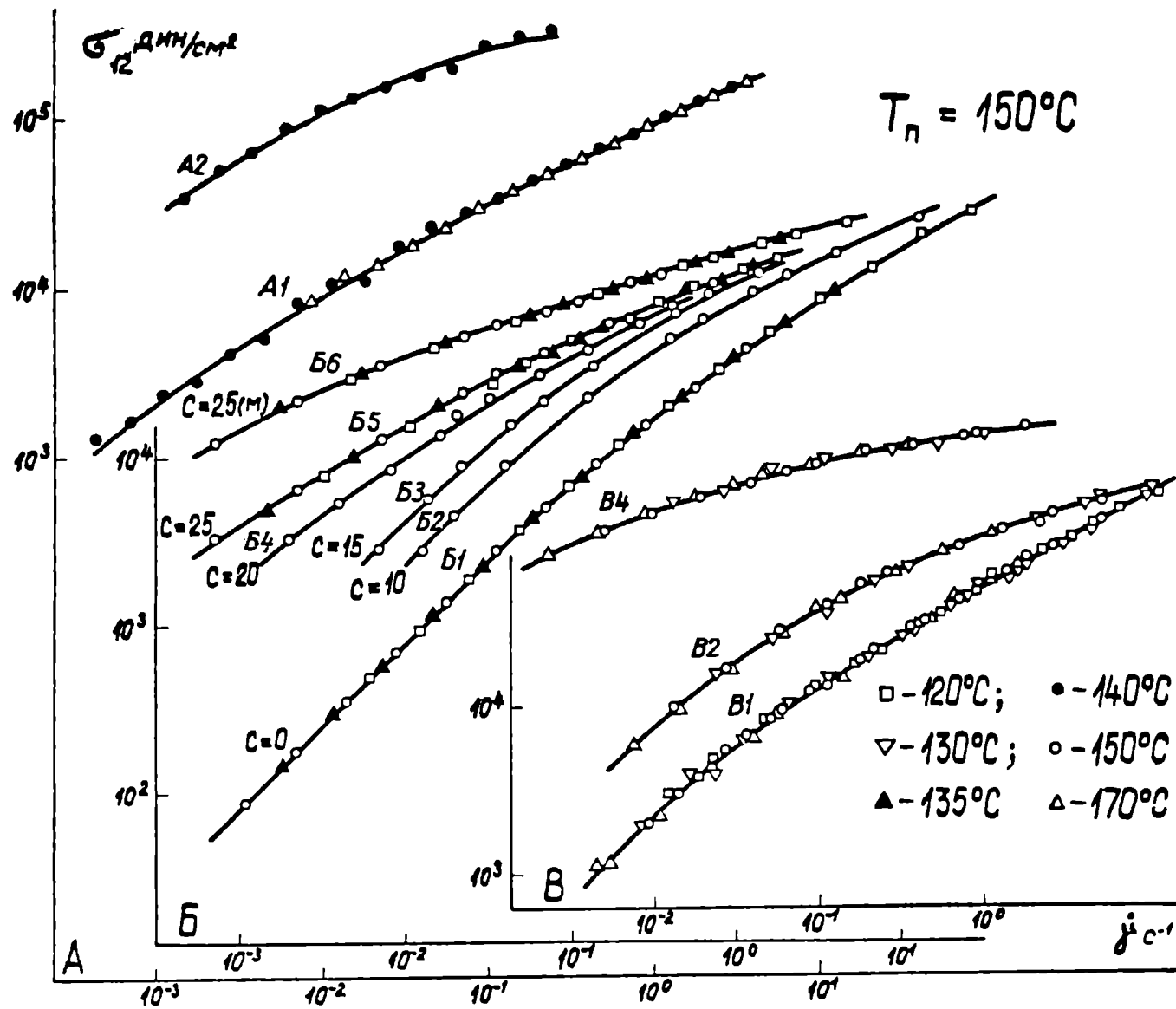


Рис. 3.7. Кривые течения матриц (ПЭНП) и композитов.

вило, повышает ΔH_0 , однако структура разветвленности может приводить к экстремальному характеру изменения ΔH_0 от разветвленности, что было показано на модельных полиальфаолефинах / 321, 322 /.

Все исследованные композиты на основе ПЭНП характеризуются концентрацией наполнителя $C > C_k$. Поэтому, естественно, концентрационное приведение кривых течения (в отличие от температурного приведения) линейным преобразованием координат невозможно. Вязкость в зависимости от скорости сдвига можно аппроксимировать использованной в п.2.3.4 трехпараметровой зависимостью $\eta/\eta_0 = 1/[1 + \theta_1 \dot{\gamma}^{\alpha_1}]$, где θ_1 - характерное время релаксации; α_1 - показатель темпа снижения вязкости от скорости сдвига. Наполнение влияет на θ_1 в большей мере, нежели на η_0 , а значение α_1 , начиная с некоторого наполнения $C > C_k$, практически не изменяется (рис.3.8).

Для матрицы А1 значения $\theta_1 = 348$ с и $\alpha_1 = 1,2$, а для композита А2 $\theta_1 = 1510$ с и $\alpha_1 = 1,2$. На рис.3.9 приведены отношения η_k/η_n от C при разных $\dot{\gamma}$, а также разных σ_{12} . При высоких значениях $\dot{\gamma}$ и σ_{12} резко снижается η_k/η_n

3.2. Нормальные напряжения и высокоэластичность.

Наполненные полимерные системы сохраняют способность к большим обратимым деформациям, сопровождающим течение. Однако введение твердых частиц приводит к снижению обратимых деформаций расплава, оцениваемых по разбуханию экструдата / 323-327 /, т.е. косвенно, так как однозначной методики для количественной оценки обратной деформации по разбуханию экструдата нет / 328, 329 /.

Вполне универсальной характеристикой накопленной деформации при стационарном сдвиговом течении является отношение P_w/σ_{12} . Влияние наполнения на P_w при стационарном сдвиговом течении исследовалось лишь в нескольких работах, не давших определенного ответа на

поставленный вопрос. В / 330 / результаты опытов (сравнивая при одинаковых $\dot{\gamma}$) обобщались в виде соотношения $P_{wk} = P_{wm} (1 - \alpha c)$, откуда следовало, что введение наполнителя снижает первую разность нормальных напряжений (см. также /331/). На подобной композиции для тех же условий нами установлено / 332 / обратное, т.е., что P_w при одинаковых $\dot{\gamma}$ увеличивается с наполнением. То же было затем показано в / 333-335 /.

3.2.1. Модельные композиции.

Результаты опытов на модельных композициях, приведенные к $T = 60^\circ\text{C}$, отображены на рис.3.2в. При этом Q_T (как и для ненаполненных растворов и расплавов полимеров) был одинаковым для σ_{12} и P_w , что свидетельствует о пропорциональности модуля $G_e = 2\sigma_{12}^2 / P_w$ абсолютной температуре, т.е. кажущаяся теплота активации коэффициента нормальных напряжений при постоянном P_w равна удвоенной теплоте активации вязкости при постоянном σ_{12} .

В области предельно низких $\dot{\gamma}$, когда сопротивление течению определяется исходной структурой, $P_w \sim \sigma_{12}^2$. С ростом скоростей сдвига и частичным разрушением исходной структуры $P_w \sim \sigma_{12}^q$, где q имеет минимум, значение которого тем ниже, чем больше наполнение. В области больших скоростей сдвига $q \rightarrow 2$ для всех композиций. Чем выше наполнение, тем, при одинаковых σ_{12} , значения P_w меньше (рис.3.10); ~~Древиски~~ при одинаковых $\dot{\gamma}$, как следует из рис.3.14, $P_{wk} \geq P_{wm}$

3.2.2. Композиты на основе ПЭНП.

Функция $P_w(\dot{\gamma})$ определялась для А1 и А2 (рис.3.11). Трудности при определении P_w в приборах конус-плоскость у расплавов / 336, 337 / усугубляются при исследовании композитов на их осно-

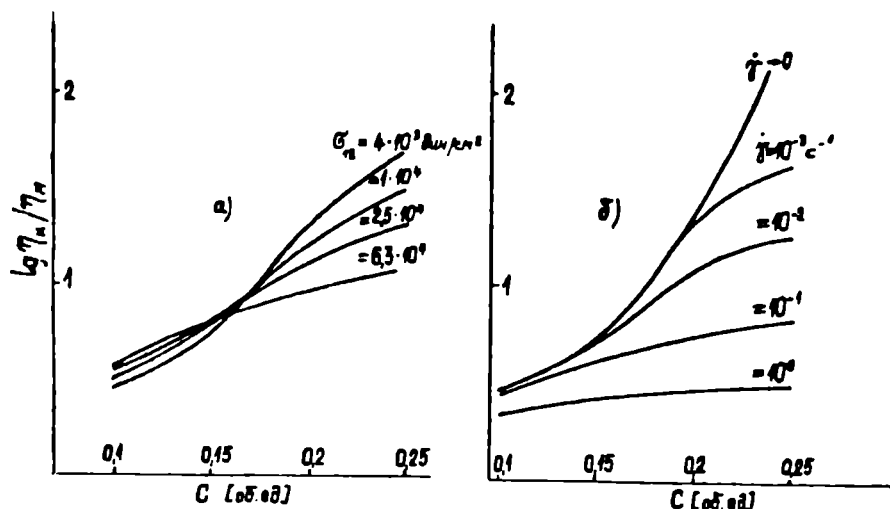


Рис. 3.9. Влияние наполнения на отношение η_k / η_m сопоставляя при а) одинаковых σ_{12} и б) одинаковых γ . Композиты серии Б. $T_m = 150^\circ\text{C}$.

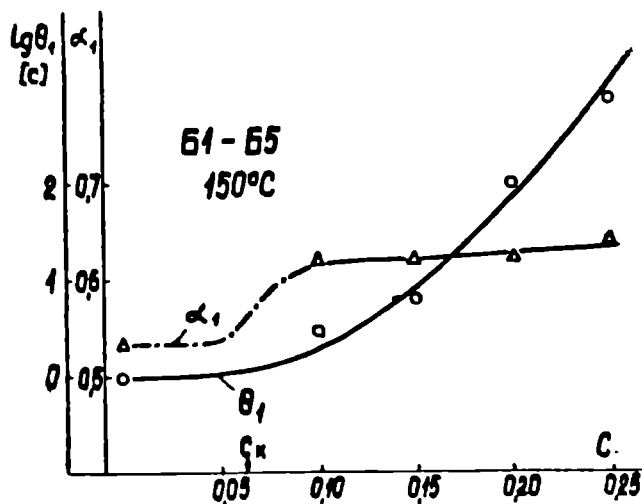


Рис. 3.8. Влияние наполнения на параметры α_1 и θ_1 зависимости $\eta / \eta_0 = 1 / [1 + \theta_1 \dot{\gamma}^{\alpha_1}]$.

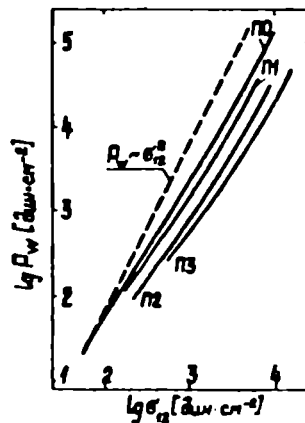


Рис. 3.10. Соотношения между первой разностью нормальных и сдвиговыми напряжениями для матрицы и композитов.

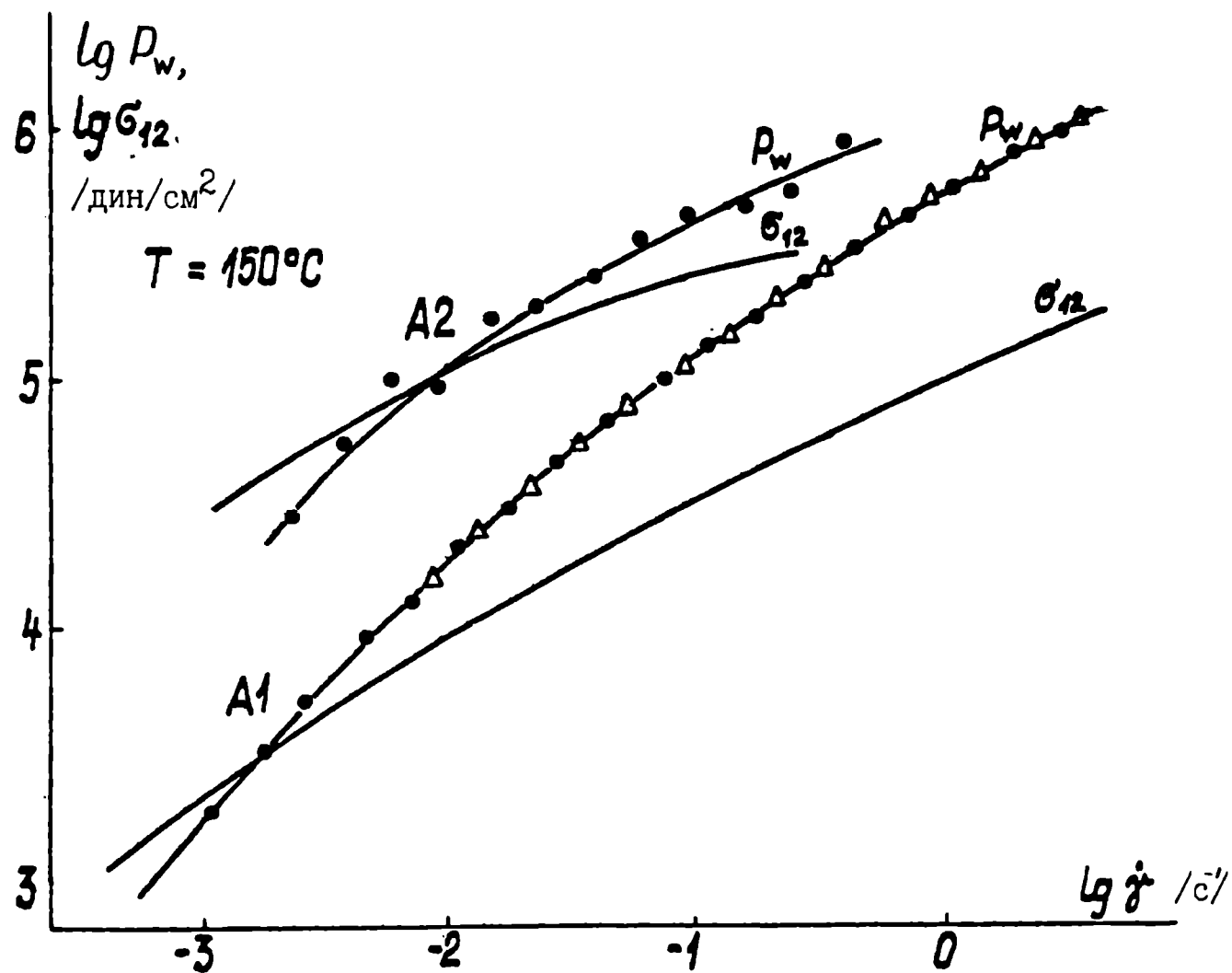


Рис. 3.II. Первая разность нормальных напряжений матрицы A1 и композита A2 (Для сопоставления показаны кривые течения). Обозначения те же, что на рис.3.7.

ве. При выдавливании материала для установки заданного значения зазора между конусом и плоскостью в узле реогониометра R -18 использовался специальный убираемый при измерении упор / 338 /.

Как следует из рис.3.II, общие закономерности влияния наполнения на $P_w(\dot{\gamma})$ и $P_w(\sigma_{12})$, установленные для модельных композиций, сохраняются, а именно: при одинаковых $\dot{\gamma}$ значения $P_{wk} > P_{wm}$, и с увеличением $\dot{\gamma}$ отношение P_{wk}/P_{wm} снижается и, как показано на модельной композиции, стремится к единице. При одинаковых σ_{12} имеет место $P_{wk} < P_{wm}$. Темп снижения эффективной вязкости, характеризуемый показателем α_1 , медленно растет и выходит на асимптотическое значение с ростом C , а показатель α_2 темпа снижения коэффициента нормальных напряжений в соотношении $\alpha/\alpha_0 = 1/[1 + (\theta_2 \dot{\gamma})^{\alpha_2}]$ при тех же C увеличивается. Трехпараметровыми зависимостями такого вида удастся с точностью $\pm 30\%$ описать $\eta(\dot{\gamma})$ и $\alpha(\dot{\gamma})$, однако связать параметры θ_2 и α_2 с θ_1 и α_1 , предположив, как в / 286 /, что $\theta_1 = \theta_2$, а $\alpha_2 = 2\alpha_1$, не удастся. Поэтому изменение η_0 , α_0 , θ и α в зависимости от C (рис.3.8) отражает только тенденции изменения материальных функций с наполнением.

Следует отметить, что, как у модельных материалов серии II, так и расплавов ПЭНП серии А модуль $G_e = \sigma_{12}^2 / \rho_w$ постоянен только в пределе малых $\dot{\gamma}_a$. У матрицы AI в интервале σ_{12} от 10^4 до 10^5 дин/см² разность нормальных напряжений $\rho_w \sim \sigma_{12}^{1.37}$. Модуль G_e с увеличением $\dot{\gamma}$ или σ_{12} растет. Наполнение увеличивает модуль. Поэтому упругие потенциалы Бартенева-Хазановича / 340 / и Чогла, использованные для текучих полимерных систем в / 34I /, отражают полученную из результатов опыта зависимость $\sigma_{12}(\dot{\gamma}_e)$ лучше, чем упругий потенциал кинетической

теории высокоэластичности резин или потенциал Муни-Ривлина, предсказывающие постоянство модуля сдвига.

3.3. Сопоставление частотных вязкоупругих функций с зависимостью коэффициентов эффективной вязкости и нормальных напряжений от скорости деформации.

Подобие зависимостей коэффициентов вязкости и первой разности нормальных напряжений при простом сдвиге с коэффициентами динамической вязкости $\eta' = G''/\omega$ и жесткости $\alpha' = G'/\omega^2$ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ или частоты деформирования ω соответственно, вытекающие из ряда феноменологических и молекулярных моделей, обстоятельно рассмотрено в / 6 /.

Коротационные квазилинейные вязкоупругости приводят к соотношениям

$$\sigma_{12}(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} = G''(\omega) ; \quad (3.2)$$

$$P_w(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} = 2G'(\omega) , \quad (3.3)$$

которые подтверждаются для расплавов мономолекулярных полимеров с линейным строением макромолекул.

Отклонения от (3.2) и (3.3) связаны с полимолекулярностью полимера и с влиянием наполнения.

Актуальность выявления причин выполнения или невыполнения равенств (3.2) и (3.3) подчеркнута в / 342 /. Отметим лишь, что

введение физической нелинейности позволяет в принципе получать произвольные соотношения между динамическими вязкоупругими функциями и коэффициентами вязкости и первой разности нормальных напряжений.

3.3.1. Модельные композиции.

Функции $\eta(\dot{\gamma})$, $\eta'(\omega)$ и $\eta^*(\omega)$, а также $\alpha(\dot{\gamma})$ и $\alpha'(\omega)$ для П0, П1, П2 и П3 отображены на рис.3.12. Можно совместить $\eta(\dot{\gamma})$ и $\eta'(\omega)$, полагая $\dot{\gamma} = a'(\dot{\gamma}) \cdot \omega$ (см.рис.3.13а). Как видно, функции $a(\dot{\gamma})$ для П0, П1 и П2 приводятся к одной умножением на множитель $A_{\dot{\gamma}}$ (для П3 такое совмещение можно осуществить только при $\dot{\gamma} > 3,2 \text{ сек}^{-1}$), в таком случае $\eta(\dot{\gamma}) = \eta'(a'\omega)$, а, учитывая правило совмещения функций $\eta(\dot{\gamma})$ матрицы и композитов при наполнениях $C < C_k$ (рис.3.4, III вид),

$$\eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} = a_m \cdot a_{\dot{\gamma}} \cdot \omega} = a' \omega, \quad (3.4)$$

где $a_m = f(\dot{\gamma})$ матрицы; $a_{\dot{\gamma}} = f(c)$

Соотношение (3.4) позволяет определять эффективную вязкость композита в зависимости от скорости сдвига по частотной зависимости динамической вязкости матрицы и отношению начальных вязкостей композита к матрице.

Для матрицы П0, как и для расплавов и растворов полимеров, выполняется эмпирическое соотношение / 343, 344 /

$$\eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} = \omega} = |\eta^*(\omega)|. \quad (3.5)$$

Для наполненных систем соотношение (3.5) может быть обобщено в виде

$$\eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} = a^* \omega} = |\eta^*(\omega)|. \quad (3.5a)$$

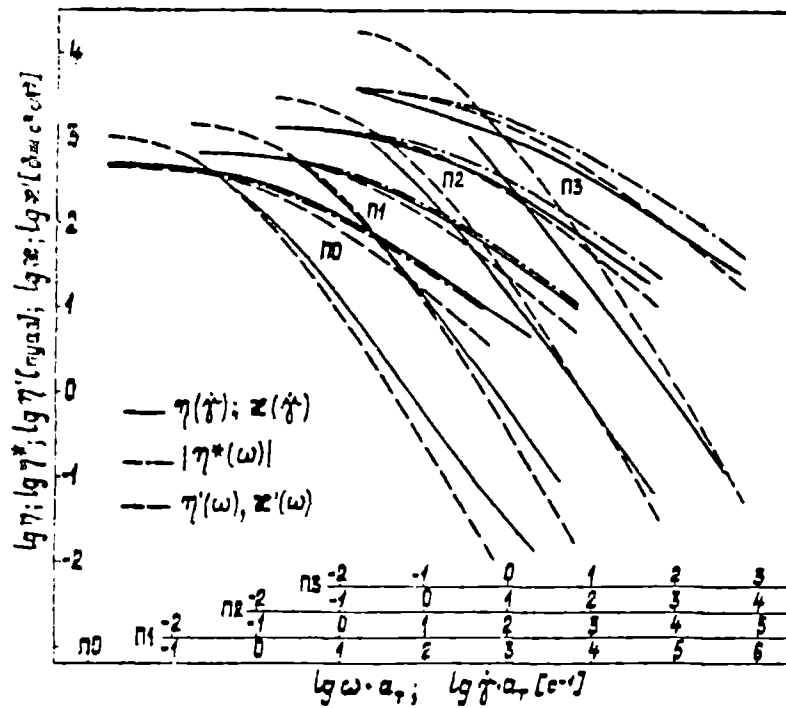


Рис. 3.12. Сопоставление коэффициентов вязкости и первой разности нормальных напряжений в зависимости от скорости сдвига с функциями $\eta'(\omega)$ и $\varepsilon'(\omega)$ для матрицы П0 и композитов П1, П2 и П3.

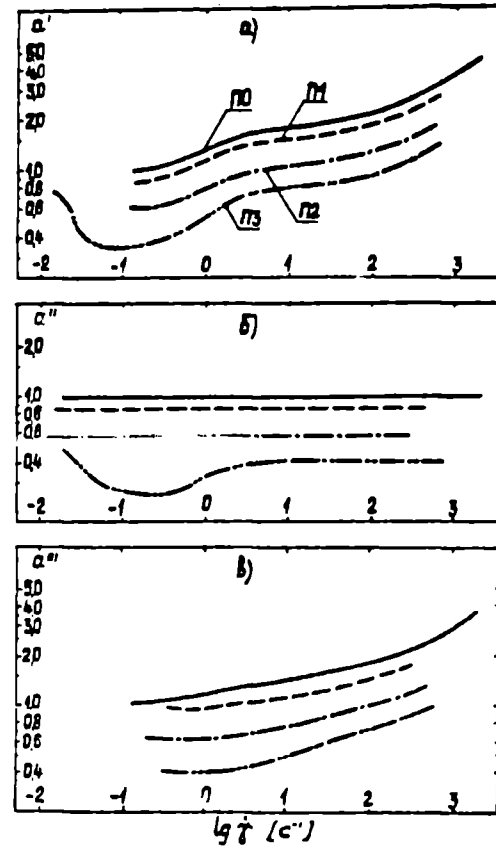


Рис. 3.13. Функции совмещения $\eta'(\omega)$ и $\eta(\dot{\gamma})$ - а); $|\eta^*(\omega)|$ и $\eta(\dot{\gamma})$ - б); $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon(\dot{\gamma})$ - в) для матрицы П0 и композитов П1, П2 и П3.

Как следует из рис.3.13б, для наполнений $C < C_k$ значение a'' не зависит от $\dot{\gamma}$, а только от C . Для композиции ПЗ это справедливо, если $\dot{\gamma} > 6,3 \text{ с}^{-1}$.

Коэффициенты α и α' также можно совместить, приняв $\dot{\gamma} = a'''(\dot{\gamma}) \cdot \omega$. Функции совмещения $a'''(\dot{\gamma})$ приведены на рис.3.13в. Для П0 во всем исследованном диапазоне частот и скоростей сдвига $a'(\dot{\gamma}) > 1$; $a'' > 1$ и $a''' > 1$, изменяясь, в исследованном диапазоне скоростей сдвига и частот, от 1 до 4,5 и 4,0 соответственно; для композиций П1, П2 и ПЗ a' , a'' и a''' могут быть меньше единицы, по крайней мере, в ограниченном диапазоне $\dot{\gamma}$, на что, по-видимому, впервые было обращено внимание в / 268 /.

Установленный факт, что $a' \neq a'''$, свидетельствует о различных вкладах разрушенной доли исходной структуры матрицы или композитов в касательные и в первую разность нормальных напряжений.

Аналогами $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ при стационарном течении являются соответственно $b_{12}(\dot{\gamma})$ и $\rho_w(\dot{\gamma})$. Отношение ^(значений) этих функций композитов к их значениям для матрицы в области верхней границы исследованного интервала по $\dot{\gamma}$ становится практически постоянным. Однако выявлены следующие существенные особенности (рис.3.14):
 1) $1 < b_{12k}/b_{12m} < G_k''/G_m''$ при каждом из C , и значения этих отношений увеличиваются с наполнением; 2) $\rho_{wk}/\rho_{wm} < G_k'/G_m'$ при каждом из C , а ρ_{wk}/ρ_{wm} стремится, независимо от объемного наполнения, к значению, близкому к единице, т.е. ρ_w при достаточно больших скоростях сдвига практически не зависит от C , а b_{12} и η в тех же условиях растут с наполнением. Этот установленный нами феномен объясняется увеличением в результате наполнения числа эффективных зацеплений на молекулу и изменением числа этих эффективных узлов в системе в зависимости от интенсивности деформирования. Физические связи наполнитель-наполнитель композиции ПЗ (вторичная сетка), а затем и связи полимер-наполнитель разрушаются

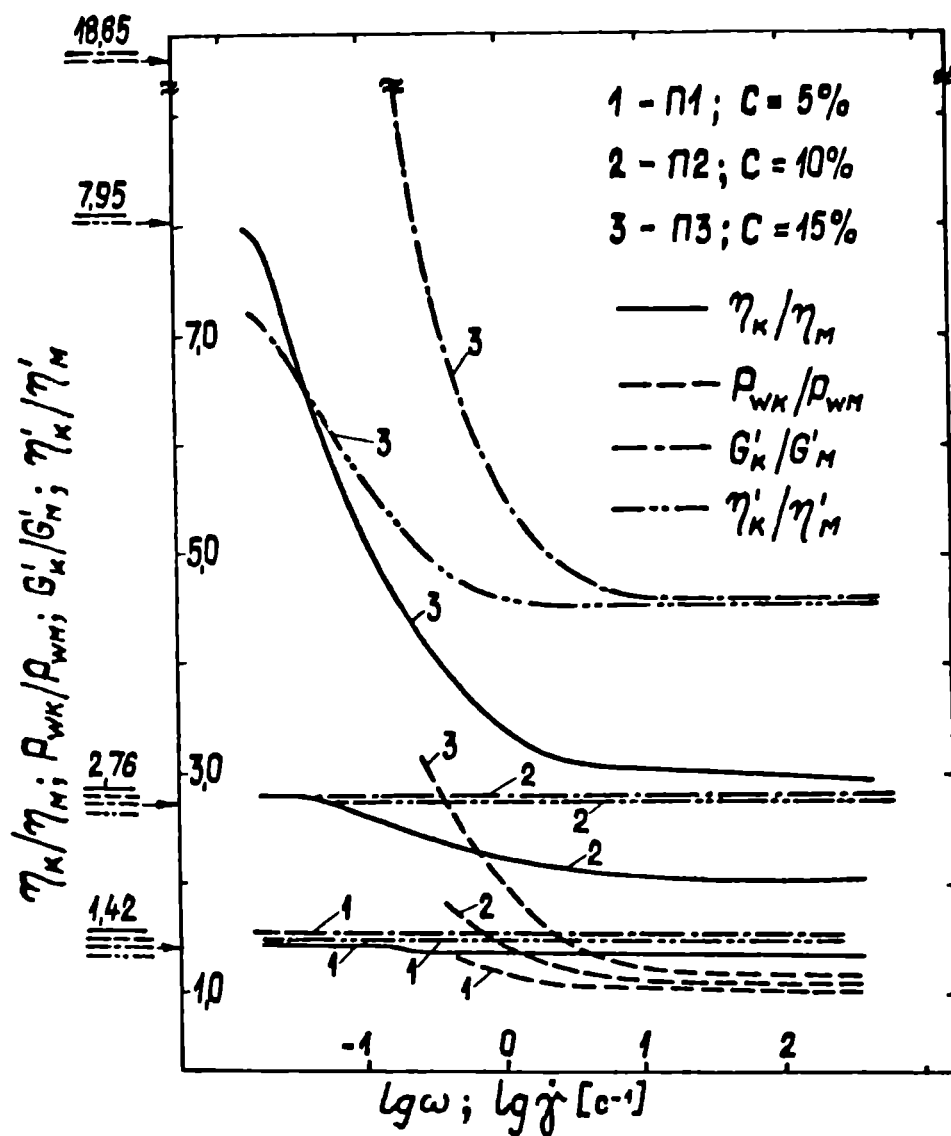


Рис. 3.14. Влияние $\dot{\gamma}$ на отношения η_k/η_m и $P_{вк}/P_{вм}$ в сопоставлении с влиянием на частотные зависимости η'_k/η'_m и G'_k/G'_m . Стрелки у оси ординат указывают на значения тех же отношений при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow 0$. $T_n = 60^\circ\text{C}$.

(вероятность образования этих связей уменьшается) тем больше, чем выше интенсивность деформирования и соответствующее ей напряжение сдвига. Начиная с определенных скоростей и напряжений сдвига эти связи не успевают образоваться и текущий композит представляет собой систему, состоящую из матрицы и частиц наполнителя, не входящих в сетку зацеплений и поэтому не влияющих на первую разность нормальных напряжений, которая обусловлена в этих условиях лишь способностью к большим деформациям матрицы.

Отношение касательных напряжений композиций σ_{12K} к касательным напряжениям в матрице σ_{12M} увеличивается при введении наполнителя за счет роста числа эффективных зацеплений на молекулу. По мере увеличения $\dot{\gamma}$ отношение $\sigma_{12K}/\sigma_{12M}$ резко снижается из-за уменьшения числа эффективных зацеплений. Когда дополнительные зацепления, образованные частицами наполнителя, разрушаются, отношение вязкостей стабилизируется, однако касательные напряжения в композиции продолжают быть выше касательных напряжений в матрице. Это влияние наполнителя на вязкость матрицы обусловлено гидродинамическими эффектами как влияние любых жестких включений на вязкость жидкости.

Отсюда следует, что наполнитель сферической формы, не связанный физическими связями с матрицей, увеличивая вязкость, не изменяет первую разность нормальных напряжений в композите по сопоставлению с нормальными напряжениями в матрице. Сказанное относится и к системам, в которых при течении обратимо утрачены физические связи между частицами наполнителя и матрицы.

Так как упругие деформации, накопленные в текущей системе, определяются отношением $P_w/2\sigma_{12}$, а модуль высокоэластичности $2\sigma_{12}^2/P_w$, то наполнение снижает накопленную деформацию и увеличивает модуль расплава.

В системах, в которых наполнитель не связан физическими связя-

ми с матрицей, это происходит только за счет увеличения в результате введения наполнителя касательных напряжений. В такой ситуации увеличение модуля высокоэластичности пропорционально увеличению вязкости в квадрате (при одинаковых $\dot{\gamma}$).

"Разрушение" физических связей полимер-наполнитель понимается как выход частиц наполнителя из молекулярного взаимодействия, обуславливающего образование флуктуационной сетки. При этом, естественно, сохраняются связи между поверхностью наполнителя и макромолекулами полимера относительно низкой молекулярной массы, не входящими в сетку зацеплений, а также с молекулами растворителя. Именно отношение ρ_{wk} / ρ_{wm} является критерием вклада образованных наполнителем временных узлов в высокоэластичность системы. Способность полимерных жидкостей накапливать большие обратимые деформации обусловлена (в терминах модели флуктуационной сетки зацеплений) конформационной энтропией сетки. Модуль высокоэластичности сетки прямо пропорционален числу временных узлов. Наполнение за счет адсорбционного взаимодействия матрицы с поверхностью наполнителя увеличивает эффективное число узлов сетки, следовательно, и модуль G_e . Отсюда в наполненной системе, сопоставляя при одинаковых B_{12} , обратимая деформация γ_e должна быть ниже.

Число эффективных цепей флуктуационной сетки ν можно определить исходя из модуля высокоэластичности на плато / 6 /. Если $G'_m(\omega)$ приводится к $G'_k(\omega)$ линейным преобразованием координат (вдоль оси модулей), то $\nu_k / \nu_m = G'_k / G'_m$ при произвольном значении ω . Отсюда у П1, П2 и П3 число эффективных цепей и, следовательно, узлов, будет в 1,42, 2,76 и 5,03 раз больше, нежели у матрицы. Увеличение числа эффективных узлов сетки, если $C < C_k$ прямо пропорционально C ; если же $C > C_k$, то увеличение числа эффективных цепей больше из-за образования вторичной сетки.

Если указанное приведение по наполнению справедливо и для G'' ,

то относительный вклад наполнения в число эффективных узлов можно вычислить из G_k''/G_m'' .

3.3.2. Композиты на основе ПЭП.

Сопоставление функций $\eta(\dot{\gamma})$ с $\eta'(\omega)$; $\eta(\dot{\gamma})$ с $|\eta^*(\omega)|$ для материалов серии Б и, кроме того, функций $\alpha(\dot{\gamma})$ и $\alpha'(\omega)$ для материалов серии А отражено на рис.3.15 и 3.16. Закономерности, выявленные на модельных композитах серии П, сохраняются: по мере увеличения C (при одинаковых $\dot{\gamma}$ и ω) неравенство $\eta' < \eta$ переходит в неравенство $\eta' > \eta$. То же отмечается при сопоставлении α' с α . Формально указанные результаты наиболее просто объяснить на примере модельных материалов П0, П1 и П2 (все $C < C_k$). Функции $\lg G_k''(\omega)$ приводятся к $\lg G_m''(\omega)$ сдвигом вдоль вертикальной оси на $\lg a_0$ (по типу I на рис.3.4), а сопоставляемые с ними функции $\lg b_{12k}(\lg \dot{\gamma})$ к $\lg b_{12m}(\lg \dot{\gamma})$ - сдвигом вдоль вертикальной оси на тот же множитель a_0 и, кроме того, горизонтальным сдвигом на множитель $a_{\dot{\gamma}}$ (тип III рис.3.4). Множитель $a_{\dot{\gamma}}$ и предопределяет превышение значений $\eta'(\omega)$ над $\eta(\dot{\gamma})$ при $\dot{\gamma} = \omega$. Если же $C > C_k$, то на указанные эффекты накладывается влияние разрушения вторичной сетки наполнителя. Причины выполнения или невыполнения равенств (3.2) и (3.3) можно объяснить, рассматривая схему механизма изменения структуры в расплаве (матрице) и композите при сдвиговом течении.

Модели, приводящие к (3.2) и (3.3), не предполагают каких-либо изменений в структуре. В действительности же, начиная с определенных $\dot{\gamma}$ и b_{12} , зависящих при заданной температуре от M и MMP , исходная структура изменяется (см. п.7.2.2) и равенства (3.2) и (3.3) не выполняются.

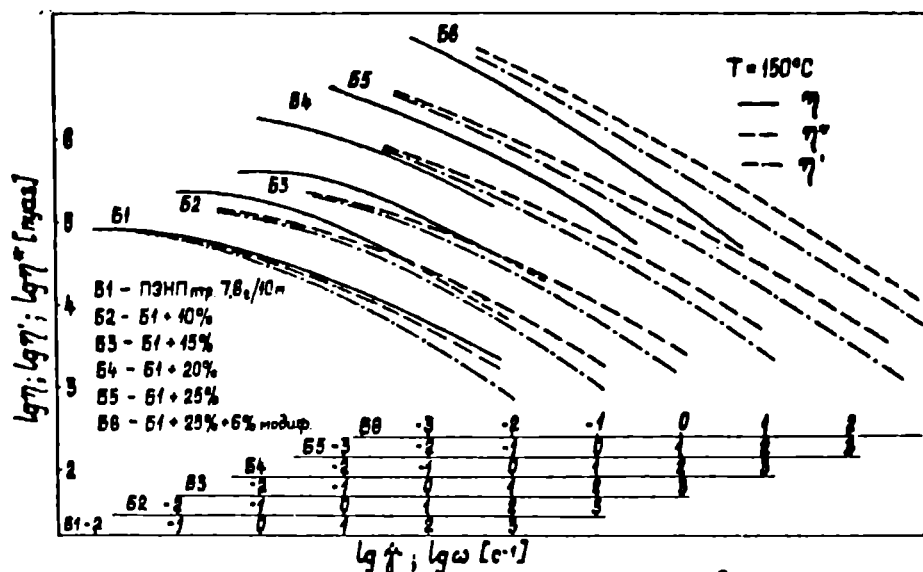


Рис. 3.15. Сопоставление функций $\eta(\dot{\gamma})$; $\eta'(\omega)$; $|\eta^*(\omega)|$. Материалы серии Б.

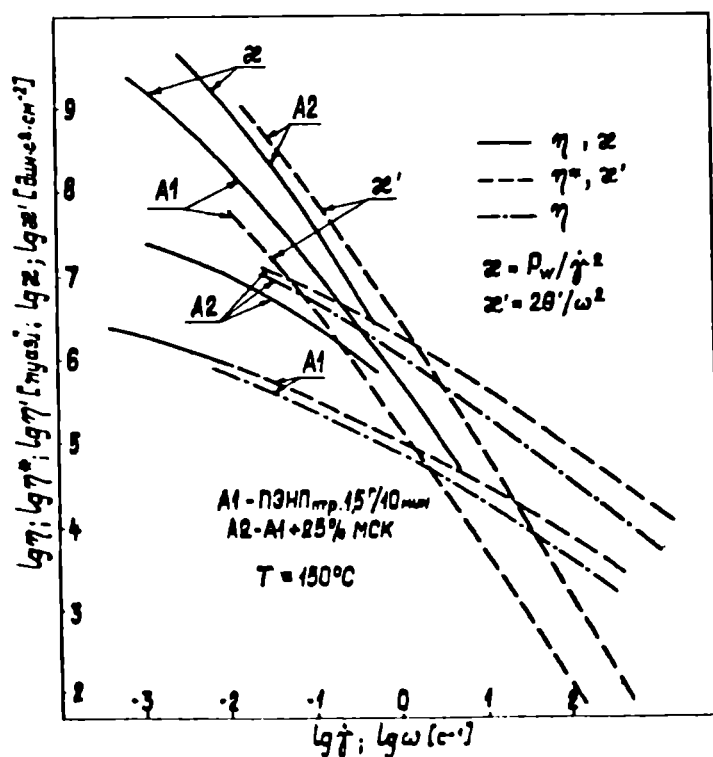


Рис. 3.16. Сопоставление функций $\eta(\dot{\gamma})$; $\eta'(\omega)$; $|\eta^*(\omega)|$ и $z(\dot{\gamma})$ с $z'(\omega)$. Матрица А1 и композит А2.

Феноменологически сказанное выражается в усечении релаксационного спектра. Исключить влияние напряжения при определении $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$ нельзя - σ_{12} функционально связано с $\dot{\gamma}$. Скорость сдвига в "свободной" (не входящей в граничные слои наполнителя) матрице больше, чем задаваемая. В случае малоамплитудного периодического сдвига (частотной механической спектрометрии) влияние напряжения исключается (амплитуда напряжения поддерживается достаточно малой) а частота деформирования композита в целом и "свободной" матрицы одинакова, что исключает изменение исходной структуры материала. Поэтому вместо (3.2) и (3.3), выполняющихся для расплавов мономолекулярных полимеров, для наполненных расплавов и расплавов полимолекулярных полимеров выступают равенства

$$\eta'(a'\omega) = \eta(\dot{\gamma}) ; \quad 2G'(a'''\omega) = P_w(\dot{\gamma}) \quad (3.6)$$

Для расплавов полимолекулярных полимеров $a'(\dot{\gamma}) \geq 1$ и $a'''(\dot{\gamma}) \geq 1$. Наполнение уменьшает значения a' и a''' , а знак неравенства может изменяться на обратный (рис.3.13, 3.15).

3.4. Описание сопротивления стационарному течению нелинейными моделями вязкоупругих жидкостей.

3.4.1. Дифференциальные модели.

Записывая реологическое уравнение состояния ЛТВ в лагранжевых координатах и осуществляя переход от лагранжевых координат к эйлеровым, автоматически учитываются большие деформации и, как следствие, предсказывается появление при простом сдвиговом течении нормальных компонент тензора напряжений. Операция дифференцирования $\partial/\partial t$ для лагранжевой системы координат при переходе к эйлеровой заменяется оператором дифференцирования. Если свойства среды в лагранжевых координатах описываются уравнениями (2.3),

(2.4), то в эйлеровой системе отсчета эти уравнения выразятся:

$$\underline{\underline{b}} = \sum_{n=1}^N \underline{\underline{b}}_n, \quad (3.7)$$

$$\underline{\underline{b}}_n + \theta_n \mathcal{D} \underline{\underline{b}}_n / \mathcal{D}t = \eta_n \underline{\underline{e}}, \quad (3.7a)$$

или

$$\underline{\underline{b}}_n + \theta_n \mathcal{D} \underline{\underline{b}}_n / \mathcal{D}t = \eta_n \underline{\underline{e}} + \theta_{,n} \mathcal{D} \underline{\underline{e}} / \mathcal{D}t, \quad (3.8)$$

где $\mathcal{D}/\mathcal{D}t$ - оператор дифференцирования Яуманна / 345 / - для ротационных систем координат.

Для кодеформационной системы координат

$$\underline{\underline{b}}_n + \theta_n \delta \underline{\underline{b}}_n / \delta t = \eta_n \underline{\underline{e}} \quad (3.9)$$

или

$$\underline{\underline{b}}_n + \theta_n \delta \underline{\underline{b}}_n / \delta t = \eta_n \underline{\underline{e}} + \theta_{,n} \delta \underline{\underline{e}} / \delta t, \quad (3.10)$$

где $\delta/\delta t$ - оператор дифференцирования Олдройда / 346 /; $\underline{\underline{e}}$ - тензор скорости деформации.

Для установившегося режима сдвигового течения из (3.7), (3.7a) и (3.8) следуют корреляции (3.3) и (3.4) и, кроме того, равенство $D_{w_2}(\dot{\gamma}) = -G'(\omega)$. Результаты по (3.7) и (3.9) или (3.7) и (3.10) зависят от видов тензоров при замене частной производной оператором дифференцирования в (2.3) и (2.4). Если используются ковариантные тензоры, то

$$b_{12}(\dot{\gamma}) = b_{21}(\dot{\gamma}) = \eta_0 \dot{\gamma}; \quad D_w(\dot{\gamma}) = -D_{w_2}(\dot{\gamma}) = 2\eta_0 \dot{\gamma}^2 \Lambda, \quad (3.11)$$

Если же используются контравариантные тензоры, то

$$b_{12}(\dot{\gamma}) = b_{21}(\dot{\gamma}) = \eta_0 \dot{\gamma}; \quad D_w(\dot{\gamma}) = 2\eta_0 \dot{\gamma}^2 \Lambda; \quad D_{w_2}(\dot{\gamma}) = 0, \quad (3.12)$$

где $\eta_0 = \sum_n \eta_n$; $\Lambda = \sum_n \theta_n$ для (3.7) и $\eta_0 = \sum_n \eta_n$; $\Lambda = \sum(\theta_n - \theta_{,n})$ для (3.10).

Из (3.11) и (3.12) следует, что использование оператора

$\delta/\delta t$ предсказывает: а) независимость коэффициентов сдвиговой вязкости и нормальных напряжений от скорости сдвига; б) отношение $\rho_{w2}/\rho_w = -1$ для ковариантного и $\rho_{w2}/\rho_w = 0$ для контравариантного случая. Эти модели в / 38 / названы квазилинейными. Из п.3.3 следует, что для исследуемых матриц и композитов (3.3), (3.4), (3.II) и (3.I2) не выполняются. Дальнейшее рассмотрение упомянутых квазилинейных моделей для исследуемых матриц и композитов на их основе не имеет смысла.

Был предложен нелинейный оператор^{оп} дифференцирования по времени / 347 / $\mathcal{F}_{\alpha, \beta, \gamma'}$, устраняющий различия между ковариантной и контравариантной записями тензоров в лагранжевой системе координат.

Из результатов п.2.4.1.1 следует, что линейное деформирование исследованных расплавов и растворов описывается обобщенной моделью Максвелла. Это позволяет записать:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \sum_{n=1}^N \underline{\underline{\sigma}}_n ; \underline{\underline{\sigma}}_n (1 + \theta_n \mathcal{F}_{\alpha, \beta, \gamma'}) = G_n \theta_n \underline{\underline{e}} \quad (3.I3)$$

Подбор параметров α , β и γ' , входящих в структуру оператора $\mathcal{F}_{\alpha, \beta, \gamma'}$, требует, кроме материальных функций, выразить сопротивление установившемуся продольному течению со скоростью деформации растяжения $\dot{\gamma}$.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sum_{n=1}^N \frac{G_n \theta_n}{1 + (a \dot{\gamma} \theta_n)^2}, \quad \rho_w(\dot{\gamma}) = 2 \dot{\gamma} \sum_{n=1}^N \frac{G_n \theta_n^2}{1 + (a \dot{\gamma} \theta_n)^2}, \quad \frac{\rho_{w2}}{\rho_w} = \alpha - 1, \quad (3.I4)$$

$$\text{продольная вязкость } \bar{\eta}(\bar{\dot{\gamma}}) = \sum_{n=1}^N \frac{3 G_n \theta_n}{1 - \alpha \bar{\dot{\gamma}} \theta_n + (\beta \bar{\dot{\gamma}}^2 \theta_n)^2},$$

где $a^2 = 1 + \gamma'(\alpha - 3/2\beta - \alpha(\alpha - \beta))$; $\beta^2 = \alpha(3\beta - 2\alpha) + 3\gamma'(\alpha - 3/2\beta)$

Как видно, для определения η и ρ_w (но не ρ_{w2}) при сдвиговом течении достаточно знания $a(\alpha, \beta, \gamma')$, не конкретизируя значений α, β, γ' .

Из результатов опыта, на основе определенных из релаксационно-

го спектра значений G_n и θ_n находились оптимальные с позиций минимума среднеквадратичного отклонения

$$S = \min \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\eta_{i \text{ расч.}} - \eta_{i \text{ эксп.}}}{\eta_{i \text{ эксп.}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_{wi \text{ расч.}} - \rho_{wi \text{ эксп.}}}{\rho_{wi \text{ эксп.}}} \right)^2 \right] \quad (3.15)$$

значения параметров модели.

Результаты расчета на ЭВМ (используя процедуру глобального минимума) приведены в таблице 3.1 и отображены на рис.3.17. Столь большие расхождения расчета с опытом объясняются обсуждавшимся в п.3.3 невыполнением равенств (3.3) и (3.4), которые должны выполняться по модели (3.14).

Для описания существенной нелинейности полимерной жидкости была предложена модель / 348 /. Сопоставление расчетов по модели / 348 / с результатами опытов приводится в / 349, 350 /. Особенностью / 349, 350 / было ограничение расчета малым числом времен релаксации ($N = 1$ или 2), что ухудшало описание результатов опыта при малых $\dot{\gamma}$. Для установившегося сдвигового течения модель приводит к зависимостям (если пользоваться классическим потенциалом сеточной теории высокоэластичности):

$$\bar{b}_{12}(\dot{\gamma}) = (\eta_0/\theta) \left[(1-\delta)x + 3\delta x / (1-x^2) \right];$$

$$\rho_w(\dot{\gamma}) = (\eta_0/\theta) 2x^2 / \sqrt{1-x^2};$$

$$\dot{\gamma} = (1/\theta)x \left[\exp 2\beta(1-1/\sqrt{1-x^2}) / (1-x^2) \right],$$

где x - параметр, δ - отношение времени ретардации к времени релаксации ($0 \leq \delta \leq 1$); β - безразмерный параметр ($0 \leq \beta \leq 1$), характеризующий гибкость макромолекул. Для описания кривых течения П0 - П3 принято, как и в / 349 /, $\beta = 0$ и $\delta = 0$; $N = 33$.

В таком случае

$$\eta(\dot{\gamma}) = 2 \sum_{n=1}^N G_n \theta_n / (1 + \sqrt{1 + (2\theta_n \dot{\gamma})^2}); \quad (3.16)$$

$$\rho_w(\dot{\gamma}) = \sqrt{2} \sum_{n=1}^N G_n (\sqrt{1 + (2\theta_n \dot{\gamma})^2} - 1) / \sqrt{1 + \sqrt{1 + (2\theta_n \dot{\gamma})^2}}.$$

Результаты расчета по (3.16) также приведены в таблице 3.1 и отображены на рис.3.17. В виде (3.16) модель не содержит реологических параметров и описывает $\underline{\underline{b}}_{12}(\dot{\gamma})$ и $\underline{\underline{\rho}}_w(\dot{\gamma})$ матрицы с точностью, сопоставимой с точностью их экспериментального определения. Однако композиты П1, П2, П3 описываются тем хуже, чем больше концентрация наполнителя C .

Вероятно, для композитов необходимо подобрать другую форму упругого потенциала или учесть параметр β , так как наполнение увеличивает жесткость макромолекул.

3.4.2. Интегральные модели.

Линейные интегральные модели (2.8) и (2.9) могут быть обобщены, используя тензоры больших деформаций, причем результата зависит от вида тензора. Используя эйлеровы ортонормальные декартовы координаты в качестве системы отсчета, исходя из (2.6), можно записать соотношения (3.17) по (3.19); которые в / 38 / отнесены к квазилинейным, т.е. геометрически нелинейным

$$\underline{\underline{G}}(t) = -\rho \underline{\underline{I}} + \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\underline{\underline{\Gamma}}(t,t')}{dt'} dt', \quad (3.17)$$

$$\underline{\underline{G}}(t) = -\rho \underline{\underline{I}} + \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\underline{\underline{C}}(t,t')}{dt'} dt'; \quad (3.18)$$

$$\underline{\underline{G}}(t) = -\rho \underline{\underline{I}} + \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\underline{\underline{B}}(t,t')}{dt'} dt', \quad (3.19)$$

а исходя из (2.9)

$$\underline{\underline{G}}(t) = -\rho \underline{\underline{I}} + \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \underline{\underline{\Gamma}}(t,t') dt'; \quad (3.20)$$

$$\underline{\underline{G}}(t) = -\rho \underline{\underline{I}} + \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \underline{\underline{C}}(t,t') dt', \quad (3.21)$$

Таблица 3.1

Описание материальных функций $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$ и $\rho_w(\dot{\gamma})$ некоторыми нелинейными
дифференциальными реологическими уравнениями

№№ модели	Аппроксимация соотношениями (модель)	Мате- риал	Пара- метр Q	Относительные отклонения			
				максимальные		среднеквадратные	
				по γ	по ρ_w	по γ	по ρ_w
I. / 347 /	(3.14)	П0	0,653	41,6	56,57	15,48	27,30
		П1	0,790	43,08	52,92	17,8	26,99
		П2	1,237	47,05	52,69	20,75	23,73
		П3	1,890	59,36	67,89	27,84	39,17
2. / 348 /	(3.16)	П0	-	7,94	13,38	3,69	6,66
		П1	-	20,11	52,56	10,52	37,29
		П2	-	56,35	279,14	34,19	238,41
		П3	-	81,20	459,75	54,72	391,91

$$\underline{\underline{C}}(t) = -\rho \underline{\underline{I}} + \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \underline{\underline{B}}(t,t') dt', \quad (3.22)$$

где $d\underline{\underline{\Gamma}}(t,t')/dt'$ - тензор коротационной скорости деформации, $\underline{\underline{C}}(t,t')$ - тензор деформации Коши; $\underline{\underline{B}}(t,t')$ - тензор деформации Фингера; $\underline{\underline{I}}$ - единичный тензор; ρ - изотропное давление.

В случае простого сдвигового течения (3.17) и (3.20) приводят к (3.7) и (3.7а); модели (3.18) и (3.21) - к ковариантному обобщению, т.е. (3.11), а модели (3.19) и (3.20) - к контр-вариантному обобщению, т.е. (3.12). Для описания $\eta(\dot{\gamma})$ и $\mathcal{X}(\dot{\gamma})$ вводят физическую нелинейность, представляя функции релаксации в (3.18) или (3.19), а также функцию памяти в (3.21) или (3.22) зависимыми от второго инварианта тензора деформации $\underline{\underline{I}}_2$ или скорости деформации $\underline{\underline{I}}_2^D$. Инварианты тензора напряжений - из-за математических сложностей обычно не применяются. Обобщения (3.17) и (3.20) для построения физически нелинейных моделей также не применяются из-за прогнозируемого ими равенства $\rho_w(\dot{\gamma}) = -2\rho_{w2}(\dot{\gamma})$, что для большинства растворов и расплавов промышленно синтезируемых полимеров не выполняется. Введение физической нелинейности в виде зависимости от накопленной при течении упругой энергии использовано в [23, 35], и эта модель будет применена при рассмотрении влияния периодического деформирования большими амплитудами на вязкоупругость расплавов и их композиций (глава 4) и влияния стационарного сдвигового течения на линейную вязкоупругость (глава 6). Она рассматривается отдельно в п.3.4.2.1. Физические нелинейные интегральные модели, являющиеся обобщением (3.18), (3.19), (3.21) и (3.22), можно разделить на два вида, содержащие: 1) нелинейную функцию релаксации, зависящую от $\underline{\underline{I}}_2$, и 2) нелинейную функцию памяти, зависящую от $\underline{\underline{I}}_2^D$ или $\underline{\underline{I}}_2$. Каждый из видов можно разделить на три группы, где 1) отражает модульную нелинейность, когда скорость деформирования изменяет значения

дискретного или непрерывного спектра времен релаксации, не изменяя значений времен релаксации; 2) – релаксационную нелинейность, где с изменением скорости деформирования изменяются только времена релаксации, не изменяя значений H или G_n и 3) – общую нелинейность, когда как значения спектра, так и времена релаксации зависят от скорости сдвига.

Общие зависимости для обоих видов моделей приводятся в таблице 3.2. В таблице 3.3 приведены выражения для функций влияния и материальных функций $\eta(\dot{\gamma})$ и $\rho_w(\dot{\gamma})$ для ^{моделей} использованных при описании наложения периодического сдвига на стационарное течение. Таблица 3.4 содержит параметры, входящие в материальные функции для композиций П0, П1 – П3, которые определялись по минимуму суммы квадратов относительных отклонений.

Выражения, содержащие $H(\theta) d \lg \theta$, интегрировались по Симпсону с дискретным шагом $\Delta \lg \theta = 0,1$ лог.единиц в пределах $\lg \theta = 2,4$ до $\lg \theta = -5$ (вместо $\pm \infty$). Обзор , охватывающий большое число моделей, дается в / 228, 238 /. Сопоставление рассчитанных $\eta(\dot{\gamma})$ и $\rho_w(\dot{\gamma})$ с полученными из опыта для 4,7 и 8 моделей отражает рис.3.18.

3.4.2.1. Тиксотропная модель течения вязкоупругих жидкостей / 23, 351, 356 /.

Релаксационную нелинейность в этой модели отражает функция влияния (функция тиксотропии), зависящая от накопленной при течении упругой энергии. Физические предпосылки такого подхода восходят к работам / 7, 357 /. Модель использовалась нами для анализа периодического деформирования конечными амплитудами и его совмещения со стационарным течением (глава 6). Модель использует контравариантное обобщение Олдройда и предполагает, что при тече-

Вид моделей	Общие реологические уравнения и зависимости для установившегося стационарного сдвигового течения	Примечания
I Нелинейная функция релаксации	$\sigma(t) = -pI + \int_{-\infty}^t (G(t-t'; \bar{\Pi}_e(t')) [(1+\epsilon)(d\bar{B}(t,t')/dt') + \epsilon(dC(t,t')/dt')] dt'$ $G(t-t'; \bar{\Pi}_e(t')) = \int_{-\infty}^t H(\theta) F(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) \exp - \left\{ \int_{t'}^t \varphi(\theta; \bar{\Pi}_e(t'')) \theta^{-1} dt'' \right\} d \ln \theta.$ $G(t-t'; \bar{\Pi}_e(t')) = \sum_n G_n F(\theta_n; \bar{\Pi}_e(t')) \exp - \left\{ \int_{t'}^t \varphi(\theta_n; \bar{\Pi}_e(t'')) \theta^{-1} dt'' \right\}.$ $\sigma_{12}(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta F(\theta; \dot{\gamma})}{\varphi(\theta; \dot{\gamma})} d \ln \theta; \quad P_w(\dot{\gamma}) = 2 \dot{\gamma}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta^2 F(\theta; \dot{\gamma})}{\varphi(\theta; \dot{\gamma})^2} d \ln \theta.$	1) Конкретные формы функций влияния $F(\theta; \bar{\Pi}_e(t'))$ и $\varphi(\theta; \bar{\Pi}_e(t'))$ для использованных моделей приводятся в таблице 3.3. 2) а) Если $F(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) = 1$ и $\varphi(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) \neq 1$ - релаксационная нелинейность; б) Если $F(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) \neq 1$ и $\varphi(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) = 1$ - модульная нелинейность.
II Нелинейная функция памяти	$\sigma(t) = -pI + \int_{-\infty}^t [\mu_1(t-t'; \bar{\Pi}(t')) \bar{B}(t,t') + \mu_2(t-t'; \bar{\Pi}(t')) C(t,t')] dt';$ $\mu_1 = (1+\epsilon) \mu(t-t'; \bar{\Pi}(t')); \quad \mu_2 = \epsilon \mu(t-t'; \bar{\Pi}(t'));$ $\mu(t-t'; \bar{\Pi}(t')) = \int_{-\infty}^t H(\theta) f(\theta; \bar{\Pi}(t')) \exp - \left\{ \int_{t'}^t \varphi(\theta; \bar{\Pi}(t'')) \theta^{-1} dt'' \right\} \theta^{-1} d \ln \theta;$ $\mu(t-t'; \bar{\Pi}(t')) = \sum_n (G_n / \theta_n) f(\theta_n; \bar{\Pi}(t')) \exp - \left\{ \int_{t'}^t \varphi(\theta_n; \bar{\Pi}(t'')) \theta^{-1} dt'' \right\}.$ <p>а) Если $\bar{\Pi} = \bar{\Pi}_e$, то:</p> $\sigma_{12}(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta f(\theta; \dot{\gamma})}{\varphi(\theta; \dot{\gamma})^2} d \ln \theta; \quad P_w(\dot{\gamma}) = 2 \dot{\gamma}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta^2 f(\theta; \dot{\gamma})}{\varphi(\theta; \dot{\gamma})^3} d \ln \theta.$ <p>б) Если $\bar{\Pi} = \bar{\Pi}_0$, то:</p> $\sigma_{12}(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \theta^{-1} d \ln \theta \int_0^{\dot{\gamma}} f(\theta; s; \dot{\gamma}) e^{-\int_s^{\dot{\gamma}} \varphi(\theta; s'; \dot{\gamma}) ds'} s ds;$ $P_w(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma}^2 \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \theta^{-1} d \ln \theta \int_0^{\dot{\gamma}} f(\theta; s; \dot{\gamma}) e^{-\int_s^{\dot{\gamma}} \varphi(\theta; s'; \dot{\gamma}) ds'} s ds,$ <p style="text-align: center;">где $s = t - t'$.</p>	в) Если $F(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) \neq 1$ и $\varphi(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) \neq 1$ - обшая нелинейность. 3) а) Если $f(\theta; \bar{\Pi}(t')) = 1$ и $\varphi(\theta; \bar{\Pi}(t')) \neq 1$ - релаксационная нелинейность; б) Если $f(\theta; \bar{\Pi}(t')) \neq 1$ и $\varphi(\theta; \bar{\Pi}(t')) = 1$ - модульная нелинейность; в) Если $f(\theta; \bar{\Pi}(t')) \neq 1$ и $\varphi(\theta; \bar{\Pi}(t')) \neq 1$ - обшая нелинейность.

Таблица 3.3

№№ мо- дели	Функции влияния и материальные функции $\eta(\dot{\gamma})$ и $\varkappa(\dot{\gamma})$, использованных интегральных моделей
3 [352]	$F(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t')) = 1/[1 + \alpha^2 \theta_n^2 \bar{\mathbb{I}}_e(t')]$; $\Phi(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t'')) = 1$. $\eta(\dot{\gamma}) = \sum_n G_n \theta_n / (1 + \alpha^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}^2)$; $\varkappa(\dot{\gamma}) = \sum_n G_n \theta_n^2 / [1 + \alpha^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}^2]$.
4 [238]	$F(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t')) = 1$; $\Phi(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t'')) = 1 + [\alpha \theta_n (\bar{\mathbb{I}}_e(t''))^{1/2}]^\beta$, $\eta(\dot{\gamma}) = \sum_n G_n \theta_n / [1 + (\alpha \theta_n \dot{\gamma})^\beta]$; $\varkappa(\dot{\gamma}) = \sum_n G_n \theta_n^2 / [1 + (\alpha \theta_n \dot{\gamma})^\beta]^2$.
5 [238]	$F(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t')) = 1/[1 + \theta^2 \bar{\mathbb{I}}_e(t')]^c$; $\Phi(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t'')) = [1 + (\alpha \theta^2 \bar{\mathbb{I}}_e(t''))^\beta] / [1 + \theta^2 \bar{\mathbb{I}}_e(t'')]^c$. $\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty H(\theta) d\theta / [1 + (\alpha \theta^2 \dot{\gamma}^2)^\beta]$; $\varkappa(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty H(\theta) \theta (1 + \theta^2 \dot{\gamma}^2)^c d\theta / [1 + (\alpha \theta^2 \dot{\gamma}^2)^\beta]$.
6 [352]	$f(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t')) = 1/[1 + \alpha^2 \theta_n^2 \bar{\mathbb{I}}_e(t')]$; $\varphi(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t'')) = 1$. $\eta(\dot{\gamma}) = \sum_n G_n \theta_n / (1 + \alpha^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}^2)$; $\varkappa(\dot{\gamma}) = \sum_n G_n \theta_n^2 / (1 + \alpha^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}^2)$.
7 [238]	$f(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t')) = 1$; $\varphi(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t'')) = 1 + [\alpha \theta_n (\bar{\mathbb{I}}_e(t''))]^\beta$. $\eta(\dot{\gamma}) = \sum_n G_n \theta_n / [1 + (\alpha \theta_n \dot{\gamma})^\beta]^2$; $\varkappa(\dot{\gamma}) = \sum_n G_n \theta_n^2 / [1 + (\alpha \theta_n \dot{\gamma})^\beta]^3$.
8 [353- 355]	$f(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t')) = \alpha \cdot \exp\{-\beta[\bar{\mathbb{I}}_e(t') - 3]^{1/2}\} + (1 - \alpha) \cdot \exp\{-c[\bar{\mathbb{I}}_e(t') - 3]^{1/2}\}$; $\varphi(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t'')) = 1$. $\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty H(\theta) [\alpha(1 - \beta \theta \dot{\gamma})^{-2} + (1 - \alpha)(1 + c \theta \dot{\gamma})^{-2}] d\theta$; $\varkappa(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty H(\theta) \theta [\alpha(1 + \beta \theta \dot{\gamma})^{-3} + (1 - \alpha)(1 + c \theta \dot{\gamma})^{-3}] d\theta$.
9 [238]	$f(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t')) = [1 + (\alpha \theta^2 \bar{\mathbb{I}}_e(t'))^\beta] / [1 + \theta^2 \bar{\mathbb{I}}_e(t')]^{1/c}$; $\varphi(\theta; \bar{\mathbb{I}}_e(t'')) = [1 + (\alpha \theta^2 \bar{\mathbb{I}}_e(t''))^\beta] / [1 + \theta^2 \bar{\mathbb{I}}_e(t'')]^{1/c}$. $\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty H(\theta) d\theta / [1 + (\alpha \theta^2 \dot{\gamma}^2)^\beta]$; $\varkappa(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty H(\theta) \theta (1 + \theta^2 \dot{\gamma}^2)^c d\theta / [1 + (\alpha \theta^2 \dot{\gamma}^2)^\beta]$.

Примечание: значение параметра α для моделей 3 и 6 то же, что и для модели 1 (см. (3.14) и табл. 3.1).

Таблица 3.4

Численные значения параметров моделей, входящих в выражения материальных функций материалов П0 - П3.

№ модели	Материал	Параметры			Относительные отклонения, %			
					максимальные		среднеквадратические	
		а	в	с	по $\gamma(\dot{\gamma})$	по $\alpha(\dot{\gamma})$	по $\gamma(\dot{\gamma})$	по $\alpha(\dot{\gamma})$
3.	П0 - П3	те же, что для I модели (см.табл.3.I)						
4.	П0 П1 П2 П3	0,549 0,707 1,187 2,466	0,994 0,954 0,912 0,809	- - - -	43,90 41,54 41,52 28,06	57,83 47,70 41,67 37,78	23,21 22,02 21,19 15,30	25,36 23,10 22,11 16,28
5.	П0 П1 П2 П3	0,509 0,694 1,532 4,815	0,576 0,575 0,589 0,475	0,288 0,287 0,338 0,168	10,33 9,00 12,88 15,96	27,39 27,75 22,09 21,92	3,89 4,65 3,33 6,69	9,40 9,78 9,56 8,23
6.	П0 - П3	те же, что для I (см.табл.3.I) и 3 модели						
7.	П0 П1 П2 П3	0,248 0,317 0,512 0,845	0,745 0,735 0,717 0,684	- - - -	11,05 14,75 16,67 39,20	36,23 30,11 28,51 44,19	7,46 9,87 9,51 20,22	13,24 13,21 13,92 20,51
8.	П0 П1 П2 П3	8,84 10^{-4} 5,36 10^{-4} 5,56 10^{-4} 2,70 10^{-5}	1,40 10^{-3} 1,18 10^{-3} 2,04 10^{-3} 6,63 10^{-4}	0,244 0,292 0,457 0,661	18,45 18,61 23,67 44,21	9,92 7,55 11,43 32,14	4,60 5,51 6,23 16,03	3,37 4,46 6,23 15,89
9.	П0 - П3	те же, что для 5 модели						

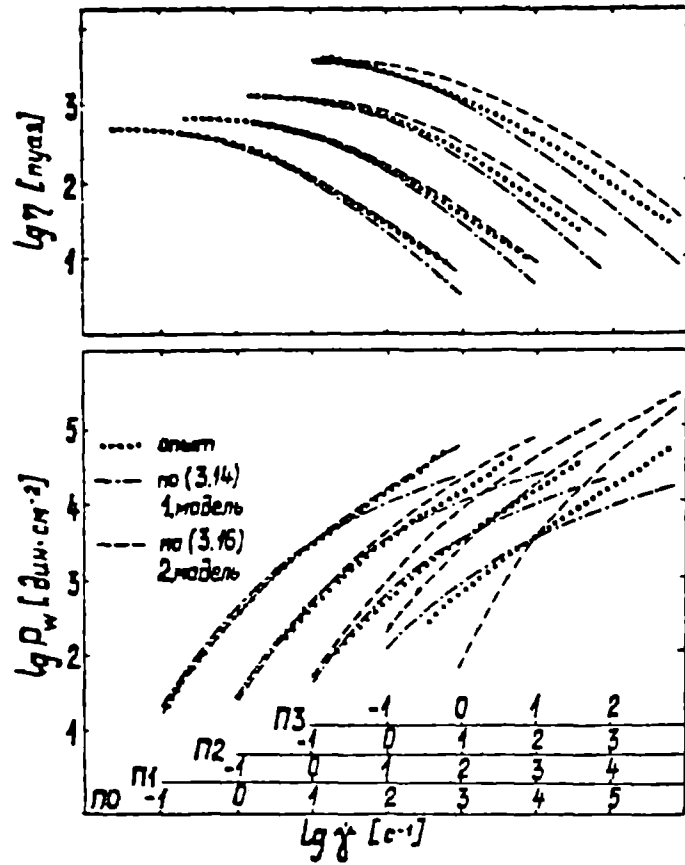


Рис. 3.17. Описание результатов опыта для П0 – П3 реологическими моделями с операторной нелинейностью (3.14) и моделью (3.16).

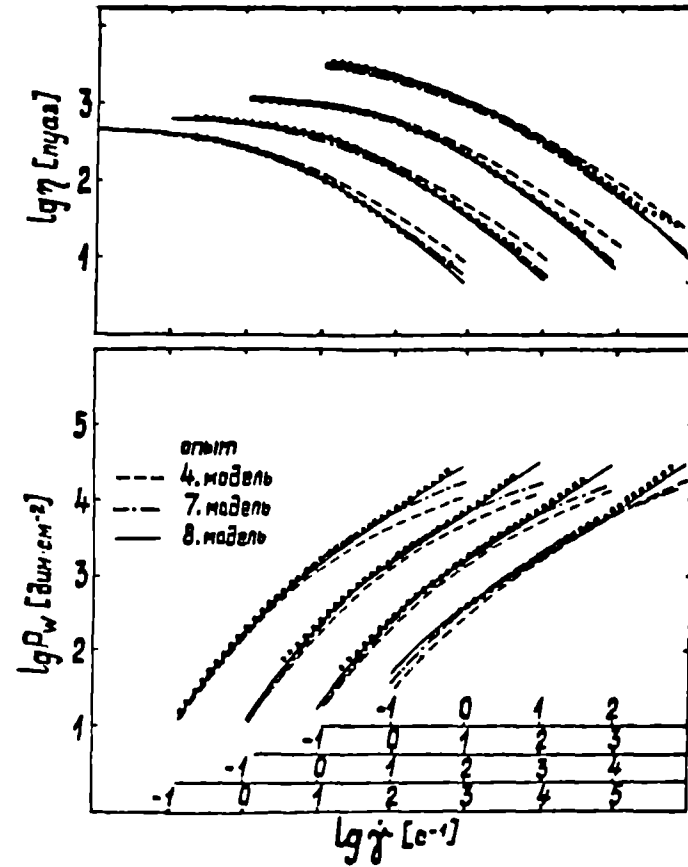


Рис. 3.18. Описание тех же результатов, что и на рис. 3.17. некоторыми интегральными реологическими моделями.

нии часть механической энергии расходуется на обратимое (тиксо-
тропное) разрушение структуры полимерной жидкости, которая кон-
сервируется в среде и расходуется при снижении интенсивности де-
формирования на восстановление структуры. Основные соотношения мо-
дели:

$$\bar{\sigma}_{12}(t) = \int_{S(t)}^{\infty} N(s) ds \int_{-\infty}^t e^{-s(t-t')} \dot{\gamma}(t') dt'; \quad (3.23)$$

$$P_w(t) = \int_{S(t)}^{\infty} N(s) ds \int_{-\infty}^t e^{-s(t-t')} \dot{\gamma}(t'') dt' dt'', \quad (3.24)$$

$$\mathcal{Y}(S(t)) = S(t) \left| \int_{-\infty}^t e^{-s(t-t')} \dot{\gamma}(t') dt' \right|, \quad (3.25)$$

где $S(t)$ - функция изменения частотного релаксационного спектра,
имеющая смысл индекса s -элемента спектра, в котором в момент t
реализуется восстановление или разрушение, т.е. достигается энер-
гия $\partial_{\Delta}^* = \partial_s \Big|_{s=S(t)}$; $\mathcal{Y}(S)$ - функция тиксотропии. Если (3.25)
дает неоднозначную функцию $S(t)$, то интегрирование в (3.23) и
(3.24) производится по тем участкам спектра, для которых $\mathcal{Y}(S)$
меньше правой части (3.25). При установившемся течении $\lim_{t \rightarrow \infty} S(t) =$
 $= S_0$ и

$$\bar{\sigma}_{12}(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma} \int_{S_0}^{\infty} N(s) s^{-1} ds, \quad (3.26)$$

$$P_w(\dot{\gamma}) = 2 \dot{\gamma}^2 \int_{S_0}^{\infty} N(s) s^{-2} ds \quad (3.27)$$

В / 358 / указывалось, что для некоторой довольно широкой об-
ласти $S(t)$ функцию тиксотропии $\mathcal{Y}(S)$ можно представить линей-
ной в виде

$$\mathcal{Y}(S) = Re_e^*(s) = aS, \quad (3.28)$$

где Re_e^* - критическое число Рейнольдса (см.п.7.4). Для многих расплавов принималось, что Re_e^* является постоянной величиной. Условие для нахождения $S(t)$, предполагающее разрушение структуры по достижении Re_e^* , записываются:

$$Re_e S(t) = \Psi(S(t)) \quad (3.29)$$

Для установившегося стационарного течения

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta(Re_e \cdot S_0) = - \int_{-\infty}^{S_0} N(s) s^{-1} ds \quad (3.30)$$

Ядро интеграла $\eta'(\omega) = \int_0^{\infty} N(s) s ds / (s^2 + \omega^2)$ можно представить ступенчатой функцией

$$\frac{s}{s^2 + \omega^2} = \begin{cases} 1/s & s > \omega \\ s & s < \omega \end{cases}$$

и тогда

$$\eta'(\omega) \approx \int_{\omega}^{\infty} N(s) s^{-1} ds \quad (3.31)$$

Из сравнения (3.31) и (3.30) следует, что $\eta'(\omega)$ и $\eta(\dot{\gamma})$ смещены друг относительно друга на $\lg Re_e^*$, что и является приближенным методом определения $\Psi(s)/s = a(s)$, где a характеризует минимальную деформацию, с которой начинается разрушение структуры. На рис.3.19 приводятся функции $\eta(\dot{\gamma}) ; \int_{S_0}^{\infty} N(s) s^{-1} ds$ от S и $\Psi(s)$ для расплавов серии В (табл.2.5). Штрихпунктирной линией показана $\Psi(s)$, когда в (3.28) $a = 1$. Из спектров частот релаксации (рис.2.10) вычислялись интегралы $\int_s^{\infty} N(s) d \ln s$, сравнением зависимости которых от нижнего предела интегрирования с зависимостью $\eta(\dot{\gamma})$ и находилась функция тиксотропии $\Psi(s)$. Эта функция используется при рассмотрении периодического деформирования конечными амплитудами (см.п.4.4). На рис.3.20 сопоставлен расчет с экспериментом для материалов серии А и Б в предположении $\Psi(s) = a s$, где $a = const$ (естественно, что при $a = f(s)$ можно для $\eta(\dot{\gamma})$

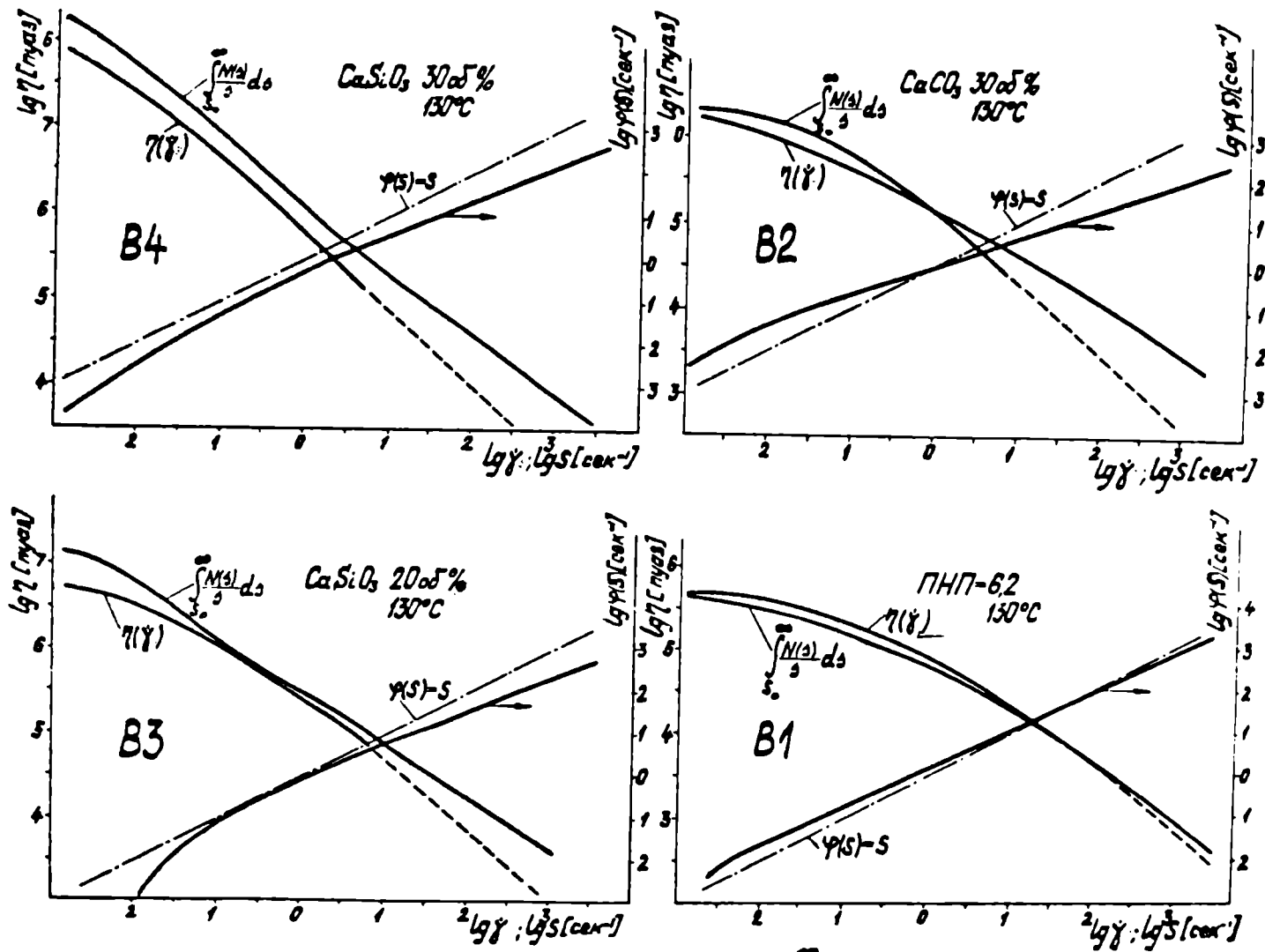


Рис. 3.19. Функции $\eta(\gamma)$; $\gamma(S)-S$; $\eta(\gamma)$; $\int \frac{N(s)}{s} ds$ для материалов серии В.

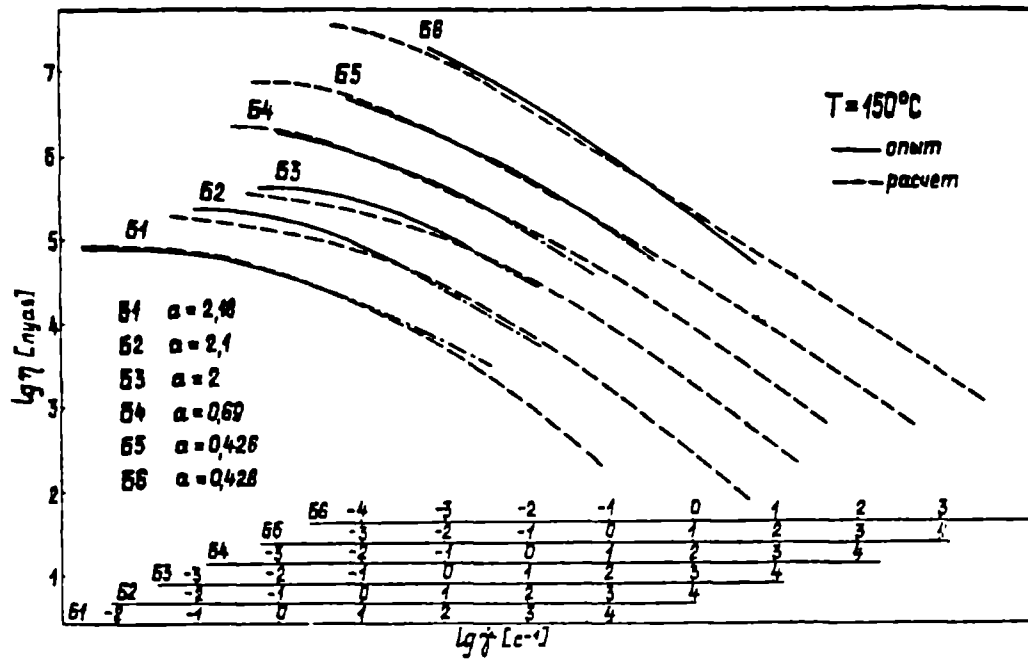


Рис. 3.20^а. Сопоставление экспериментальных результатов с расчетными по тиксотропной модели [57] при условии $\varphi(s) = aS$. Значения константы "а" указаны на рисунке. Материалы серии Б.

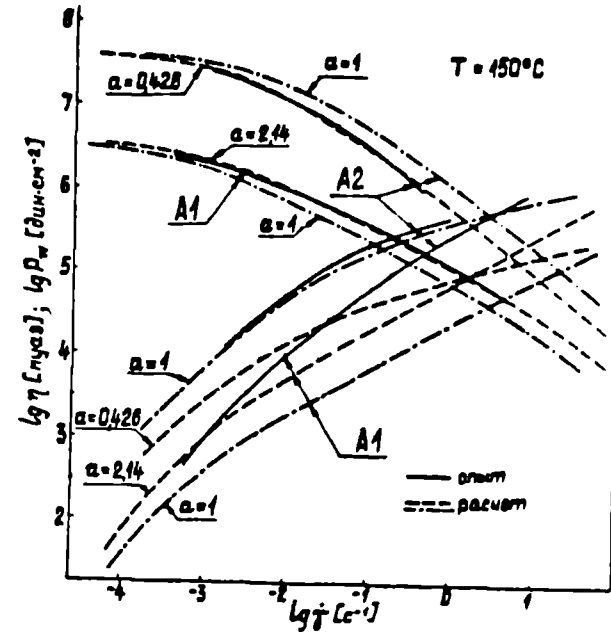


Рис. 3.20^б. То же, что и на рис. 3.19. для $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$. Значения "а" указаны на рисунке. Матрица А1 и композит А2.

или $\mathcal{E}(\dot{\gamma})$ получить полное соответствие расчета с опытом). Как видно из рис.3.20а, упрощение $Q = const$ приводит к удовлетворительному для ряда задач описанию. При удовлетворительном описании $\eta(\dot{\gamma})$ и при тех же значениях Q модель предсказывает заниженные по сравнению с опытом P_w для матрицы и завышенные – для композита (рис.20б). Именно поэтому было предложено не ортогональное усечение спектра, а плавное, "размазанное" на некоторую область релаксационных частот / 6 /. Однако закон такого усечения спектра представляет дополнительную частотную функцию, определяемую подбором, что физически, очевидно, оправдано, однако существенно усложняет исходную модель, оперирующую лишь двумя определяемыми из эксперимента функциями – спектром времен релаксации и функцией тиксотропии.

Выводы по главе

1. Для наполненных расплавов полимеров ($C < C_k$) возможно приведение зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$ композитов и матрицы по двум параметрам $b(C)$ и $Q_{\dot{\gamma}}$, причем $b(C)$ равен определенному при линейном деформировании, а $Q_{\dot{\gamma}}$ отражает общую закономерность снижения времен релаксации под воздействием конечного напряжения.

2. Показана возможность температурного приведения $P_w(\dot{\gamma})$ расплава композитов при помощи той же функции $Q_{\dot{\gamma}}$, что и при приведении $b_{12}(\dot{\gamma})$.

3. Первая разность нормальных напряжений P_w композитов снижается с увеличением концентрации наполнителя, если сравнение производить при одинаковых b_{12} , и увеличивается, если сравнивать при одинаковых $\dot{\gamma}$. $P_w \sim b_{12}^q$, где q проходит через минимум, значение которого тем ниже, чем больше C . При малых и больших

\bar{b}_{12} значения q^{-2} . Модуль высокоэластичности G_e матрицы и композитов увеличивается с увеличением $\dot{\gamma}$.

4. Коэффициент вязкости композитов η_k , при одинаковых \bar{b}_{12} или при одинаковых $\dot{\gamma}$ обычно больше коэффициента вязкости матрицы. При больших значениях $\dot{\gamma}$ коэффициент первой разности нормальных напряжений $\alpha_k \rightarrow \alpha_n$, что является следствием выхода при больших интенсивностях деформирования частиц наполнителя с граничными слоями из взаимодействия с высокомолекулярной частью ММР.

5. Установлено, что интегральные реологические уравнения состояния с модульной или релаксационной нелинейностью, как правило, описывают опыт для матрицы со среднеквадратичной ошибкой 15-20%. Точность аппроксимации снижается до 30% с увеличением наполнения. Модели с общей нелинейностью описывают результат опыта точнее (модель № 5, № 9). Ряд моделей приводят к одинаковым результатам при описании материальных функций, однако они предсказывают различные результаты при описании нестационарных режимов деформирования, в частности наложения периодического сдвига на стационарное течение. Тиксотропная модель, отличающаяся (в варианте ортогонального усечения спектра) простотой определения параметров модели, для прикладных целей удовлетворительно описывает результаты опыта.

Г л а в а 4.

НЕЛИНЕЙНАЯ ВЯЗКОУПРУГОСТЬ. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ СДВИГ
КОНЕЧНЫМИ АМПЛИТУДАМИ4.1. Общие закономерности сдвигового деформирования
конечными амплитудами.

4.1.1. Предел линейности деформирования.

При рассмотрении нелинейного периодического сдвига важна не только амплитуда скорости деформации $\dot{\xi}$, но и частота деформирования или, вернее, отношение частоты деформирования к некоторым (характерным) релаксационным частотам полимерной жидкости. При линейном деформировании расплавов полимеров молекулярной массы $\bar{M}_w > \bar{M}_c$ различаются релаксационные области (рис.4.1): I – текучести; III – высокоэластичности; У – стеклования, а также переходные области; II – из области текучести к области высокоэластичности и IV из области высокоэластичности в область стеклования. На рис.4.1 границы между релаксационными и переходными областями определяются значениями $t_g \delta$. В / 16 / на основании опытов с расплавами мономолекулярных полимеров показано, что в I области частот предел линейности ξ_λ обратно пропорционален ω , а во II области – от ω не зависит. Отсюда следует, что предел линейности по $\dot{\xi}$ в I области релаксационных частот не зависит от частоты деформирования, а во второй – прямо пропорционален ω ; предел линейности по амплитуде напряжения сдвига $|\sigma_{12}|_\lambda$ не зависит от частоты и одинаков для I и II релаксационных областей. Расплавы мономолекулярных полимеров линейны вплоть до разрушения, т.е. предельные амплитуды напряжения $|\sigma_{12}^*| = |\sigma_{12}|_\lambda$ и деформации $\xi^* = \xi_\lambda$. Из этого следует, что если $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 1$, то расплавы таких полимеров не тиксотропны. Отмечалось также, что ξ_λ мало зависит от ω , но каждому полимеру свойствен-

но определенное значение ξ_{λ} / 359, 360 /. Результаты / 16 / по частотной зависимости ξ_{λ} подтверждены на растворах полиизобутилена в парафиновом масле / 361 /, растворах полистирола / 362 /. Такие же результаты при периодическом сдвиге получены в / 363 / из анализа модели простой жидкости второго порядка Колемана-Нолла. Модель / 236 / (модель 9 по таблице 3.3), как и другие модели с функцией влияния (памяти или релаксации), зависящей от второго инварианта тензора скоростей деформации, независимо от ω , приводит к $\xi_{\lambda} \sim 1/\omega$, а модель / 364 / - к постоянству ξ_{λ} и ее независимости от ω во всем диапазоне частот / 363 /. Модель / 365 / предсказывает, как показано в / 366 /, минимум ξ_{λ} в области $\omega = 1/\theta_1$. Опыты в ограниченном диапазоне частот (обычно $\omega \gg 1/\theta_1$) могут создать ложное представление о независимости ξ_{λ} от частоты / 367, 368 /.

Резкость перехода от линейного деформирования к нелинейному зависит от ММР, степени наполнения и вида наполнителя, что требует регламентации методики определения ξ_{λ} . В качестве примера на рис. 4.2 приводятся результаты по периодическому сдвигу высоконаполненного (70% по объему) пластифицированного каучука / 20 /. Если оценивать ξ_{λ} по снижению η' на 10%, то ξ_{λ} практически не зависит от ω . Если же аппроксимировать $\eta'(\omega)$ в нелинейной области степенной функцией, то границу линейности отражают точки пересечения пунктирных линий и ξ_{λ} снижается в 2,8 раз при увеличении частоты в десять раз. Очевидно, для расплавов полимолекулярных полимеров и композитов характерно некоторое отклонение от постоянства ξ_{λ} , определяемое шириной ММР, а также распределением по временам релаксации связей полимер-наполнитель. Значение ξ_{λ} зависит и от характеристики, по которой она определяется, например, в области частот II ξ_{λ} , определяемый исходя из линейности $G'(\xi)$ меньше, нежели исходя из $G''(\xi)$. На рис.4.1 $\xi_{\lambda}(\omega)$ построена исходя из

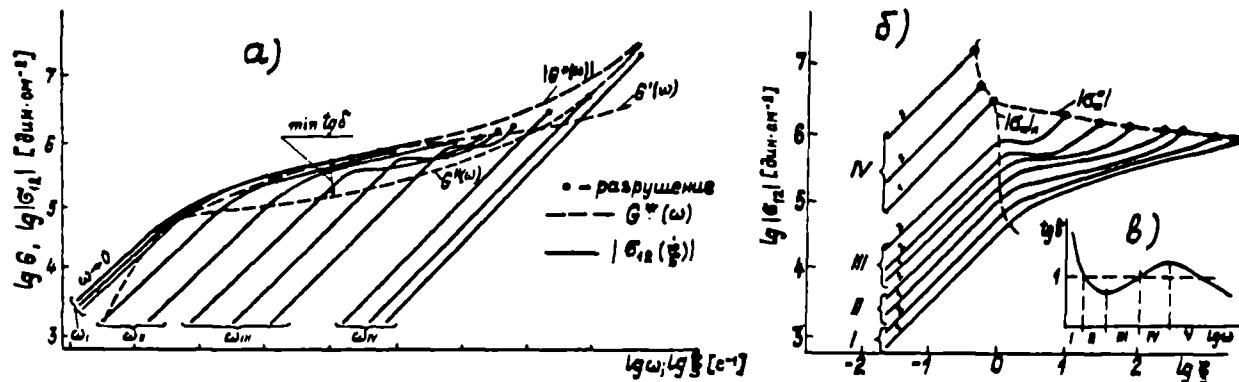


Рис.4.1. а) амплитуда напряжения $|\sigma_{12}|$ в зависимости от амплитуды скорости деформации $\dot{\xi}$
 б) $|\sigma_{12}|$ в зависимости от амплитуды деформации ξ .
 в) частотная зависимость $\text{tg } \delta$ при $\xi < \xi_{\Lambda}$.
 $|\sigma_{12}|_{\Lambda}$ - предел линейности деформирования;
 $|\sigma_{12}^*|$ - предельные значения при установившемся периодическом сдвиге.

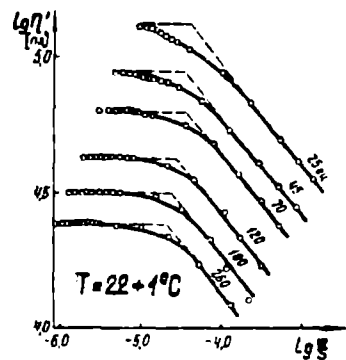


Рис.4.2. Влияние амплитуды сдвига на динамическую вязкость высоконаполненного пластифицированного каучука при частотах, указанных на рисунке.

критерия $|G^*(\xi)| = 0,9 |G^*|$ Объяснения зависимости предела линейности от частоты деформирования основываются на соотношении между длительностью (периодом) воздействия $t = 1/\omega$ и характерным временем материала, отождествляемым с наибольшим временем релаксации θ_1 . Если $t \gg \theta_1$, то материал в течение одного периода успевает "забыть" воздействие ($\omega\theta_1 \ll 1$), и поэтому амплитуда деформации может быть увеличена без отклонений от линейности до значений $\xi \leq \omega\theta_1$, когда память сопоставима с t , т.е. ξ_λ обратно пропорционален ω . Если же $t \ll \theta_1$, то "память" сохраняется дольше одного периода и воздействие будет линейным (малым) только, если ξ мало. Эти рассуждения справедливы, если справедливо предположение, что напряжение в данный момент предопределяется предысторией деформации. Если же предположить, что напряжение предопределяется предысторией скорости деформации, то при любых частотах деформирования $\xi_\lambda \sim 1/\omega$, что противоречит опыту / 93,363 /. Иными словами, для частот, при которых преобладает необратимая деформация (перемещение центра тяжести макромолекул) $\xi_\lambda \sim 1/\omega$, а при частотах, когда превалирующей является обратимая высокоэластическая деформация, $\xi_\lambda \approx const$. Понятие характерного времени материала можно однозначно отождествлять с наибольшим временем релаксации только для мономолекулярных полимеров. Если же полимер полимолекулярен, а тем более для наполненных расплавов полимеров, определение характерного времени материала условно и постоянство ξ_λ в области больших ω и $\xi_\lambda \sim \frac{1}{\omega}$ в области малых частот соблюдается лишь приближенно.

4.1.2. Установившееся периодическое деформирование в нелинейной области.

Из 4.1.1 следует, что установившийся периодический сдвиг мономолекулярных полимеров в нелинейной области невозможен – образец

разрушается от усталости, имеет некоторую долговечность. Для расплавов полимолекулярных полимеров, кривые течения которых не удастся описать, ограничиваясь только геометрической нелинейностью (как в случае мономолекулярных полимеров), характер нелинейного деформирования зависит от релаксационной области, которой соответствует частота деформирования.

Подчеркивалось, что для расплавов имеется жесткая связь между σ_{12} и $\dot{\gamma}$, которые нельзя изменять независимо, что обедняет возможность "зондировать структуру" механической спектрометрией [17]. Периодическое деформирование конечными амплитудами позволяет изменять независимо как σ_{12} , так и $\dot{\gamma}$, т.е. преодолеть принципиальное препятствие, подчеркнутое в [17]. Учитывая, что в расплавах полимеров область, соответствующая наибольшим временам релаксации θ , фракций $M > M_c$ обычно сопоставима с длительностью опыта (периодом при периодической деформации), периодическим воздействием (в отличие от стационарного) удастся селективно воздействовать на те или иные фракции ММР, в основном на те, для которых $\omega \approx 1/\theta$.

Тиксотропное снижение сопротивления течению связано со смещением центра тяжести макромолекулы в целом. Интенсивное воздействие частотами, большими, нежели наименьшая частота релаксации, может привести не только к тиксотропному снижению вязкоупругого сопротивления, но и к механодеструкции, разрыву цепей фракций, у которых $\theta_i \gg 1/\omega$. Это приводит к существенным особенностям в зависимости $|\sigma_{12}(\xi)|$ по сопоставлению с $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$. Анализ [93] исходных результатов [94], полученных на образцах типичной вязкоупругой жидкости — расплаве полиизобутилена ($\bar{M}_v = 10^5$), показал, что характер $|\sigma_{12}(\xi)|$ зависит от релаксационной или переходной области (рис. 4.16).

Если частота ω соответствует области I, то $|\sigma_{12}(\xi)|$ подобна кривой течения $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$ (монотонно возрастающая функция), а пре-

дельное значение $\dot{\xi}^* = \dot{\xi}^*(\omega)$ определяется амплитудой напряжения $|\sigma_{12}^*| \approx \sigma_{12}^*$, где σ_{12}^* - разрушающее напряжение, выше которого установившееся ^{стационарное} течение невозможно. Периодическое деформирование конечными амплитудами в релаксационной области частот I снижает вязкость и высокоэластичность расплава настолько, что стационарному течению, наложенному на периодическое (при $\dot{\gamma} \leq \dot{\xi}$), оказывается практически только вязкое сопротивление, и если $\dot{\gamma} < \dot{\xi}$, то $\eta \approx \eta|_{\dot{\gamma}=\dot{\xi}}$. В I области частот имеет место установленная в / 19, 20 / зависимость вязкости только от $\dot{\xi}$. Графики зависимости $\eta(\dot{\xi})$ вливаются в график $\eta(\dot{\gamma})$ и в координатах $\lg|\sigma_{12}^*| - \lg \dot{\xi}$ могут быть схематически аппроксимированы двумя прямыми, отражающими степенные функции $\sigma_{12}^* = k \dot{\xi}^n$, причем в области больших $\dot{\xi}$ показатель $0 < n < 1$. Если частота деформирования соответствует области II или III, то $\lg|\sigma_{12}^*| - \lg \dot{\xi}$ аппроксимируется тремя отрезками, причем для первого отрезка $n_1 = 1$, для второго $0 < n_2 < 1$ (в области частот II) и $n_2 < 0$ (в области частот III), а для третьего $n_3 > 0$. В IV области частот нелинейный периодический сдвиг недостижим - материал разрушается в линейной области деформирования. На рис.4.1 приводятся также: $\dot{\xi}^*$ - предельные амплитуды деформирования, которые снижаются с частотой вплоть до IV области деформирования (в отличие от $\dot{\xi}_A$). Для расплавов полимолекулярных полимеров релаксационные области при температурах переработки распределены так, что деформирование с частотой от 0,1 до 50 гц приходится на релаксационную область II или III.

4.1.3. Влияние периодического сдвига конечными амплитудами на вязкоупругость расплавов ПЭНП и композитов на их основе.

Исследовались матрицы и композиты, охарактеризованные в табл.2.5. В диапазоне частот 25 - 110 гц деформирование осуществ-

влялось в реометре с последовательным соединением импедансов образца и прибора (приложение I), а в интервале частот 0,01 – 31,6 гц – в реогониометре Вейссенберга. Предварительно оценивался разогрев образца из-за диссипативных потерь. Разность температур при установившемся тепловом балансе ΔT между плоскими рабочими поверхностями и плоскостью, равноудаленной от них, выразится /369/:

$$\Delta T = A \cdot 0,125 h^2 \varphi(\xi, \omega) / K, \quad (4.1)$$

где h – толщина образца (зазор между рабочими поверхностями реометра); K – коэффициент теплопроводности исследуемого материала; A – термический эквивалент работы; φ – функция диссипации

$$\varphi(\xi, \omega) = \dot{\xi}^2 \eta'(\omega, \xi) / 2 \quad (4.2)$$

Формулы (4.2) и (4.1) получены в предположении независимости η' от T и поэтому справедливы при малых ΔT . Для ПЭ коэффициенты K изменяются от 0,2 до 0,4 вт/м град. Принимая наиболее неблагоприятные условия $K = 0,2$ вт/м град; $h = 2$ мм; $\eta' = 10^4$ пуаз; $\dot{\xi} = 50$ с⁻¹, значение $\Delta T = 3^\circ\text{C}$ (что оправдывает использование (4.1) и (4.2)).

Снижение вязкости при $\Delta T = 3^\circ\text{C}$ составляет не более 5%. Поэтому тиксотропия при нелинейном сдвиге вызвана в основном структурными изменениями в расплаве. Наполнение минеральными частицами повышает теплопроводность полимера, и ΔT образца, при прочих равных условиях, уменьшится. В адиабатическом режиме разогрев будет существенным и может использоваться в технологических целях / 370 /.

Характерные зависимости $G'(\xi), G''(\xi); \delta(\xi)$ при $\omega = 62,8$ с⁻¹ ($f = 10$ гц) для матрицы В1 показаны на рис.4.3а, а для высоконаполненного композита на ее основе – на рис.4.3б. Как правило, нелинейность деформирования отражается, в первую очередь, в снижении G' , а при больших ξ снижается также G'' . Темп снижения $G'(\xi)$ вы-

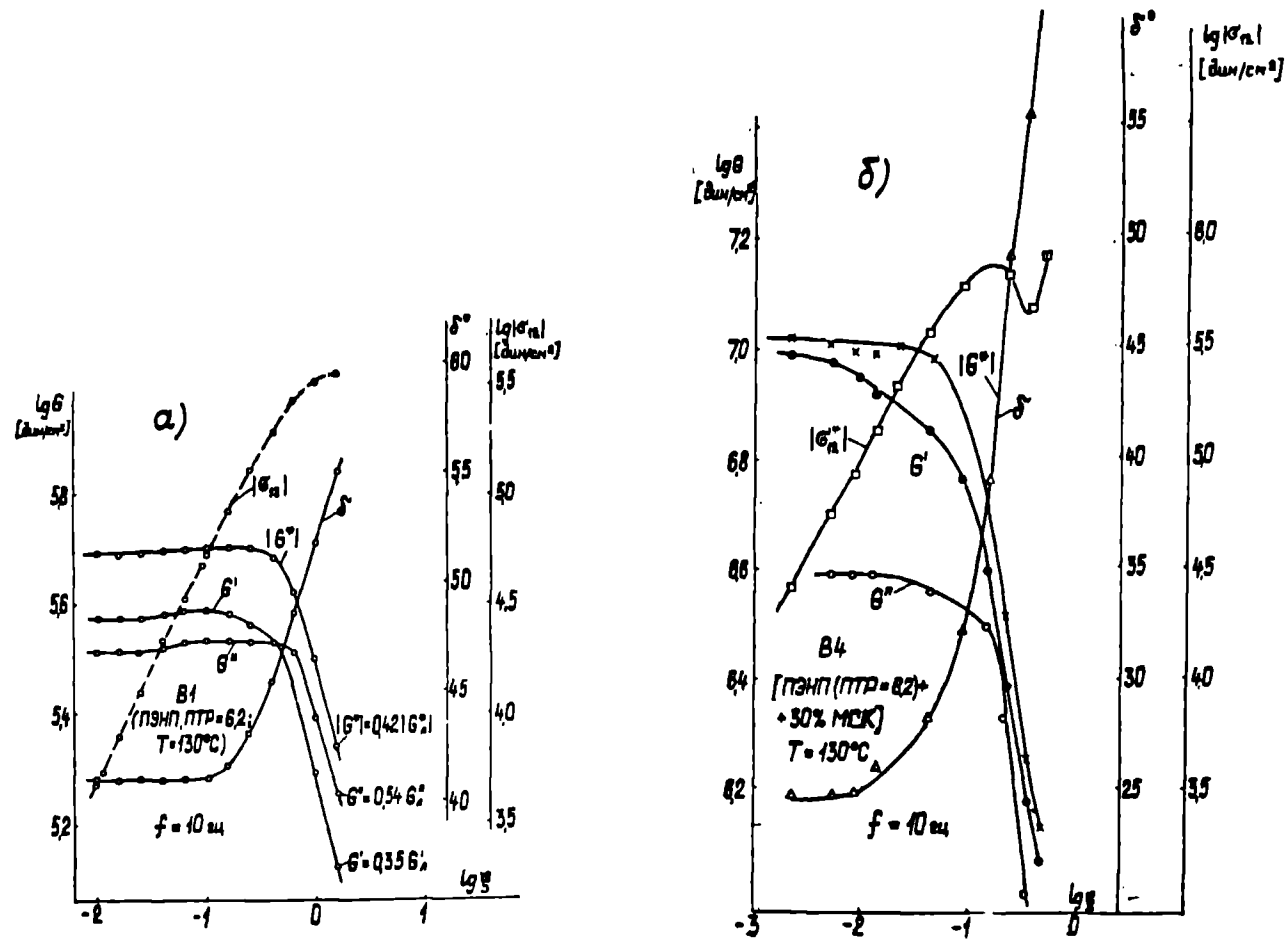


Рис.4.3. Зависимости комплексного модуля сдвига и его составляющих, сдвига фаз δ , $|\sigma_{12}|$ от амплитуды деформации при частоте $f = 10$ Гц, а) - матрица В1; б) - композит В4.

ше, чем $G''(\xi)$, что приводит к резкому увеличению угла сдвига фаз δ - среда разжижается. При больших амплитудах деформирования композитов в области частот III (как и полиизобутилена в той же области (рис.4.1)) наблюдается локальный минимум $\sigma_{12}(\xi)$. Зависимости $\sigma_{12}(\xi)$ при некоторых частотах деформирования отражает рис.4.4 и 4.5. Естественно, что при низких частотах, когда период деформирования существенно превышает время релаксации, $|\eta^*(\dot{\xi})|$ при больших ξ совпадает с $\eta(\dot{\gamma})$; при высоких ω эта закономерность нарушается (рис.4.6 и 4.7) и $|\eta^*(\dot{\xi})|$ расположена ниже $\eta(\dot{\gamma})$. Сопоставление $\alpha'(\dot{\xi})$ с $\alpha(\dot{\gamma})$ приводит к таким же выводам (рис.4.8).

4.1.4. Периодический сдвиг высоконаполненной композиции пластифицированного бутылкаучука и хлористого калия / 20 /.

Наполнение составляло 72% по объему (хлористый калий 48%, другие дисперсные наполнители 24%); температура $22 \pm 1^\circ\text{C}$. В указанных условиях $\eta|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \approx 10^{10}$ пуаз, что обеспечило практическую неизменность размеров образца высотой до 8 мм в течение опыта. Методика измерения частотных зависимостей составляющих комплексного модуля и описание реометра приводятся в приложении (IV - I). Восстановление вязкоупругих характеристик образца после прекращения установившегося деформирования большими амплитудами происходит в течение времени существенно большего периода деформирования.

Проверялись отклонения движения образца от моногармонического. Коэффициент нелинейных искажений сигнала датчика скорости

$$K_n = \sqrt{\frac{U_2^2 + U_3^2 + \dots + U_n^2}{U_1^2 + U_2^2 + \dots + U_n^2}},$$

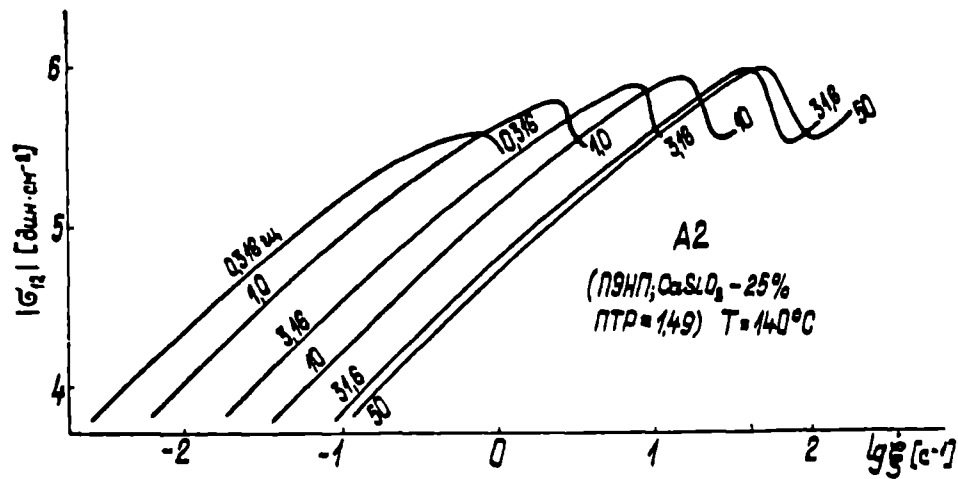


Рис.4.4. $|G_{12}|$ в зависимости от $\lg \dot{\xi}$ композита А2 при частотах, указанных на рисунке.

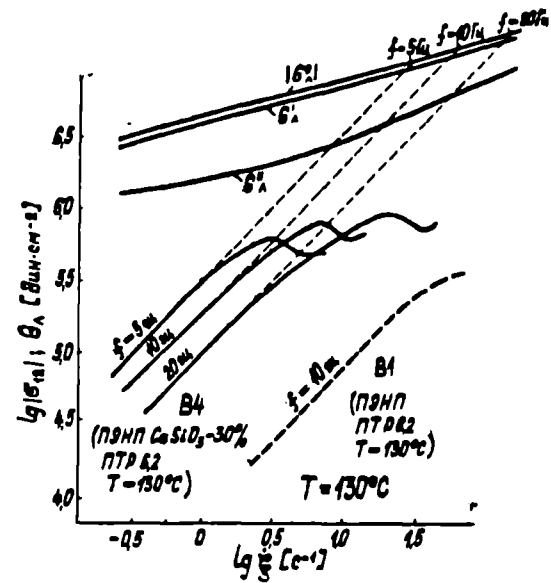


Рис.4.5. То же, что на рис.4.4 композита В4 и матрицы В1.

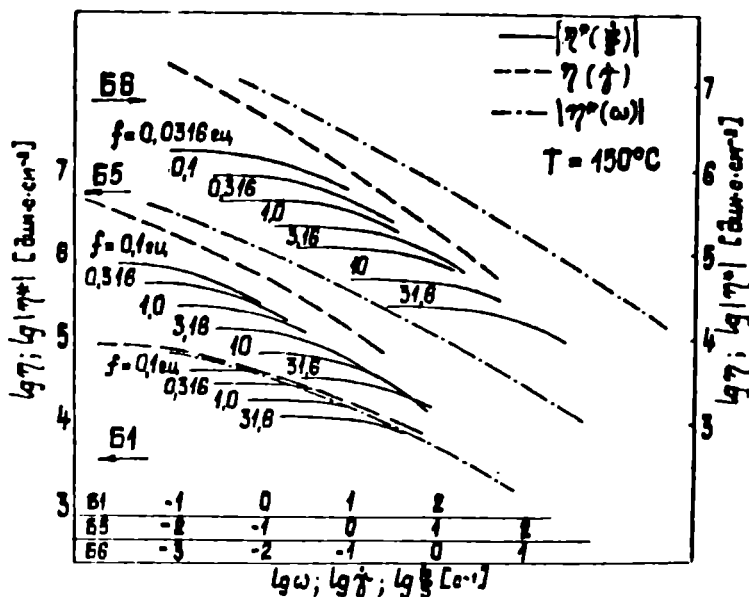


Рис.4.6. Эффективная и комплексная вязкости в зависимости от частоты и амплитуды скорости деформации матрицы B1 и композитов на ее основе B5 и B6.

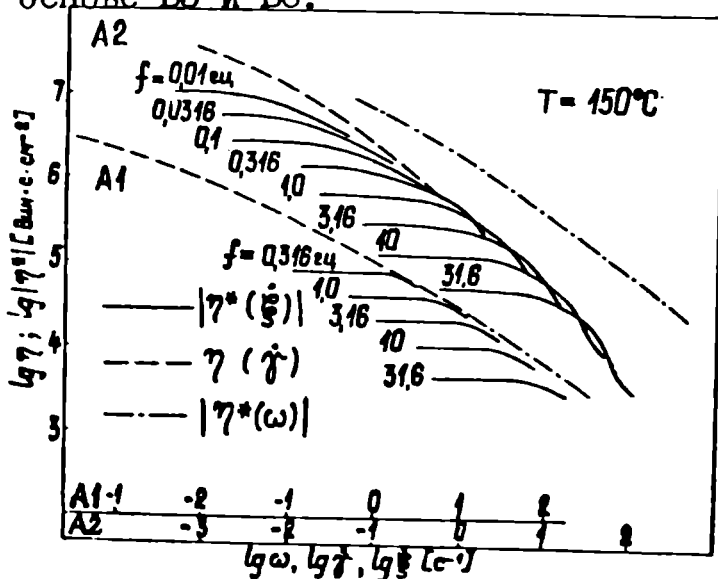


Рис.4.7. То же, что на рис.4.6. матрицы A1 и композита A2 на ее основе.

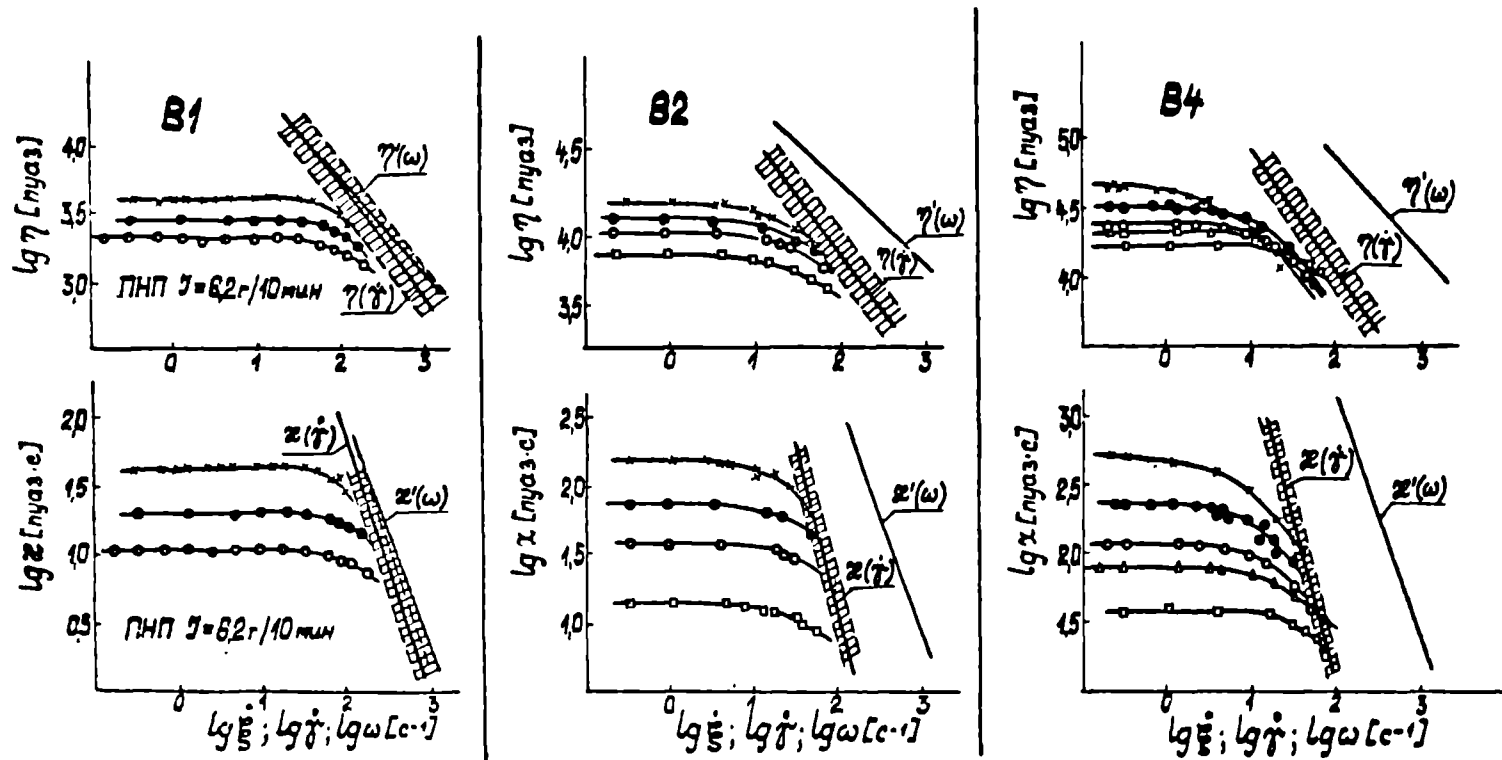


Рис.4.8. Зависимость динамической вязкости $\eta' = G''/\omega$ и коэффициента $\alpha' = 2G'/\omega^2$ от амплитуды скорости деформации $\dot{\xi}$ (заштрихованная область - доверительный интервал экстраполяции $\eta(\dot{\gamma})$ и $\alpha(\dot{\gamma})$ в сторону больших $\dot{\gamma}$). * - 25гц; о - 40гц; ● - 60гц; Δ - 73гц; □ - 110гц. T = 130°C.

где U_n – амплитуда n -ой гармоники. K_n определялось измерителем нелинейных искажений ВМ-224 "Tesla". При колебаниях установки без образца в диапазоне частот $45 < f < 400$ гц и амплитуде скорости смещения подвижных частей прибора до 0,194 см/с $K_n \leq 0,003$. Для установки с образцом при тех же частотах и $\dot{\xi} \leq 0,1$ с⁻¹ наибольшее значение $K_n = 0,23$ отмечалось при наибольших ξ (и соответственно низких частотах). В основном $K_n = 0,06$. Сравнительно большие размеры образца позволили разместить в его центре термопару. В самых неблагоприятных режимах в течение 5 минут деформирования разогрев не определялся (точность измерения $\pm 0,01^\circ\text{C}$).

Результаты опытов представлены на рис.4.9. Как и у композиции на основе ПЭ (п.4.1.3) ξ_λ , оцениваемая по снижению G' , имеет меньшее значение, нежели оцениваемая по снижению G'' , а $\text{tg} \delta$ увеличивается с увеличением $\xi |_{\xi > \xi_\lambda}$. Как изменяются $\eta'(\omega)$ и $G'(\omega)$ при ξ , рассматриваемой в качестве параметра, отражает рис.4.10б и в. Такие же по характеру зависимости получены и для композиции ПЭНП (рис.4.11). На рис.4.10 а отображены частотные зависимости вязкоупругих функций (в линейной области).

4.2. Неустановившиеся режимы периодического деформирования конечными амплитудами.

4.2.1. Выход на установившийся режим / 371 /.

Снижение составляющих комплексного модуля сдвига с увеличением амплитуды сдвигового деформирования (в нелинейной области деформирования) является функцией не только частоты и амплитуды деформации ξ , но и скорости увеличения амплитуды деформации. Однозначная интерпретация полученных результатов опыта существенно упрощается при устранении одного из факторов, в частности скорос-

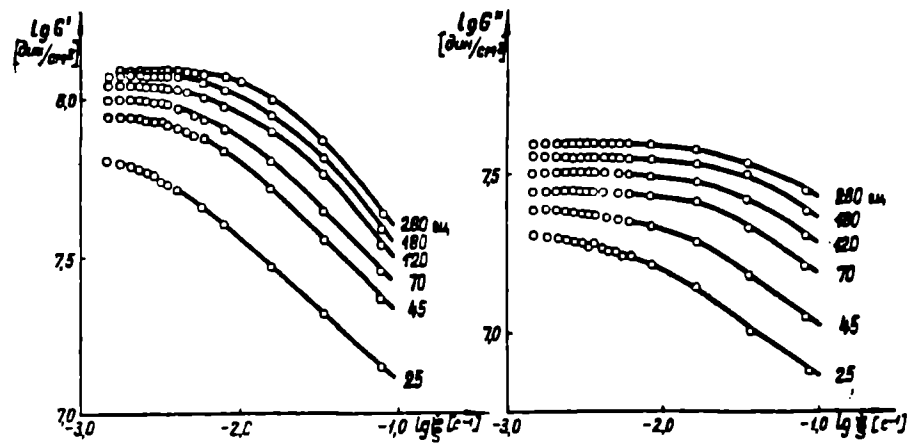


Рис.4.9. Влияние амплитуды скорости деформации на составляющие комплексного модуля сдвига высоконаполненной композиции пластифицированного каучука.

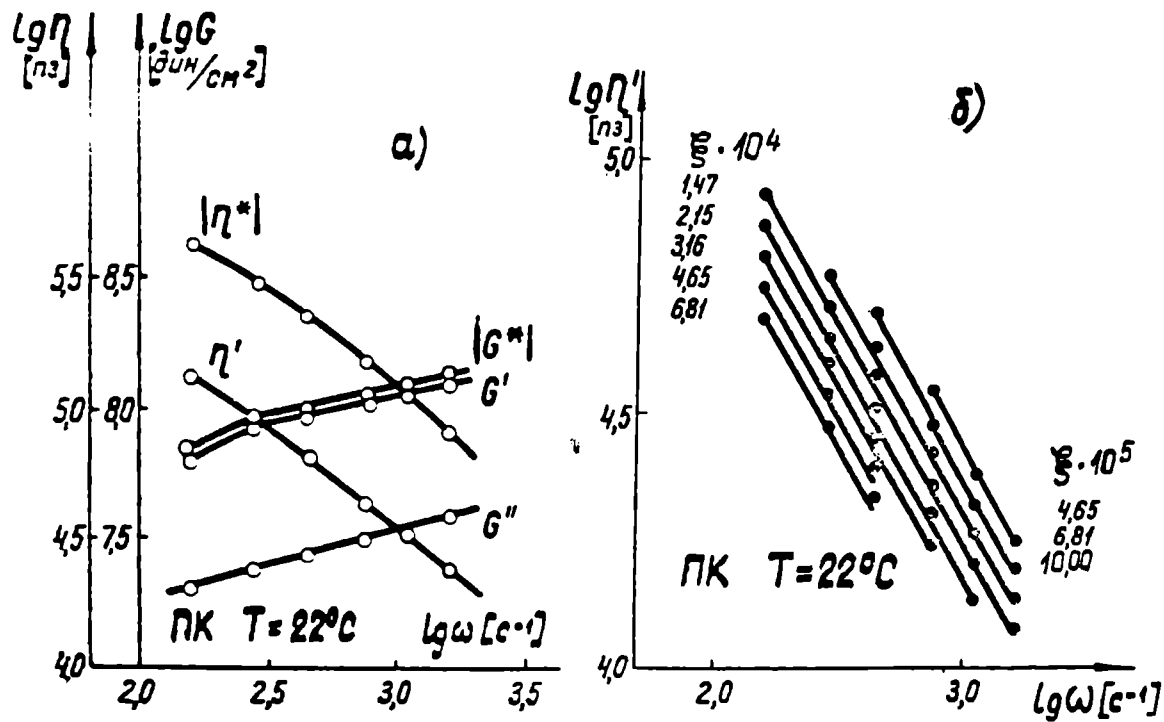


Рис.4.10. а)-частотные зависимости линейных вязкоупругих функций пластифицированного каучука; б)-частотные зависимости динамической вязкости в нелинейной области деформирования при амплитудах деформаций, указанных на рисунке;

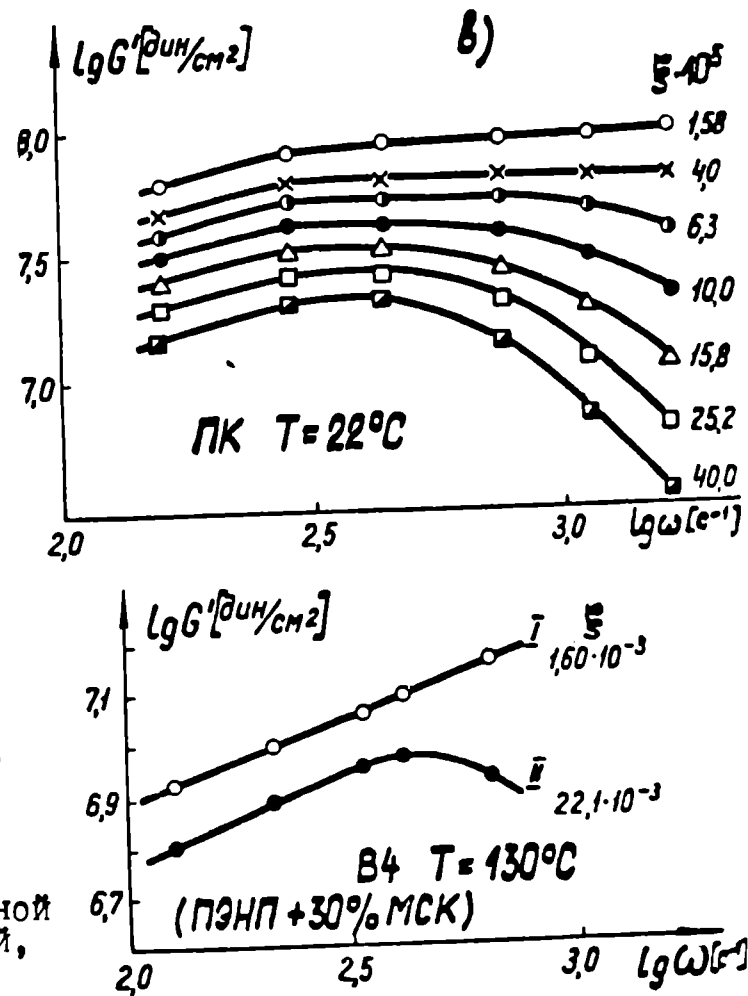


Рис.4.11. То же, что и на рис.4.10^в для композита В4.

ти увеличения амплитуды деформации, и рассмотрении равновесного режима периодического сдвигового деформирования конечными амплитудами. Экспериментально это подтверждается тем, что если при определенном ω задать $\xi > \xi_{\lambda}$, то некоторое время (в опытах с исследованными нами композициями меньше одной минуты) наблюдается снижение модуля, а затем его стабилизация на определенном уровне. Этот уровень и приводится для всех результатов измерений, обсуждаемых в настоящей главе.

На рис.4.12 показано изменение петли гистерезиса на протяжении 3,25 периода при деформировании расплавов наполненного ПЭНП (В4) с частотой 0,01 гц при амплитуде деформации 0,495, из которого следует, что в течение переходного процесса материал линейризуется.

4.2.2. Тиксотропное восстановление расплавов полимеров после прекращения периодического деформирования конечными амплитудами.

Периодическое деформирование расплавов полимеров конечными амплитудами рассматривалось выше в аспекте изучения их влияния на реакцию материала. Немаловажно исследование последствий воздействия на материал нелинейным периодическим деформированием, памяти материала на предшествовавшую деформацию. Для экспериментального определения такого воздействия необходимо применять методы, в которых процесс измерения заведомо не является нелинейным, влияющим на механические характеристики и структуру материала. Можно, например, задать скорость стационарного деформирования, соответствующую наибольшей ньютоновской вязкости материала и исследовать снижение сопротивления такому деформированию при установившемся периодическом деформировании конечными амплитудами (см.п.4.3), а за-

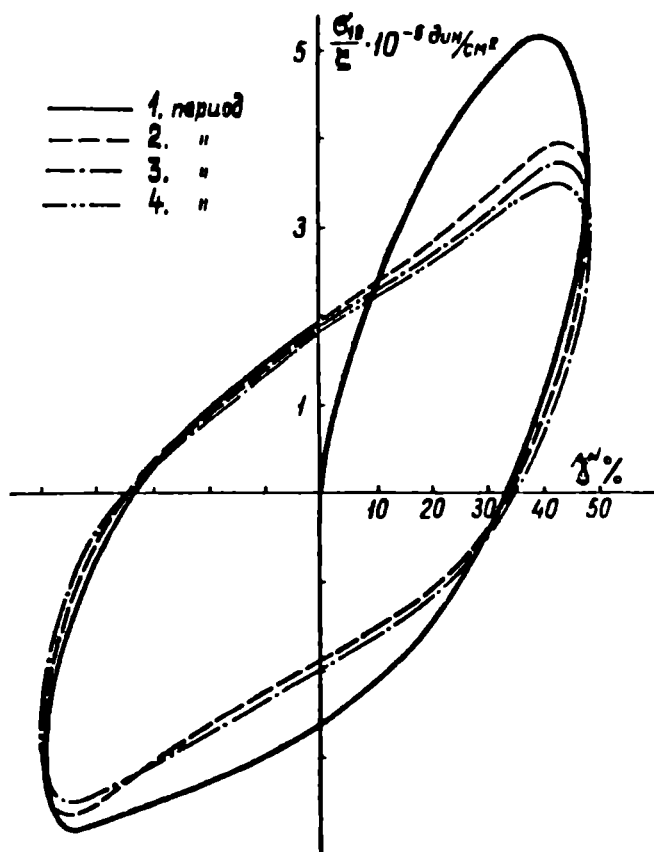


Рис.4.12. Изменение петли гистерезиса при деформировании композита В4 (первые 3,25 периода). Частота 0,01 гц; $\xi = 0,495$, $T = 130^\circ\text{C}$.

тем, после прекращения периодического деформирования, наблюдать за возрастанием сопротивления стационарному деформированию во времени. При малой скорости стационарного сдвига в материале успевают реализоваться релаксационные процессы и тогда метод можно рассматривать как адеструктивный.

Для получения информации о реакции тиксотропного разрушенного материала в достаточно широком диапазоне изменения длительности нагружения нами была разработана и применена методика, по которой при $t < t_0$ реализуется нелинейный периодический сдвиг, а при $t \geq t_0$ достаточно быстро, практически скачком, амплитуда ξ снижается до значения $\xi < \xi_\lambda$. В принципе в момент времени t , достаточно близкий к t_0 , можно изменить не только ξ , но и ω . Таким образом, при $t > t_0$ можно замерять сопротивление периодическому сдвигу на различных частотах в заведомо линейной области через определенные промежутки времени после прекращения деформирования конечными амплитудами. В дальнейшем этот метод исследования тиксотропного восстановления после периодического деформирования конечными амплитудами был использован, например, в / 372 / при изучении тиксотропии различных кремов. Примененные нами реометры (приложения I и 5) позволяли изменять частоту и амплитуды деформирования достаточно быстро.

В процессе тиксотропного восстановления состояние материала не является равновесным, поэтому необходимо сопоставить темп восстановления с длительностью периода. Например, при наименьшей частоте 25 гц в течение периода, составляющие комплексного модуля композиции В4 растут примерно на 0,02%, а в течение продолжительности одного замера не более, чем на 3%. Эти значения позволяют с достаточной точностью считать состояние материала в течение одного измерения квазистатическим и определять G^* , используя зависимости линейной вязкоупругости. Методика применима не только для изу-

чения влияния предьстории периодического деформирования конечными амплитудами, но и любого другого нелинейного механического воздействия на тиксотропную среду. Таким способом исследовалось, в частности, изменение во времени частотных зависимостей вязкоупругих функций тиксотропных систем после прекращения стационарного течения в области скоростей и напряжений сдвига, соответствующих не-ньютоновской области течения / 373, 374 /. Была проверена корректность методики, когда в процессе тиксотропного восстановления сопоставлялись результаты по измерению линейных вязкоупругих динамических характеристик после прекращения стационарного течения и после прекращения периодического сдвига конечными амплитудами.

На рис.4.13б показаны изменения линейных значений $|G^*(\omega)|$ после прекращения периодического сдвига матрицы В1 с амплитудой деформации $\xi = 10 \xi_\lambda$ на частоте 40 гц. При $t = t_0$ степень тиксотропного изменения $n_0^* = |G_0^*| / |G_\lambda^*| = 0,75$, где $|G_0^*|$ - значение $|G^*|$ в момент t_0 , а $|G_\lambda^*|$ - значение $|G^*|$ при $t \rightarrow \infty$.

Кинетика восстановления $|G^*|$ после прекращения нелинейного периодического сдвига ^{кв}матрицы В4 с частотой 40 гц, когда $n_0^* = |G_0^*| / |G_\lambda^*| = 0,195$, показана на рис.4.13а. $n_t^* = |G_t^*| / |G_\lambda^*|$, где $|G_t^*|$ - значение $|G^*|$ при длительности тиксотропного восстановления t . При $t = 1 \frac{\text{рис. 4.13a}}{\text{мин}} \sqrt{\pi} = 0,24$, через один час $n^* = 0,82$. В течение одной минуты (с 8-ой по 9-ю) n_t^* изменилось на 3%. В течение этой минуты была определена частотная зависимость $|G^*(\omega)|$, показанная на рис.4.14. Для сравнения там же приведена $|G^*(\omega)|$ того же образца до его деформирования конечными амплитудами. Их существенные различия подтверждают тиксотропные изменения всего комплекса механических свойств материала в результате сдвига конечными амплитудами.

Если предположить, что n характеризует число имеющихся в материале связей, а скорость восстановления разрушенных связей про-

порциональна их числу, то

$$d(1-n^*)/dt = -\beta(1-n^*) \quad (4.3)$$

и
$$\beta = -d \ln(1-n^*)/dt$$

Интегрируя и учитывая, что при $t = 0$, значение $n = n_0$, полагая $\beta = const$,

$$-\beta t = \ln [(1-n^*)/(1-n_0^*)] \text{ или } [(1-n^*)/(1-n_0^*)] = e^{-\beta t}, \quad (4.4)$$

или
$$|G_\lambda^*| - |G_t^*| = (|G_\lambda^*| - |G_0^*|) e^{-\beta t}$$

На рис.4.13а показаны изменения n^* ; $(1-n^*)/(1-n_0^*)$ и β в процессе тиксотропного восстановления, из которого следует, что β резко изменяется непосредственно после прекращения нелинейного деформирования, а затем становится постоянным.

Из кинетики тиксотропного восстановления матрицы БИ (рис. 4.13б) следует, что почти весь процесс восстановления характеризуется постоянным $\beta = \beta_\infty$, примерно равным значению β в начале восстановления наполненного расплава. Это позволяет предполагать, что сначала восстанавливаются прочные связи в матрице, а затем менее прочные связи между матрицей и наполнителем.

Если характеризовать скорость восстановления коэффициентом $\beta_\infty = const$, соответствующим экспоненциальному закону (пунктир на рис.4.13а,б), то видно, что скорость восстановления зависит от n_0^* или ξ . Эта зависимость отражена на рис.4.15.

Первое измерение в линейной области деформирования происходит по истечении некоторого времени после прекращения разрушения. Однако именно в начальный момент скорость восстановления наибольшая. Экстраполяция $|G^*|$ к $t = 0$ позволяет утверждать, что при нелинейном периодическом сдвиге практически равно экстраполированному значению $|G_\lambda^*|$ к $t = 0$. Этот вывод касается и составля-

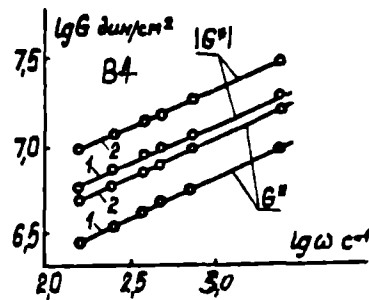
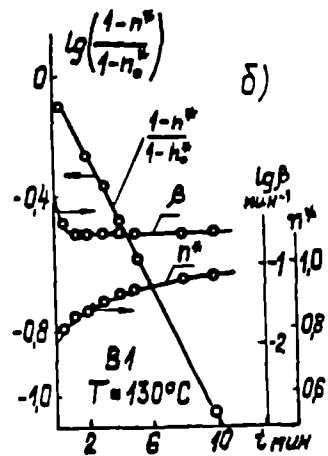
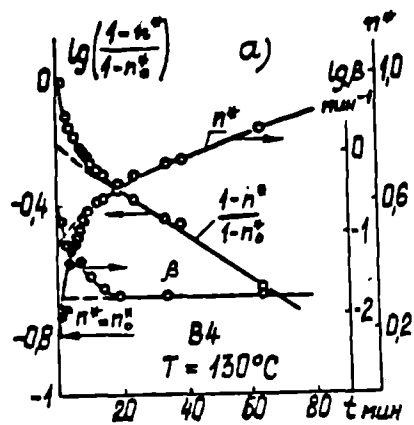


Рис.4.13. Кинетика тиксотропного восстановления по абсолютному значению комплексного модуля сдвига. $n^* = |G^*|/|G^*_\lambda|$; $\beta = d \ln(1-n^*)/dt$; $f = 40$ гц. б) $n_0^* = 0,75$; а) $n_0^* = 0,195$.

Рис.4.14. 1 - функции $|G^*(\omega)|$ и $G''(\omega)$ на девятой минуте тиксотропного восстановления; 2 - те же функции ранее не деформированного образца.

Рис.4.15. Коэффициент скорости восстановления β в зависимости от приведенного модуля n^* , $f = 40$ гц.

ющих комплексного модуля сдвига, так как расхождения между измеренными и экстраполированными значениями η' и η'' в исследованном диапазоне изменения η не превышает 5 - 10%. Эти результаты позволяют утверждать, что в результате деформирования с амплитудой $\xi > \xi_1$ материал тиксотропно изменился и обладает меньшей вязкостью и упругостью, "линеаризовался", и амплитуда ξ является для нового состояния материала в первом приближении границей области линейного деформирования. Можно полагать, что под влиянием конечных амплитуд деформации разрушились связи с временами релаксации $\theta \approx 1/\omega$, что уменьшает площадь спектра времен релаксации и, следовательно, вязкость и высокоэластичность.

Для суждения о специфических особенностях воздействия периодического деформирования конечными амплитудами в сопоставлении например, со стационарным течением, существенно знать частотную зависимость вязкоупругих функций возможно ближе к моменту прекращения тиксотропного воздействия. Для этих целей удобно исследовать материал с медленным тиксотропным восстановлением, что эквивалентно сокращению времени от прекращения "разжижающего" деформирования до первого измерения. Такое исследование проводилось на высоконаполненном пластифицированном синтетическом каучуке / 373, 375 /.

Изменение коэффициента скорости восстановления $\beta(t)$ можно аппроксимировать зависимостью

$$\beta(t) = K t^{\alpha}, \quad (4.5)$$

где $K = \beta(t)|_{t=1}$; α - тангенс угла наклона $\lg \beta$ к оси $\lg t$. Подставив (4.5) в (4.4) и выполнив дифференцирование, можно записать

$$\frac{d|G^*(t)|}{dt} = \frac{K(\alpha+1)(|G^*_1| - |G^*|)t^{\alpha}}{\exp(\kappa t^{\alpha+1})} \quad (4.6)$$

Все параметры, необходимые для определения (4.6), можно получить

из экспериментальной зависимости $|G^*(t)|$ Сканируя процесс восстановления при $\xi < \xi_\lambda$ на частоте тиксотропного разжижения и на частотах выше и ниже этой частоты и экстраполируя $G(t)$ к $t = 0$, в / 375 / установлено, что наименьшее значение $n_0 = |G^*|/|G_\lambda^*|$ имеет место на частоте разжижения (в отличие от стационарного течения, когда наибольшее снижение n_0 наблюдается в области малых частот деформирования). Таким образом, подтверждено, что деформирование конечными амплитудами воздействует на структурные связи с временем релаксации $\theta \approx 1/\omega$ и спектр времен релаксации при вибротиксотропном разжижении может иметь минимум в области частоты воздействия.

Избирательность воздействия периодического сдвига вытекает из анализа результатов / 376 /, где, как и в / 377 /, на материал, деформируемый конечными амплитудами сдвига, накладывается деформация малой амплитуды. На рис.4.16 кривая 1 отражает частотную зависимость $\text{tg } \delta$ при линейном периодическом сдвиге ($\xi = 0,015 \ll \xi_\lambda$); кривая 2 - такую же зависимость, но при условии, когда на частоте 50 гц накладывается вибротиксотропное воздействие ($\xi = 0,90 \gg \gg \xi_\lambda$). Наложение периодического (малоамплитудного) сдвига на стационарное течение со скоростью сдвига $\dot{\gamma}_0$ (см.гл.6) приводит при $\omega < \dot{\gamma}_0$ к уменьшению $\text{tg } \delta$ с ростом частоты деформирования. Результаты отображенные на рис.4.16, подтверждают преимущественное влияние $\xi \gg \xi_\lambda$ в области частоты деформирования.

4.3. Влияние периодического сдвига конечными амплитудами на сопротивление стационарному течению.

В технологических целях в большинстве ситуаций вибротиксотропия используется для снижения сопротивления продавливанию распла-

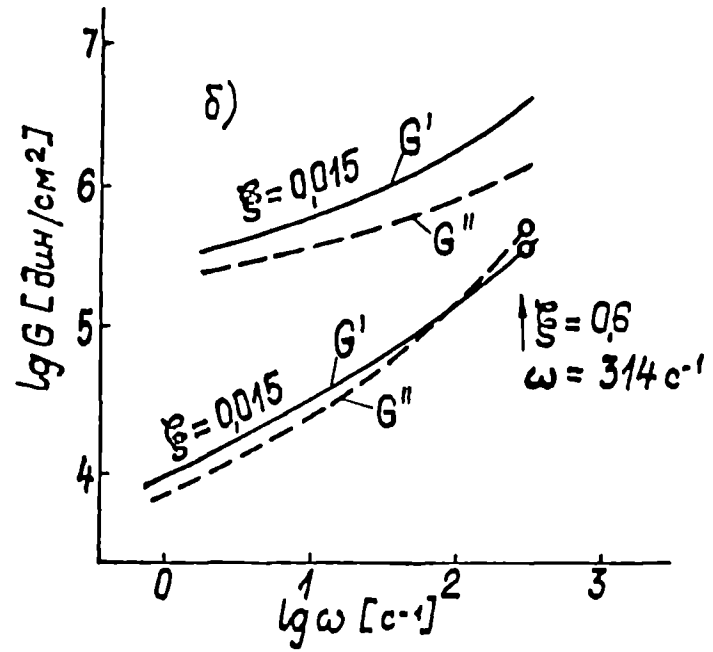
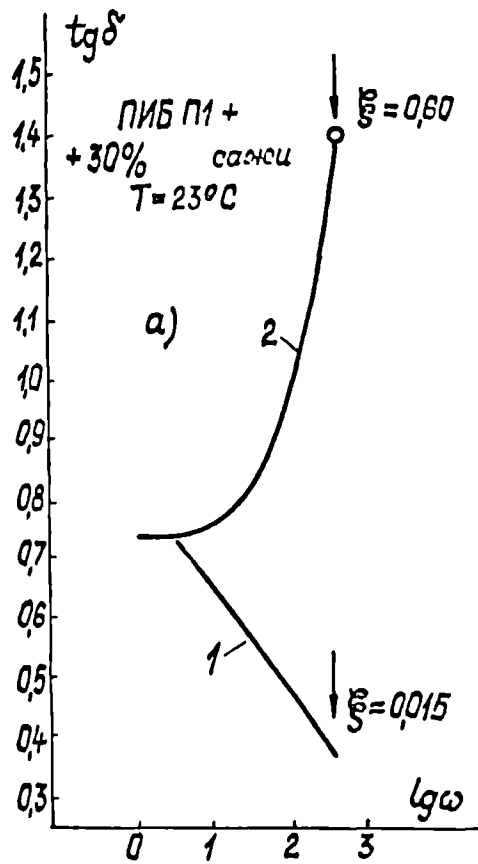


Рис.4.16. а). Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ при деформировании малыми амплитудами ($\xi = 0,015$) - 1; то же, когда с частотой $f = 50 \text{ гц}$ задаются большие амплитуды деформации ($\xi = 0,60$) - 2.
 б). $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ на основании которых построены графики на рис.4.16^а.

ва через различные насадки, т.е. происходит либо совмещение периодического сдвига и стационарного течения, или последнее следует сразу после воздействия первого.

Стационарное течение при низких скоростях сдвига $\dot{\gamma} \ll \dot{\xi}$ использовалось нами для исследования вибротиксотропии. Кроме того, такая информация имеет и прикладное значение для условий свободной заливки, прессования и т.п., когда реализуемые скорости сдвига малы. Этим методом определялось разжижение под влиянием периодического сдвига цементных паст и растворов (см.гл.10), неотвержденных и отвержденных эпоксидных композиций в / 18 /. В / 378 / показано, что периодический сдвиг (в направлении, ортогональном скорости течения) при $\dot{\xi} \gg \dot{\gamma}$ снижает эффективную вязкость компаунда (эпоксидная смола: кварцевый песок = 1:1 по массе, $T = 22 \pm 1^\circ C$) до четырех раз, причем материал линеаризуется - если при отсутствии периодического сдвига $\eta = k \dot{\gamma}^{n-1}$, причем $n = 0,52$, то при вибротиксотропном воздействии $n = 1$.

Подобным же методом при $\bar{\sigma}_{12} = 1,2 \cdot 10^4 \text{ дин/см}^2 = \text{const}$ определялось влияние периодического сдвига на вязкость пластифицированного трансформаторным маслом каучука, наполненного хлористым калием. Объемная доля наполнителя $C = 0; 0,16; 0,38; 0,53; 0,63; 0,72$. Из результатов, отраженных на рис.4.17, следует, что $\dot{\xi} < \dot{\xi}_\lambda$ не влияет на η ; значения $\dot{\xi}_\lambda$ снижаются с увеличением концентрации наполнителя; что η в диапазоне частот от 10 до 50 гц при малых $\bar{\sigma}_{12}$ с достаточным приближением можно рассматривать как функцию $\dot{\xi}$.

Чтобы следить за процессом снижения эффективной вязкости, был поставлен опыт / 379 / на композиции В4, когда задавалось постоянное значение $\dot{\gamma}_0$ и наблюдали за изменением $\bar{\sigma}_{12}$ в процессе увеличения $\dot{\xi}$ (частота 10 гц). Результаты опыта отражает рис.4.18.

До некоторой амплитуды сдвига $\dot{\xi}$ постоянная составляющая напряжения $\bar{\sigma}_{12}$ не изменяется. Когда амплитуда напряжения $|\bar{\sigma}_{12}| \approx \bar{\sigma}_{12}$,

то σ_{12} начинает резко снижаться. Это снижение происходит при меньших ξ и в меньшем диапазоне амплитуд деформации, чем составляющие комплексного модуля на частоте тиксотропного воздействия 10 гц ($\omega = 62,8 \text{ с}^{-1}$).

Наложение на стационарное течение периодического сдвига при $\dot{\gamma} \approx \dot{\xi}$ исследовалось в /370,380,381/. При отсутствии стационарного течения подтвердились результаты, изложенные выше. При наложении больших амплитуд скорости деформации ($\dot{\xi} \gg \xi, \omega$) на стационарное течение с постоянной (порядка $\dot{\xi}$) скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ установлено, что вязкость снижается, а угол сдвига фаз между переменными составляющими напряжения и деформации приближается к 90° ; период деформирования становится больше времени релаксации, расплав полимера приобретает свойства неупругой нелинейно-вязкой жидкости. Вязкость такой жидкости тем меньше, чем меньше показатель n степенного закона течения расплава $\eta = k \dot{\gamma}^{n-1}$ (при заданной $\dot{\gamma}$) и чем больше $\dot{\xi}$

4.4. Описание сопротивления периодическому сдвигу конечной амплитуды тиксотропной моделью вязкоупругой жидкости. Сопоставление с опытом.

В п.3.4.2.1 тиксотропная модель использовалась для описания стационарного установившегося течения. Если одновременно реализуется стационарное установившееся течение и периодический сдвиг с амплитудой деформации ξ , т.е. закон деформирования

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 + \xi \omega \cos \omega t, \quad (4.7)$$

то, подставляя (4.7) в основные соотношения модели (3.23), (3.24) и (3.25) и рассматривая течение при $t \rightarrow \infty$,

$$\sigma_{12}(t) = \int_{\dot{\gamma}(t)}^{\infty} \frac{1}{s} N(s) ds + \dot{\xi} \cos \omega t \int_{\dot{\gamma}(t)}^{\infty} \frac{s}{s^2 + \omega^2} N(s) ds + \dot{\xi} \sin \omega t \cdot \int_{\dot{\gamma}(t)}^{\infty} \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} N(s) ds; \quad (4.8)$$

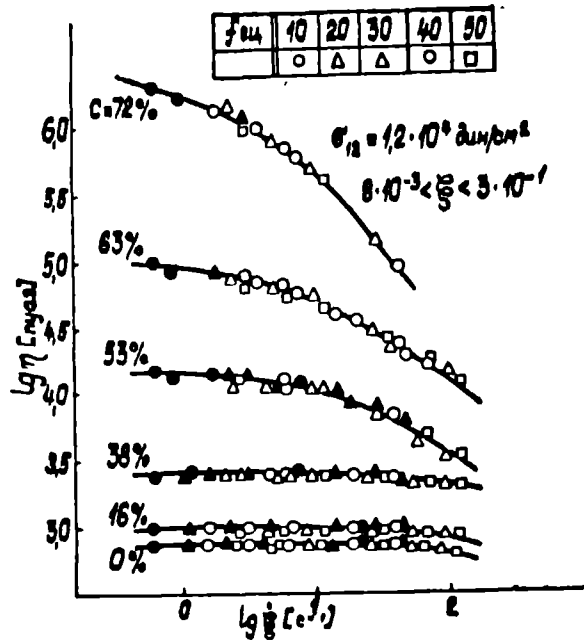


Рис.4.17. Влияние амплитуды скорости деформации на эффективную вязкость при $\sigma_{12} = 1,2 \cdot 10^4$ дин/см².
 C - объемная концентрация наполнителя. Матрица - пластифицированный каучук.

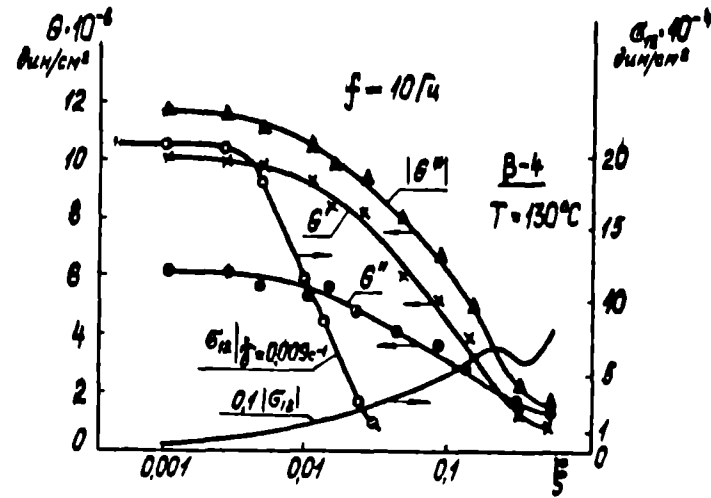


Рис.4.18. Влияние амплитуды деформации на составляющие комплексного модуля сдвига и постоянную составляющую σ'_{12} при $\dot{\gamma}_0 = 0,009$ с⁻¹.

$$P_w(t) = 2\dot{\gamma}^2 \int_{S'(t)}^{\infty} \frac{1}{s^2} N(s) ds + 2\dot{\xi} \dot{\gamma} \sin \omega t \int_{S'(t)}^{\infty} \frac{\omega(3s^2 + \omega^2)}{s(s^2 + \omega^2)} N(s) ds + \quad (4.9)$$

$$+ 4\dot{\gamma}_0 \dot{\xi} \cos \omega t \int_{S'(t)}^{\infty} \frac{s^2}{s^2 + \omega^2} N(s) ds + 3\dot{\xi} \sin \omega t \int_{S'(t)}^{\infty} \frac{s\omega}{(s^2 + \omega^2)(s^2 + 4\omega^2)} N(s) ds +$$

$$+ \dot{\xi} \cos 2\omega t \int_{S'(t)}^{\infty} \frac{s^2 + 2\omega^2}{(s^2 + 4\omega^2)(s^2 + \omega^2)} N(s) ds + \dot{\xi}^2 \int_{S'(t)}^{\infty} \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} N(s) ds ,$$

(4.10)

$$\Psi(S'(t)) = \left| \dot{\gamma}_0 + \frac{\dot{\xi} S'(t)}{S'^2(t) + \omega^2} (S'(t) \cos \omega t + \omega \sin \omega t) \right|$$

Как видно из (4.9), совмещение колебательного сдвига и стационарного течения приводит к появлению четырех составляющих первой разности нормальных напряжений: а) постоянной составляющей от стационарного течения; б) составляющей двойной частоты от колебательного сдвига; в) составляющей основной частоты (отсутствующей, если стационарного сдвига нет); г) постоянной составляющей от колебательного сдвига.

Уравнение (4.10) рассматривается далее в / 379,382 / в приближении (3.28) линейности функции тиксотропии $\Psi(S) = aS$. Удобно ввести следующие безразмерные переменные и параметры:

$$Y = S'(t)/\omega; \quad X = \omega t; \quad \lambda = \dot{\gamma}_0/\omega a; \quad m = \dot{\xi}/2a \quad (4.11)$$

(или $2m = \dot{\xi}_\lambda$). Используя (4.11), можно (4.10) переписать в виде

$$Y = \left| \lambda + 2m \left[\frac{Y}{1+Y^2} \right] (Y \cos X + \sin X) \right|. \quad (4.12)$$

Рассматриваются следующие асимптотические случаи: 1) $\lambda \gg 2m$ т.е. $\dot{\xi} \ll \dot{\gamma}$; 2) $\lambda \approx 2m$, т.е. $\dot{\xi} \approx \dot{\gamma}$; $\dot{\xi}/a \ll 1$ (эти два случая с использованием для решения (4.12) теории возмущений рассмотрены в п.6.3.1); 3) $\lambda \ll 2m$ — отражает наложение конечных амплитуд деформации и стационарного течения с малой скоростью сдвига; 4) $\lambda \approx 2m$; $m > 1$ — отражает наложение периодического сдвига большой амплитуды

на стационарное течение, когда $\dot{\xi} \approx \dot{\gamma}$

4.4.1. Конечные амплитуды периодического сдвига.

Если стационарное течение отсутствует ($\dot{\gamma}_0 = 0$), то в (4.11) $\lambda = 0$ и (4.12) упрощается

$$1 + Y^2 = 2m |Y \cos X + \sin X|. \quad (4.13)$$

Если положительного решения (4.13) не существует, то его следует дополнить тривиальным $Y \equiv 0$ (при переходе от (4.12) к (4.13) проведено сокращение на $Y(x) \neq 0$). Функция $Y(x)$ π -периодична и поэтому рассматривается в зависимости от $m = \xi/2a$ в интервале $0 < X < \pi$

Явные выражения решений (4.13) приводятся в / 379 / и отражены на рис.4.19а,б,в и сводятся к следующим результатам: 1) если $m < (1/2)$, то $Y \equiv 0$; 2) если $(1/2) < m < 1$, то решение (4.13) в некотором интервале X двузначно. В спектре $N(s)$ в части периода появляется "щель", т.е. исключается некоторая доля релаксационных частот; границы этой "щели" пульсируют. Элементы спектра $N(s)$, "разрушенные" в момент $X = \omega t$ (отражены заштрихованной областью на рис.4.19а), находятся между $Y_2(X)$ и $Y_1(X)$, где $Y_2 > Y_1$; с увеличением m интервал (X_1, X_2) расширяется и при $m = 1$ $X_1 = 0$; $X_2 = \pi/6$; $X_2 = 5\pi/6$. При $1 < m < 3/2$ область неоднозначности увеличивается и появляется справа от значений X_2 (рис.4.19б); при возрастании m в указанном интервале, точки X_1 и X_2 , симметричные относительно $\pi/2$, по-прежнему удаляются друг от друга, а X_3 уменьшается до $X_3 = X_2$ при $m = 3/2$. Значение $m > 3/2$ (рис.4.19в): "разрушенная" область спектра представлена двумя областями. Дальнейшее увеличение m (в интервале $3/2 < m < \infty$) приводит к смещению X_3 к $\pi/2$, X_1 - к нулю, X_2 - к π .

Напряжения сдвига выражаются периодическими членами (4.8). Учи-

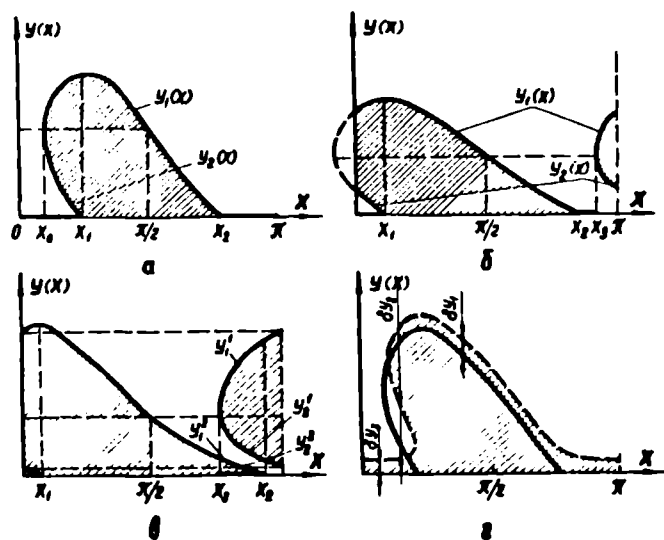


Рис.4.19. Области "разрушенных" элементов спектра $N(s)$ с релаксационными частотами y в зависимости от времени x при амплитудах деформации:
 а) $1/2 < m < 1$; б) $1 < m < 3/2$; в) $m > 3/2$; г) - влияние стационарного течения на "разрушение" элементов спектра при $1/2 < m < 1$.

тывая, что $\xi = \omega \zeta$, составляющие комплексного модуля сдвига записываются

$$G'[s(t), \omega] = \int_{s(t)}^{\infty} \frac{\omega^2}{s^2 + \omega^2} N(s) ds; \quad G''[s(t), \omega] = \int_{s(t)}^{\infty} \frac{\omega s}{s^2 + \omega^2} N(s) ds. \quad (4.14)$$

Интегрирование (4.14) и периодических членов в (4.8) производится по "неразрушенной" части $N(s)$. G' и G'' являются π -периодическими функциями. Усреднение G^* по интервалу $(0, \pi)$ выполнено в / 382 / в форме

$$\langle G'[\omega, s(m, x)] \rangle = 1/\pi \int_0^\pi G'(\omega, m, x) dx \approx G'[\omega, \langle s(m) \rangle];$$

$$\langle G''[\omega, s(m, x)] \rangle \approx G''[\omega, \langle s(m) \rangle].$$

При определенных допущениях среднеарифметическое значение $\langle s(m) \rangle \approx 0,64 \xi/a$, а среднее квадратическое $\langle s(m) \rangle \approx 0,71 \xi/a$. Если, учитывая точность получения усредненных значений, приравнять коэффициент при ξ/a единице, то при $(\xi/a) \gg \omega$

$$\eta'(\xi, \omega) = \int_{\xi/a}^{\infty} \frac{s}{s^2 + \omega^2} N(s) ds \approx \int_{\xi/a}^{\infty} \frac{1}{s} N(s) ds = \eta'(\xi) = \eta(\dot{\gamma}); \quad (4.15)$$

$$\alpha'(\xi, \omega) = \int_{\xi/a}^{\infty} \frac{1}{s^2 + \omega^2} N(s) ds \approx \int_{\xi/a}^{\infty} \frac{1}{s^2} N(s) ds = \alpha'(\xi) = \rho_w / 2 \dot{\gamma}_0^2$$

В таком случае η' и α' до $\xi_a = a$ зависят только от ω , а в нелинейной области ($\xi > \xi_a$) зависимости $\eta'(\xi)$, $\alpha'(\xi)$ и $\eta(\dot{\gamma})$.

$\alpha(\dot{\gamma})$ совпадают. Если спектр задан аналитически, то средние значения $\langle G'(\omega, m) \rangle$ и $\langle G''(\omega, m) \rangle$ при $m > 3/2$ могут быть вычислены.

Результаты расчета для композиции В4 сопоставлены с результатами опытов на рис.4.20. Параметр a подбирался для каждой частоты деформирования так, чтобы обеспечить максимальную сходимость с опытом в развитой области нелинейного деформирования. Принятые таким образом значения a сплошной линией показаны на рис.4.20, где они сопоставлены с $a(s=\omega)$, определенными по (3.28), то есть

$a = \psi(\omega)/\omega$. Модель отражает характер $\eta'(\xi)$ и $\alpha'(\xi)$, но приводит к весьма резкому переходу от линейного к нелинейному деформированию. Попытка описания нелинейных искажений сигнала сдвиговых на-

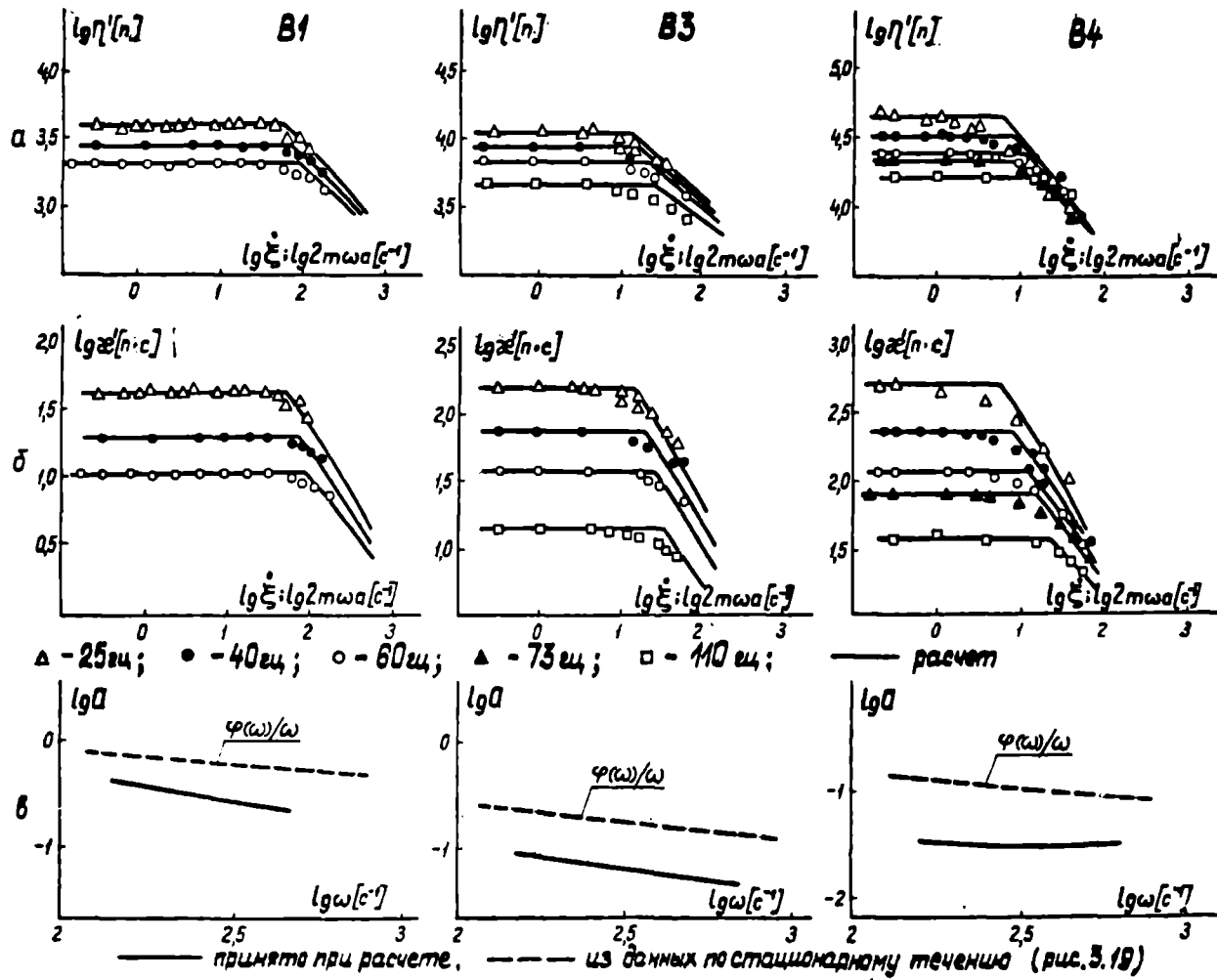


Рис.4.20. Сопоставление расчета и опыта для зависимостей а) $\eta' = G'/\omega$ и б) $\eta'' = G''/\omega^2$ от амплитуды скорости деформации. Точки - опыт, линии - расчет. Частоты деформирования: * - 25гц; ● - 40гц; ○ - 60гц; Δ - 73гц; □ - 110гц. в) ——— использованные значения $\alpha(\omega)$; - - - функция тиксотропии

пряжений показала, что фазовые соотношения описываются моделью неверно. Это следует из сопоставления расчетной и определенной на опыте петли гистерезиса (рис.4.21) и расчетных и определенных на опыте вкладов высших гармоник сигнала напряжений, определяемых отношением амплитуд третьей \mathcal{E}_3 и пятой \mathcal{E}_5 гармоник к амплитуде основной гармоники (рис.4.22). Экспериментально \mathcal{E}_3 и \mathcal{E}_5 слабо зависят от ξ .

Подобные результаты были получены и для матрицы В1 (ненаполненного расплава ПЭНП), но при существенно больших значениях ξ . Например, при $\xi = 1,7$ и $f = 10$ гц, когда $\langle |G^*| / |G^*_A| \rangle \approx 0,5$, значение $\mathcal{E}_3 = 0,1$. По модели, при больших амплитудах, ξ границы щели в спектре $N(\nu)$ пульсируют и вызывают пульсации составляющих модуля в течение полупериода. С ростом ξ / ξ_A плотность "изъятых" из спектра релаксационных частот в течение полупериода возрастает и уменьшается амплитуда пульсации границ "щели" в релаксационном спектре. Это приводит к максимумам на зависимостях $\mathcal{E}_3(\xi)$ и $\mathcal{E}_5(\xi)$. Экспериментальные значения $\mathcal{E}_3(\xi)$ и $\mathcal{E}_5(\xi)$ существенно ниже расчетных. Причиной расхождений расчета и опыта является грубость предположения модели о мгновенном выключении релаксационных частот. Известное влияние оказывает и предположение модели, что "разрушение" спектра начинается по достижении обратимой составляющей деформации некоторого значения Q , причем до достижения этой общей деформации необратимая составляющая отсутствует. В действительности, как это отмечалось в / 383 /, необратимая деформация реализуется не с общей деформации Q , связанной с максимумом $G_{12}(t)$ (в случае задания $\dot{\gamma} = const$), а при существенно меньших деформациях. Однако модель в целом правильно описывает средние значения $\langle G'(\xi) \rangle$ и $\langle G''(\xi) \rangle$. Физические предпосылки, заложенные в модели, в грубом приближении моделируют изменения в межмолекулярном взаимодействии в расплавах и концентрированных растворах полимеров при увеличении интенсивнос-

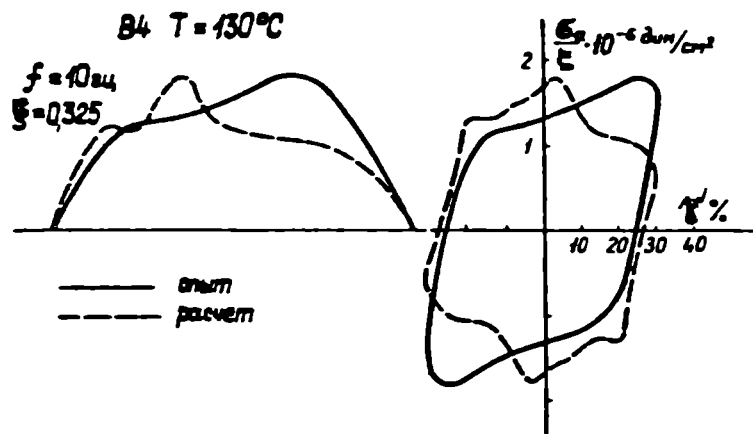


Рис.4.21. Сопоставление расчетных сигнала напряжений и петли гистерезиса с определенными экспериментально.

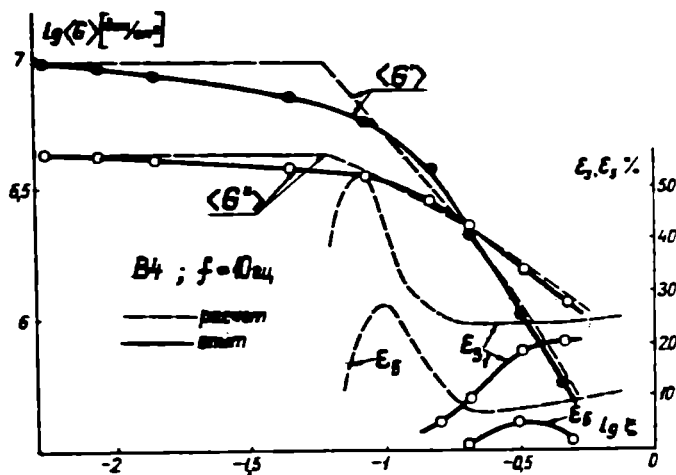


Рис.4.22. Сопоставление расчетных и определенных экспериментально вкладов третьей и пятой гармоник в сигнале напряжений.

ти деформирования.

4.4.2. Наложение стационарного течения с малой скоростью сдвига на периодический сдвиг конечной амплитуды / 379 /.

Условие $\dot{\gamma}_0 \ll \dot{\xi}$ в безразмерных параметрах равноценно условию $\lambda \ll 2m$. Решение (4.12) в п.4.1.5 дано для $\lambda = 0$. Для случая любых λ решение (4.12) не является π -периодичным, а имеет периодичность 2π . Однако, учитывая, что $\lambda \ll 2m$, этим обстоятельством пренебрегаем. В таком случае использование "внутренних" и "внешних" разложений по методике, изложенной в / 384 /, приводит к значениям возмущений δy решения уравнения (4.13) для случая $0,5 < m < 1$.

$$\begin{aligned} \delta y_1 &= \frac{(1 + y_1^2) \lambda 2m}{2m y_1^2 + 4m^2 \sin \chi - 2m + \lambda^{1/2} [\lambda^{2/3} (2m)^{4/3} + 4m^2 - 1]^{1/4} \sin \chi}; \\ \delta y_2 &= \frac{(1 + y_2^2) \lambda 2m}{2m y_2^2 + 2m - 4m^2 \sin \chi + \lambda^{1/2} [\lambda^{2/3} (2m)^{4/3} + 4m^2 - 1]^{1/4} \sin \chi}; \\ \delta y_3 &= \frac{\lambda 2m}{2m - 4m^2 \sin \chi + \lambda^{1/2} [\lambda^{2/3} (2m)^{4/3} + 4m^2 - 1]^{1/2} \sin \chi} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Эти величины показаны на рис.4.19г пунктиром и имеют порядок $\dot{\gamma}_0/\omega a$. Как видно, наложение стационарного течения достаточно малой (в смысле $\lambda \ll 2m$) скоростью сдвига приводит, как и следовало ожидать, к постоянно "разрушенному" участку релаксационного спектра в области релаксационных частот $0 < s < \omega \lambda = \dot{\gamma}_0/a = S'_0$.

Оценка влияния $\xi > \xi_\lambda$ на постоянные составляющие $\bar{b}_{1,2}$ произведена усреднением (4.9) и (4.10) по основному периоду $(-\pi, \pi)$, предположив π -периодичность функции $S'(\chi)$ и то, что $\delta y \approx \lambda$. Приняв те же упрощения для средних значений $\langle S' \rangle$, что и в п.4.4.1, можно для вязкости (эффективной) при скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$ получить в зависимости от $\dot{\xi}$ следующее выражение:

$$\eta(\dot{\xi}, \dot{\gamma}_0) = \int_{\dot{\xi}/a}^{\infty} \frac{1}{s} N(s) ds = \eta'(\dot{\xi}) = \eta(\dot{\gamma}_0). \quad (4.17)$$

На рис.4.23 показаны результаты опыта и расчета для композиции В4 $\eta(\dot{\gamma})$ в зависимости от $\xi = 2m\omega a$ при частоте деформирования 10 гц и при стационарной скорости сдвига $\dot{\gamma}_0 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Показана также кривая течения $\eta(\dot{\gamma})$. Как видно, принимая значения Q , как и при периодическом сдвиге с $\xi \gg \xi_A$ и $\dot{\gamma}_0 = 0$ (рис.4.20в), и учитывая сделанные допущения, результаты расчета следует признать удовлетворительными.

Итак, исходя из тиксотропной модели, при малых скоростях сдвига $\dot{\gamma}_0$ нелинейной вязкоупругой жидкости эффективная вязкость за счет периодического сдвига большими амплитудами снижается до значений динамической вязкости при тех же амплитудах и частотах или до значения эффективной вязкости при скорости стационарного сдвига, равной амплитуде скорости периодического сдвига ξ .

4.4.3. Кинетика тиксотропного снижения вязких и упругих характеристик / 382 /.

Анализ описания кинетики тиксотропного разжижения и восстановления реологических характеристик по модели при конечном периодическом сдвиге выполнен в / 382 /. Он основывался на предположении, что длительность переключения амплитуды и частоты деформирования занимает 5-10 периодов, что процессы релаксации несоизмеримо короче процессов восстановления. Даже с учетом таких предположений модель предсказывает значительно более быстрое восстановление

$|G^*(t)|$ по сопоставлению с опытом. Например, при $f = 10$ гц через 1 минуту после прекращения деформирования модель предсказывает практически полное восстановление исходного значения модуля, т.е. $\langle |G^*| \rangle / |G^*_A| = 0,9$, а из эксперимента (рис.4.13) это отношение равно 0,5. Модель предсказывает также более быстрое восстановление исходного значения постоянной составляющей G_{12} после прекращения

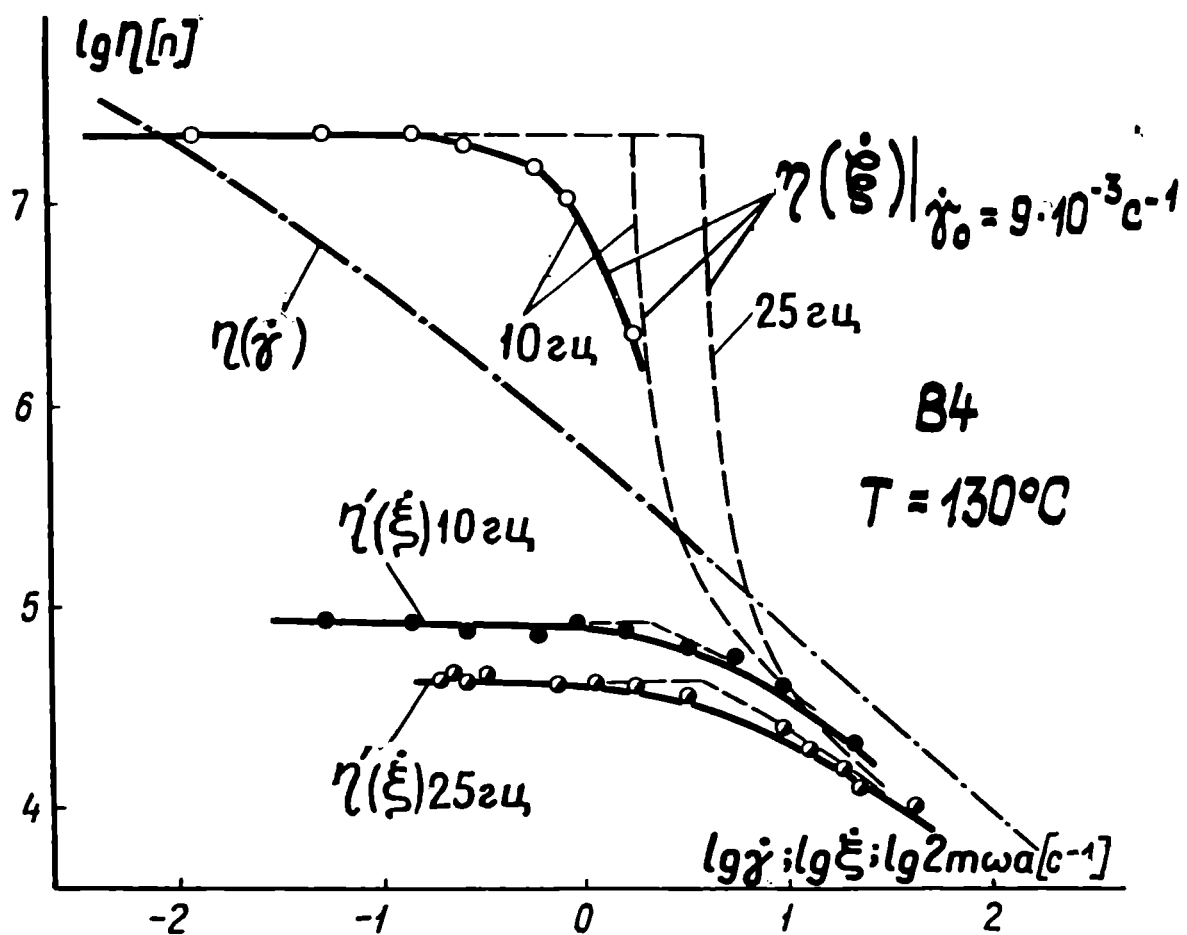


Рис. 4.23. Результаты ^(Сопоставления) расчета — — — с опытом — по влиянию ξ на вязкость при $\dot{\gamma}_0 = 9 \cdot 10^3 c^{-1}$; η' при $f = 10$ и 25 Гц

конечного периодического сдвига, особенно при больших продолжительностях тиксотропного восстановления.

Несоответствия фазовых соотношений и более быстрого протекания переходных процессов по модели и в эксперименте заложены в исходных постулатах модели – мгновенном выходе элементов спектра по достижении критической упругой энергии, неучет \dot{S} при переходных режимах, ортогональное усечение спектра.

Усложнение феноменологических моделей, как свидетельствуют, например, / 385–387 /, где введены дополнительные функции распределения коэффициента состояния релаксатора, не решает задачи адекватного описания нелинейных и нестационарных режимов деформирования. Путь к решению этой задачи представляется в построении феноменологических моделей, основывающихся на сопротивлении деформированию монодисперсных по молекулярной массе полимеров и формулировке функций влияния (физической нелинейности), основывающейся на физических представлениях о структурных изменениях при деформировании, обусловленных полидисперсностью по молекулярной массе промышленно синтезируемых полимеров. Установившиеся процессы стационарного и периодического деформирования описываются тиксотропной моделью с достаточной для практических целей точностью.

4.5. Выводы по главе.

I. Установлено снижение сопротивления стационарному течению неньютоновских полимерных жидкостей при совмещении стационарного течения и периодического сдвига конечными амплитудами. При отсутствии стационарного течения периодический сдвиг конечными амплитудами снижает модуль накопления и потерь расплавов, измеряемый на частотах как ниже, так и выше частоты деформирования, причем в широкой области выше и ниже частоты деформирования увеличивается значение

угла сдвига фаз между векторами напряжения и деформации - среда разжижается. Экспериментально установлено, что указанные эффекты не вызваны разогревом материала.

2. Для расплавов полимолекулярных полимеров определены граница линейности $|\sigma_{12\lambda}(\xi_\lambda)|$ и огибающая разрывов при сдвиге. Показано, что $|\sigma_{12}(\xi)|$ зависит от отношения частоты деформирования к частоте релаксационного перехода (из области текучести в область высокоэластичности и области высокоэластичности в область стеклования). При частотах деформирования соответствующих релаксационным частотам области высокоэластичности, $|\sigma_{12}(\xi)|$ имеет два экстремума, объясняемые селективным переходом в высокоэластические образования - кластеры макромолекул, наибольшее время релаксации которых $\theta_1 \approx 1/\omega$.

3. В развитой нелинейной области периодического сдвига инвариантным к амплитуде и частоте аргументом предопределяющим сопротивление деформированию в первом приближении является амплитуда скорости деформации.

4. Показано, что в процессе выхода на установившийся сдвиг конечными амплитудами материал линеаризуется и в развитой нелинейной области периодического сдвига снижается вклад высших гармоник в сигнал напряжения.

5. Развита способ изучения кинетики восстановления исходных релаксационных свойств расплава по изменению сопротивления малоамплитудному периодическому сдвигу после прекращения тиксотропного воздействия.

6. Периодический сдвиг большими амплитудами снижает эффективную вязкость при $\dot{\gamma} \ll \dot{\xi}$ в большей мере, чем $|\sigma^*|$ на частоте деформирования.

7. Показано, что модель тиксотропии описывает основные особенности сопротивления текучих полимерных систем периодическому

сдвигу больших амплитуд. Отмечено, что модель предсказывает большие нелинейные искажения, чем наблюдается на опыте и большую скорость восстановления механических свойств после прекращения циклотропного воздействия.

Г л а в а 5.

СТАЦИОНАРНОЕ УСТАНОВИВШЕЕСЯ СДВИГОВОЕ ТЕЧЕНИЕ
ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В исследованиях по реологии волокнистых композиций, выполненных нами в 1974–1975 гг., были установлены необычные эффекты – появление в локальной области скоростей сдвига (начиная с некоторой концентрации волокон) сверханомалии вязкости и отрицательных значений первой разности нормальных напряжений $P_w / 83,84,388 /$. Указывалось, что исследованная система моделирует течение растворов и расплавов полимеров. Эти данные приобретают особую актуальность в связи с публикацией результатов обширных исследований по реологии жидкокристаллических растворов – синтетических полипептидов: поли- γ -бензил- L -глутамата и поли- ϵ карбобензоксид- L -лизина в m -крезоле, в которых также наблюдались (начиная с определенных концентраций в ограниченном диапазоне скоростей сдвига) отрицательные значения $P_w / 85,86 /$. В растворах ароматического полиамидогидразина–политерефталамид- n -аминобензгидразида в сульфоксиде переход изотропной в нематическую фазу, вызванный сдвиговым деформированием, сопровождался сверханомалией вязкости и резким снижением первой разности нормальных напряжений $/ 389 /$.

Особенностью экспериментальной проверки этого феномена в /86/ было использование различных геометрий рабочего узла ротационного реометра конус–плоскость, исключивших предположение о возникновении отрицательных нормальных давлений из-за развивающихся в ротационных реометрах центробежных сил. Очевидно, что, как в образующих жидкокристаллические системы растворах полимеров, так и в волокнистых композициях, резкое снижение измеренной нормальной силы и возможность появления ее отрицательных значений связаны с ориентацией макромолекул или волокон в потоке.

Реология армированных дисперсными волокнами композитов, естественно, представляет также самостоятельное значение, учитывая их всёвозрастающее технологическое использование / 79 /.

Нами ставилась задача экспериментально определить влияние объемного содержания монодисперсных волокон на сопротивление установившемуся сдвиговому течению в зависимости от вязкости матрицы.

5.1. Используемые материалы.

В качестве матрицы выбрана эпоксидная смола ЭД-5. В использованном температурном диапазоне (от 20° до 70°C) вязкость ЭД-5 изменялась от 330 до 1,7 пуаз. Плотность ЭД-5 - $1,18 \pm 0,5\%$. В качестве дисперсной арматуры использовалось капроновое волокно диаметром $0,023 \pm 0,0005$ мм, длиной 1,25 мм $\pm 5\%$. Монодисперсность длины волокон достигалась резкой обмотанного витками проволоки пакета непрерывных волокон через каждый виток. Модуль упругости капронового волокна в указанном диапазоне температуры изменяется примерно на 15% / 390 /. Плотность капрона 1,14. Дисперсные волокна перед смешением со смолой подвергались трехкратной промывке в ацетоне с последующим высушиванием. Исследовались матрица К-0 и композиции К-1, К-3, К-5, содержащие 1,3 и 5% волокон по объему. Распределение волокон в композитах К-1, К-2, К-3 отражают рис.5.1а, б, в. Исследовались также композиции той же эпоксидной смолы и вискозного волокна ($\rho = 1,5 - 1,53$ г/см³, начальный модуль деформации $400 + 450$ кг/см²). Нагревание до 100°C снижает прочность волокна на 10 + 15%. Разрывное удлинение 12 - 16%; усадка при нагреве до 150°C - 1,5 + 2% / 391 /; механические свойства мало изменяются при длительном воздействии температуры 100 + 120°C /392/. Волокно, ~~подлежащее исследованию~~ разрезалось гильотинным ножом (на заводе "Тегур" - г.Таллин). Распределение волокон по длинам при-

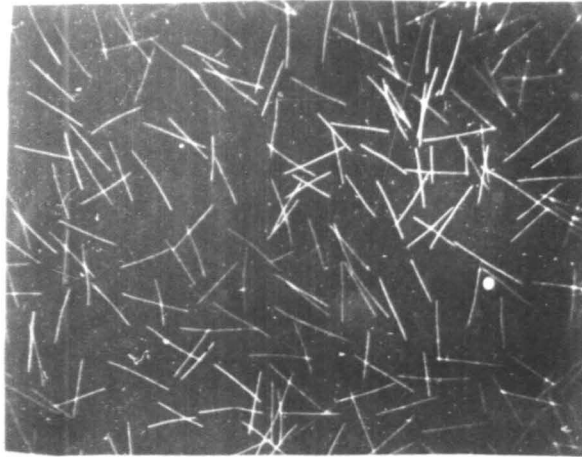
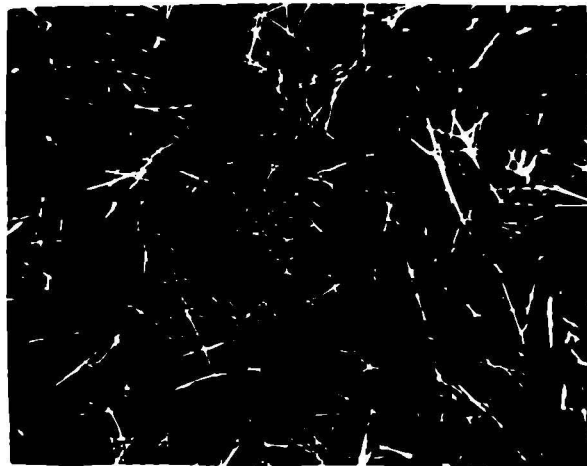
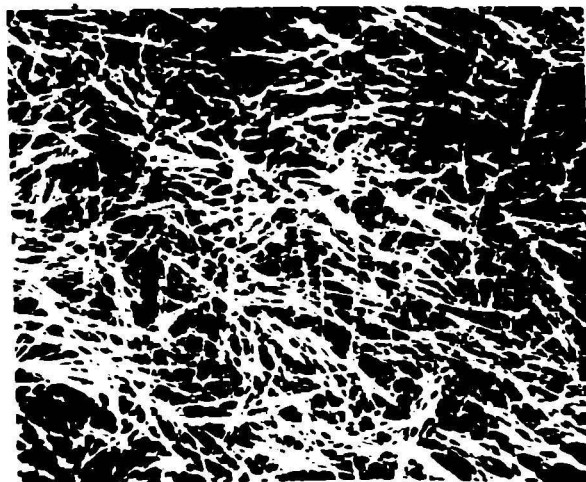
 $c = 0,01$  $c = 0,03$  $c = 0,05$

Рис.5.1. Суспензии волокон капрона в жидкой эпоксидной смоле. Зазор между стеклами 0,03 см.

ведено на рис.5.2. Средний диаметр волокна $d = 0,020$ мм ($l/d = 20$). Кроме указанных композиций исследовались также композиции эпоксидной смолы Э-44 и тех же вязкозных волокон. При комнатной температуре олигомер Э-44 – твердое вещество, порошок которого смешивался с волокнами. Обе матрицы в жидком состоянии в диапазоне изменения напряжения сдвига от 10 до 10^5 дин/см² являются ньютоновскими жидкостями. Кривые течения композитов при одинаковой вязкости матрицы зависели только от вида, длины и концентрации волокна. Таким образом, кривые течения композитов на основе Э-44 совмещались с кривыми течения композитов на основе ЭД-5. Температурные зависимости вязкости матриц ЭД-5 и Э-44 показаны на рис.5.3.

Использовались композиции, обозначаемые В-3, В-5, В-10 и В-15, где число характеризует объемное содержание вязкозных волокон в %.

5.2. Методика проведения опытов.

Зависимость напряжения от скорости сдвига определялась на ротационном вискозиметре^С коаксиальными цилиндрами при внутреннем вращающемся цилиндре (Реостат-2). Радиус наружного цилиндра 20 мм, зазор между цилиндрами 3,8 мм ($R_H - R_B > 2,5 l$, где l – длина волокна). Перед началом опыта предварительно приготовленная навеска композиции выдерживалась в наружном цилиндре в течение двух часов при температуре $+70^\circ\text{C}$, что обеспечивало удаление воздушных пузырьков. При этой же температуре собирался рабочий узел. Измерения начинались после снижения температуры до заданной, причем каждое последующее измерение производили при скорости стационарного сдвига $\dot{\gamma}_n > \dot{\gamma}_{n-1}$. При каждой температуре опыта использовалась новая навеска материала.

Полученные результаты контролировали, повторяя измерения на реогониометре Вайссенберга R-18 с рабочим узлом конус-плоскость диаметром 50 мм с углом при вершине конуса 172° . Последовательность

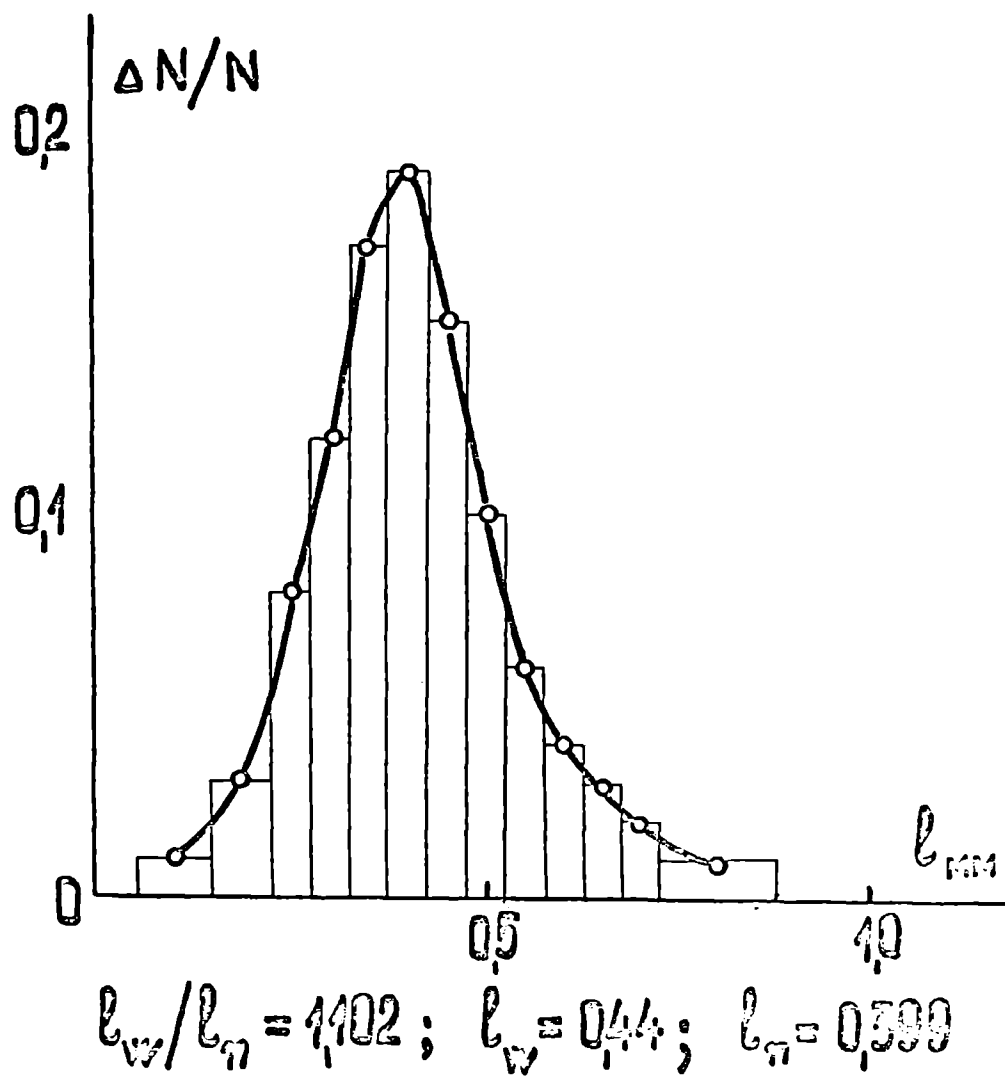


Рис.5.2. Распределение по длинам использованных целлюлозных волокон.

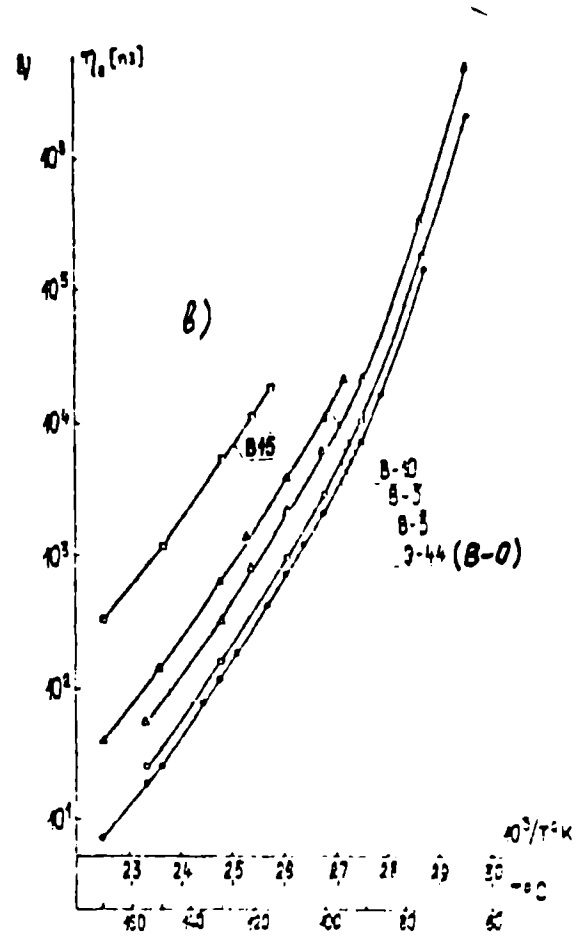
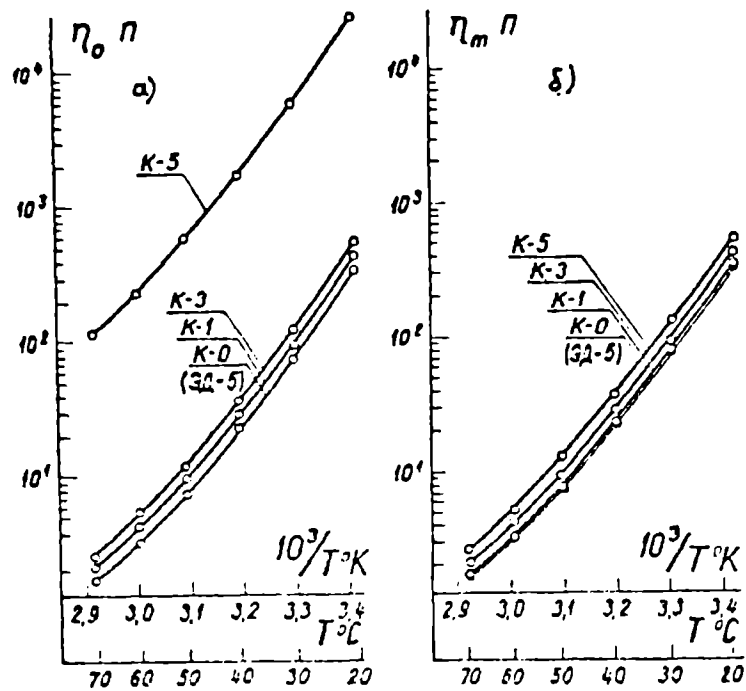


Рис.5:3. Температурная зависимость вязкости композитов. Концентрация волокон соответствует цифре при буквенном индексе. а, в – наибольшая начальная вязкость; а, б – волокна капрона; в – целлюлозные волокна; б – наименьшая вязкость.

проведения измерений – та же. На $R-18$ измерялась также нормальная к направлению сдвига сила P_n . При ее определении учитывалось влияние центробежных сил / 352,393 / зависимостью $P_n = P_{изм} - P_c = P_{изм} - \rho R^4 \Omega^2 / 12$, где ρ – плотность материала; R – радиус рабочего узла; Ω – угловая скорость. Обработка результатов измерений на $R-18$ производилась по / 393 /. Рабочий узел "конус-плоскость" для К-5 не использовался, так как при установке заданного зазора между конусом и плоскостью наблюдалось отжатие матрицы из композиции.

Композит К-5 исследовался в рабочем узле "диск-диск" (рис.5.4) жесткость торсиона $K_T = 11,46 \cdot 10^3$ дин см/мкм; изгибная жесткость балки измерения нормального давления – 890 дин/мкм, что позволяет определять нормальную силу $P_n > 2,5 \cdot 10^3$ дин с точностью $\pm 5\%$. Для геометрии рабочего узла "диск-диск" / 394 /

$$G_{12}(\dot{\gamma}_n) = G_{12(n)} \left[(3/4) + (d \lg G_{12(n)}) / (4 d \lg \dot{\gamma}_n) \right],$$

где $\dot{\gamma}_n = R \Omega / h$; $G_{12(n)} = 2M / \pi R^3$; R – радиус диска; Ω – угловая скорость вращения, M – крутящий момент, h – рабочий зазор, P_w вычислялась в предположении $\sigma_{22} = \sigma_{33}$ и $\sigma_{11} = -2\sigma_{22}$, т.е. равенства нулю второй разности нормальных напряжений / 395 /. Влияние центробежных сил учитывалось по / 396 /

$$-3\sigma_{22}(\dot{\gamma}_n) = (2P_n / \pi R^2) (1 + d \lg P_n / 2 d \lg \dot{\gamma}_n),$$

где $P_c = P_{изм} - P_n$ определяется по той же зависимости, что и для рабочего узла "конус-плоскость". При наибольшей из задававшихся Ω значение $P_c = 0,0035 P_{изм}$ при $T = 40^\circ C$ и $P_c = 0,41 P_{изм}$ при $T = 70^\circ C$.

5.3. Результаты опытов.

5.3.1. Вязкость.

Отношение наибольшей η_s к наименьшей ньютоновской вязкости η_m не зависит от температуры опыта (рис.5.5в и г).

Матрицы в исследованном диапазоне температур и скоростей сдви-

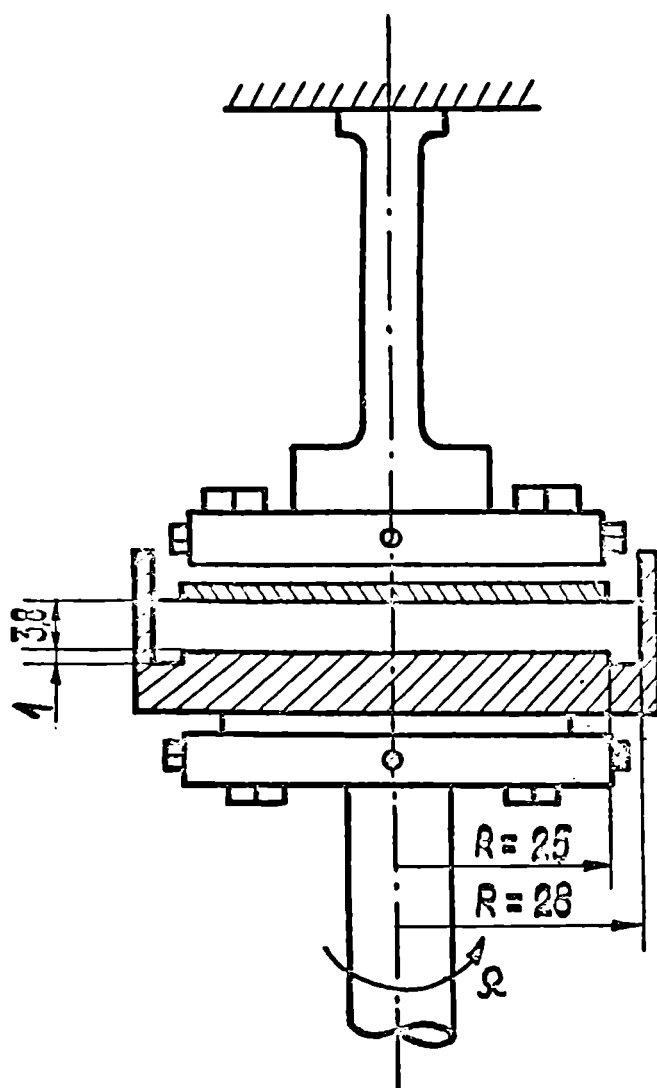


Рис.5.4. Рабочий узел реогониметра $R - 18$, использованный при измерениях материальных функций $K-5$.

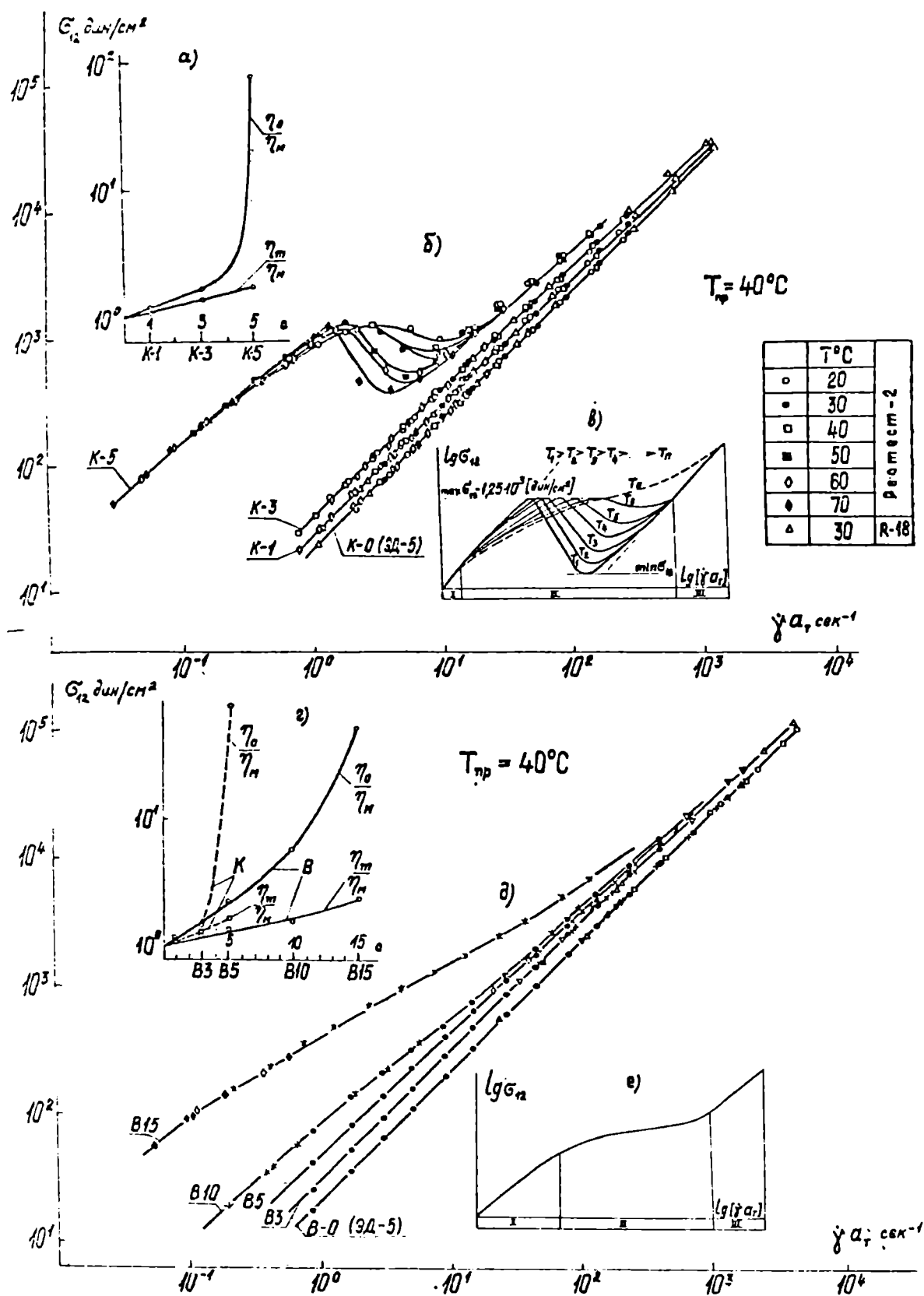
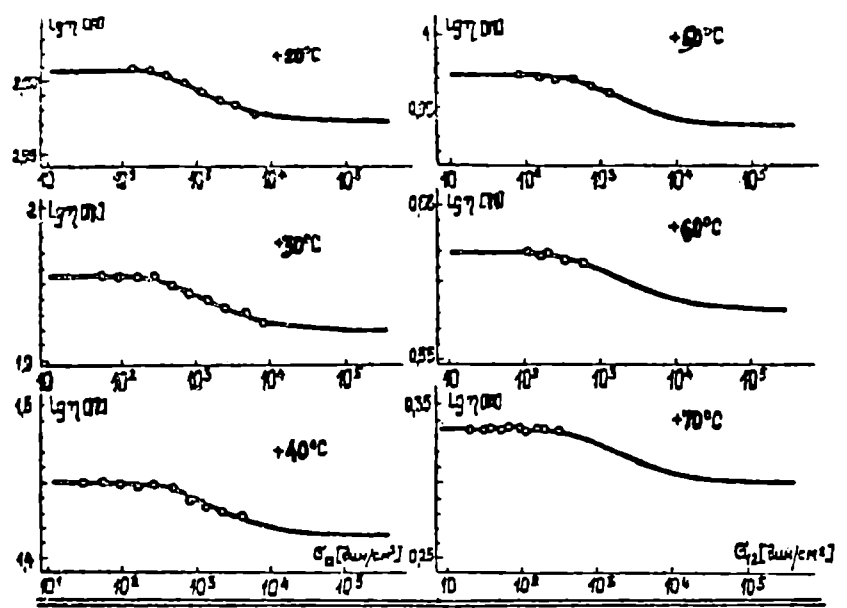


Рис.5.5. Кривые течения композитов: б – серии К ; д – серии В. а, г – концентрационная зависимость относительных вязкостей; в, г. – схематическое отображение кривых течения.

K-1



K-3

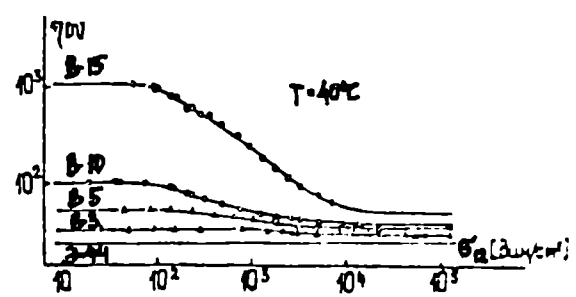
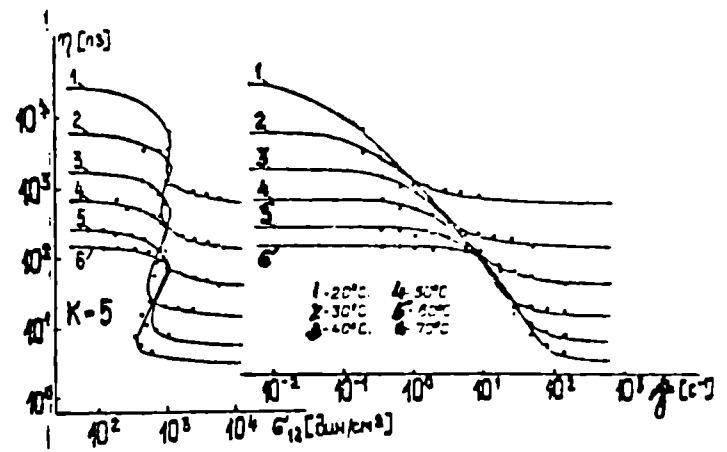
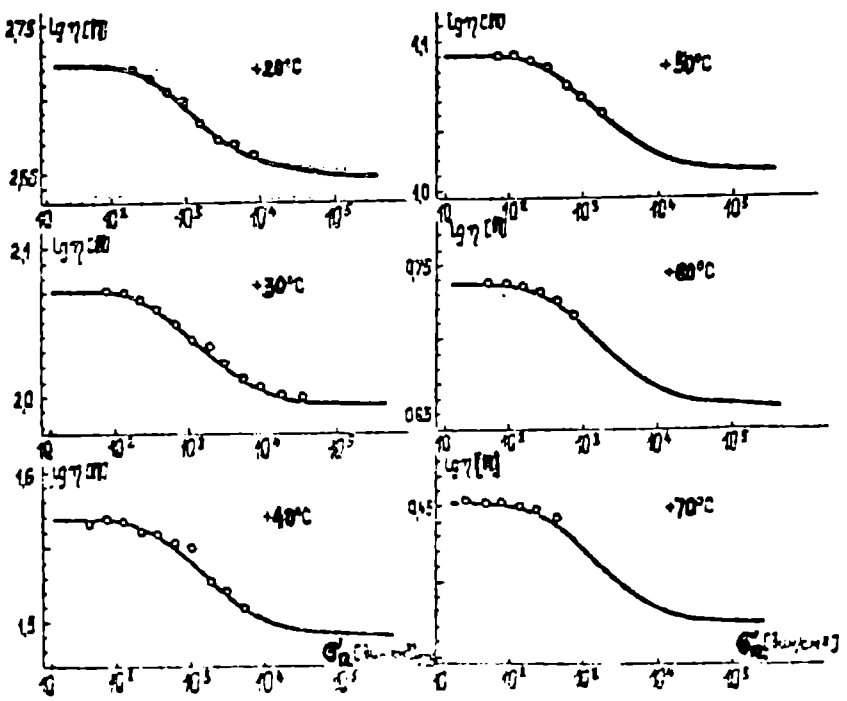


Рис.5.5^а. Вязкость в зависимости от скорости и напряжения сдвига при температурах, указанных на рисунке.

га являются ньютоновскими жидкостями. Введение в матрицу I% наполнителя, как в композитах серии К, так и серии В, привело к появлению отклонений от ньютоновского закона течения. С увеличением содержания монодисперсных волокон напряжение σ_{12} , при котором отмечаются отклонения от ньютоновского закона течения, несколько снижалось (рис. 5.5д).

Так как соотношение между наибольшей и наименьшей ньютоновскими вязкостями и вязкостью матрицы для каждого композита инвариантно к температуре, то, естественно, кривые течения, полученные при разных температурах, приводятся к одной температурно-инвариантной зависимости, что и показано на рис. 5.5. Кривые течения композитов серии В при одинаковой вязкости матрицы (ЭД-5 или Э-44 в пределах точности опытов совпадают (рис. 5.5д). Для В-15 характерна тенденция к появлению "плато" при низких $\dot{\gamma}$, что отмечалось / 397 / и для композиции волокон титаната в растворе полистирола.

У композиции монодисперсных волокон К-5 возникает сверханомалия вязкости, в области которой отмеченная инвариантность к температуре нарушается. Сверханомалия вязкости выражена тем сильнее, чем выше температура, т.е. чем меньше вязкость матрицы - смолы ЭД-5. Чем ниже вязкость матрицы, тем меньше выражена аномалия вязкости на I участке, что схематично отражено на рис. 5.5в. Следует отметить, что сверханомалия вязкости наблюдалась у расплавов полимеров с линейным строением макромолекул - полибутадиена / 398 /, полиизобутилена / 399, 400 /, причем показано / 401 /, что заметный разогрев образца происходит при скоростях сдвига, существенно больших, нежели те, при которых $d\sigma_{12}/d\dot{\gamma} \leq 0$, т.е. сверханомалия у блочных полимеров не связана с разогревом материала.

Сверханомалия вязкости определяется при задании $\dot{\gamma}$. Если задавать σ_{12} (в режиме ползучести), то σ_{12}^* , при котором $d\sigma_{12}/d\dot{\gamma} = 0$, будет регистрироваться как "срыв", широко исследованный для

монодисперсных линейных полимеров / 16 /. Существенно также, что $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при $\omega > \omega_{max}$ (ω_{max} - частота, соответствующая G''_{max} и примерно равная скорости сдвига, при которой происходит срыв) также не приводится к одной зависимости от температуры в отличие от области частоты $\omega < \omega_{max}/402$ /. Это подтверждает наличие релаксационного перехода в области частот и скоростей сдвига $\dot{\gamma} \approx \omega \approx \omega_{max}$. Независимо от вязкости матрицы, т.е. температуры, $dG_{12}/d\dot{\gamma}$ у К-5 меняет знак при значениях $G_{12} = 1,25 \cdot 10^3$ дин/см², что свидетельствует об обусловленности сверханомалии вязкости прочностью сетки волокон.

В области II при сверханомалии вязкости (рис. 5.5в) наблюдается неустойчивый режим течения, выражающийся в автоколебаниях как сигнала крутящего момента, так и сигнала нормальной силы. Поэтому в дальнейшем при обсуждении области течения II будут приводиться средние значения, соответствующие постоянной составляющей сигнала датчика начальной силы. Подобные результаты наблюдались для крутящего момента при стационарном сдвиговом течении в реометре конус-плоскость расплава ПЭВП / 126 /.

В / 403, 404 / развита молекулярно-кинетическая теория "аномалии" вязкости, в / 405 / рассматривается модификация молекулярно-кинетической модели для жидкой среды, структура которой является функцией напряжения и длительности нагружения. При течении таких жидкостей энергетический барьер снижается за счет упругой энергии, запасенной в вязкоупругих деформируемых единицах течения под действием приложенного напряжения. Если единицы течения аппроксимировать максвелловской моделью, то дополнительная свободная энергия выражается: $\Delta u = \int_0^{\gamma_y} G_{12} d\gamma_y = G \theta^2 \dot{\gamma}^2 / 2$; $\gamma_y = \theta \dot{\gamma}$, где γ_y - упругая деформация, соответствующая времени релаксации θ ; G - модуль сдвига. Таким образом, в обобщенном уравнении Ри-Эйринга, описыва-

в общем зависимость напряжения от скорости сдвига, появляется член, содержащий время релаксации максвелловской единицы течения.

Особенностью реальных сред, в частности жидких полимерных систем, является то, что в широком диапазоне скоростей сдвига как энергия, диссипированная за единицу времени, так и накопленная, не являются квадратичными функциями скорости сдвига, в чем выражаются их нелинейные свойства. Наиболее четко различие между линейной и реальной жидкостями выявляется при рассмотрении темпа изменения запасенной энергии в зависимости от скорости сдвига, причем экстремальные точки этих зависимостей отражают структурные переходы.

Состояние системы при каждом установившемся режиме течения можно аппроксимировать моделью Максвелла^с соответствующим характерным временем релаксации, которое в этом случае становится функцией скорости сдвига.

Бартеневым Г.В. и Ермиловой Н.В. был предложен конкретный вид зависимости времени релаксации от скорости сдвига для тиксотропных сред / 405 /

$$\eta = 2A\theta \frac{B(2\theta\dot{\gamma})}{2\theta\dot{\gamma}} + \eta_m, \quad (5.1)$$

где A – постоянная, зависящая при данной температуре от размеров и концентрации дисперсной фазы; $B(2\theta\dot{\gamma})$ – табулированная в / 407 / функция; η_m – наименьшая ньютоновская вязкость.

При $\theta = const$ зависимость (5.1) описывает $\eta(\dot{\gamma})$ по механизму Ри-Эйринга. Более резкое изменение вязкости от скорости сдвига вызывает необходимость введения времени релаксации, зависящего от скорости сдвига. Показано / 407 /, что удовлетворительное согласие с опытом для многих дисперсных систем достигается, если закон изменения θ принять

$$\theta = \theta_0 \exp(-a e^{-b/\dot{\gamma}}). \quad (5.2)$$

Зависимость (5.1) с учетом (5.2) описывала $\eta(\dot{\gamma})$ не только дисперсии изометрических частиц, но и типичных анизометрических частиц – пластинок, какими являются частицы бентонита. В контакте между анизометрическими частицами остается равновесная прослойка дисперсионной среды, препятствующая дальнейшему сближению частиц и предопределяющая такие свойства системы, как тиксотропию, способность к обратимым деформациям сдвига. Последняя связана при малых напряжениях сдвига с ориентацией частиц в направлении сдвига и обусловлена двумя механизмами – изменением угла между частицами в контакте и взаимным скольжением частиц. Обратимые деформации в системах, образованных анизометрическими частицами, имеют энтропийную природу / 408 /.

Результаты измерений описывали , используя (5.1) и (5.2). Параметры, входящие в эти зависимости, определялись методом итерации / 407 /. Вязкости в зависимости от напряжения сдвига, определенные экспериментально и рассчитанные по (5.1) и (5.2), сопоставлены на рис. 5д. Параметры, входящие в (5.1) и (5.2) в зависимости от вязкости матрицы, приведены на рис.5.6. Анализ результатов, представленных на рис.5.5 и 5.6, свидетельствует о целесообразности рассматривать три типа кривых течения: I – кривые течения, у которых в некотором диапазоне скоростей сдвига $d\sigma_{12}/d\dot{\gamma} < \sigma$; II – кривые течения, характеризуемые значениями $d\sigma_{12}/d\dot{\gamma}$ ^{временем} > 0 , но описываемые зависимостью (5.1) с $\sqrt{\text{релаксации}}$ $\theta(\dot{\gamma})$ и III – кривые течения, аппроксимируемые (5.1) с постоянным значением θ . Критерии(с учетом / 400 /) для I типа: $e < \ln(\eta_0/\eta_m) < a$. Кривые течения К-5 относятся к I типу, вплотную приближаясь при вязкости матрицы 290 пуаз к кривым течения II типа.

Взаимное расположение волокон, показанное на рис.5.1, определенное на образце в зазоре 0,3 мм между двумя стеклянными пластинами, позволяет заключить, что К-I – отдельные, редко пересекающиеся волокна; К-3 – отдельные агрегаты волокон; К-5 – агрегаты

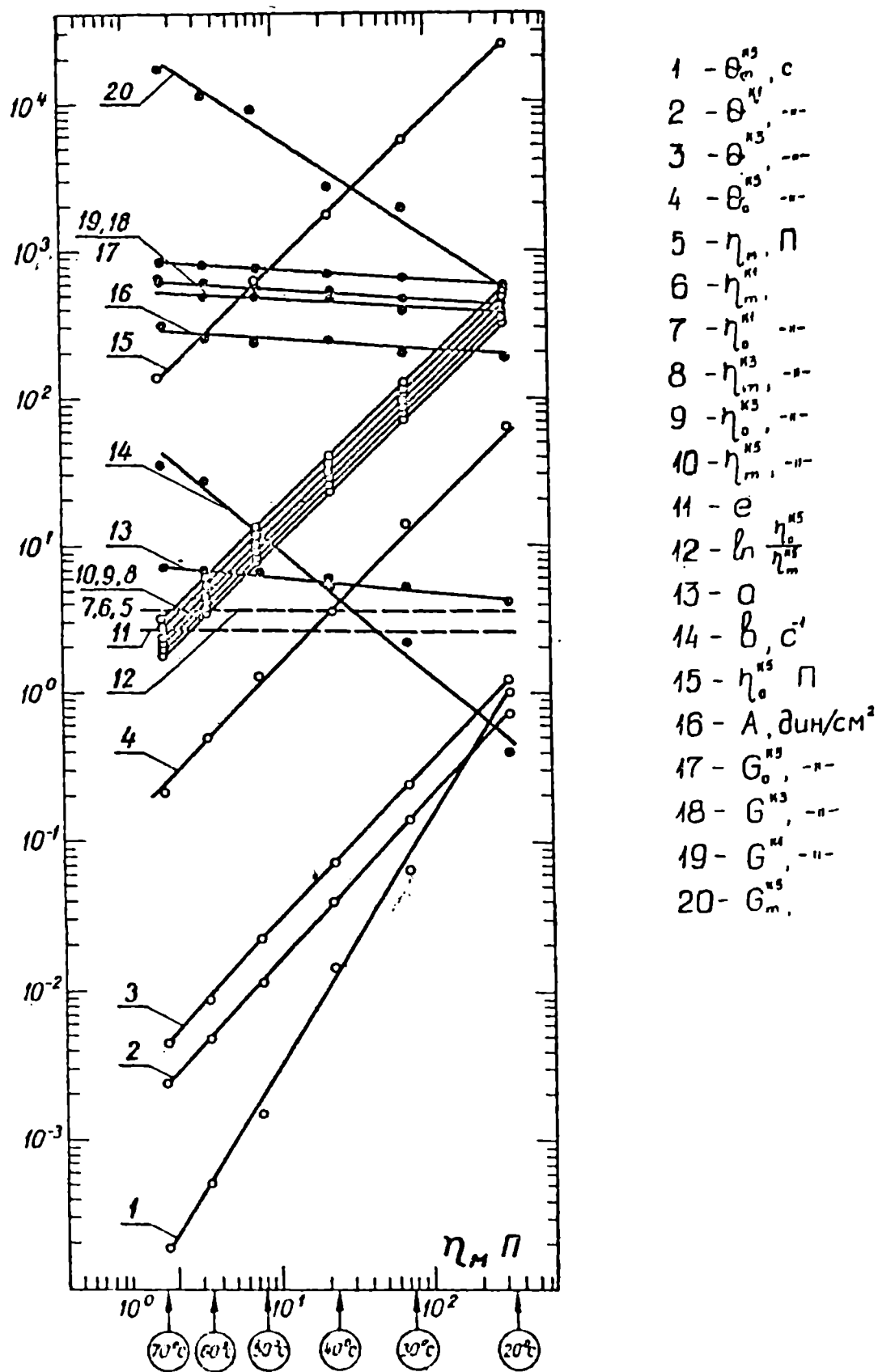


Рис.5.6. Параметры, входящие в (1) и (2) в зависимости от вязкости матрицы.

волокон, связанные в сплошную сетку. Изменение структуры К-5 при течении наблюдали визуально через стеклянный наружный цилиндр рабочего узла вискозиметра Реотест-2, которым заменили металлический. Начиная с определенных частот вращения внутреннего цилиндра, отмечалось превращение среды в макрогетерогенную с образованием эллипсоидов - кластеров, тем более выраженных, чем выше скорость сдвига $\dot{\gamma}$. Отмечалась также ориентация волокон в кластере - "коконе" и самих "коконов" в направлении течения. Таким образом, осуществляется переход к кластерному течению, которое преобладает, согласно / 70,71, 133 /, в области развитого неньютоновского сдвигового течения расплавов полимеров. Начало перехода к кластерному течению у К-5 наблюдалось при $d\bar{b}_{12}/d\dot{\gamma} = 0$.

Течение при скоростях сдвига, меньших характерной частоты перестройки структуры, обусловленной взаимным перекрытием волокон, осуществляется взаимным скольжением волокон через прослойку матрицы и может быть описано механизмом вязкого течения / 403-408 / с постоянным временем релаксации. По достижении $d\bar{b}_{12}/d\dot{\gamma} = 0$ образуются единицы течения, состоящие из обрывков исходной сетки с иммобилизированной между волокнами матрицей. Эти вязкоупругие образования - кластеры при простом сдвиговом течении вращаются с угловой скоростью, равной примерно $1/2 \dot{\gamma}$, и деформируются с частотой $\omega = \dot{\gamma}$. Вращение вязкоупругих элементов вызвано вихревым характером простого сдвигового течения. Разрыв сплошной сетки волокон в данном случае можно трактовать как переход от ламинарного к квазитурбулентному течению, переход от квазиоднородной жидкости к неоднородной жидкости. Течение по эйринговскому механизму до скоростей порядка наименьшей характерной частоты релаксации - это течение "крупных вихрей", соизмеримых по масштабу с масштабом потока, в которых преобладает вязкое сопротивление. При скоростях сдвига, соответствующих образованию кластеров, происходит распад крупных вихрей на более мелкие, в

масштабе которых преобладают упругие эффекты. Размеры кластеров по мере увеличения скорости течения уменьшаются за счет их самоуплотнения и увеличения концентрации в них волокон. Как следствие происходит увеличение жесткости кластера и снижение объемного наполнения системы единицами течения. Концентрация волокон в кластере такова, что его следует отнести к твердым вязкоупругим включениям. Таким образом, разрушение структуры выражается в появлении дискретных единиц течения – кластеров, размеры которых в установившемся режиме зависят от скорости сдвига.

Энергия активации вязкого течения К-5 при напряжениях и скоростях сдвига, соответствующих I и III областям кривых течения (рис. 5.5 г), равна энергии активации вязкого течения матрицы. Во II области кривых течения энергия снижается. Уменьшение энергии активации при увеличении напряжения сдвига свидетельствует о разрушении структуры, увеличение – об образовании структуры / 409 /. Однако в / 6 / указывается, что изменению энергии активации от скорости сдвига не следует придавать какой-либо особый физический смысл.

5.3.2. Первая разность нормальных напряжений.

Переход от течения по механизму проскальзывания зацеплений к кластерному должен сказаться на способности системы накапливать деформацию. При установившемся стационарном течении накопленная деформация сдвига равна γ_y . Она определялась аппроксимацией квазиустановившегося состояния системы при заданном $\dot{\gamma}$ максвелловской моделью, вязкость которой равна эффективной, а время релаксации для каждой $\dot{\gamma}$ вычислялось по (5.2). Для К-5 при $T = 40^\circ$ и 70°C функции $\gamma_y(\dot{\gamma})$ приведены на рис.5.7.

Зависимости первой разности нормальных напряжений P_w от $\dot{\gamma}$ определенные из опыта с использованием рабочего узла конус-плоскость для К-1, К-3, В-3 и В-15 показаны на рис.5.8. Отношение первой разности нормальных напряжений к касательным, характеризующее

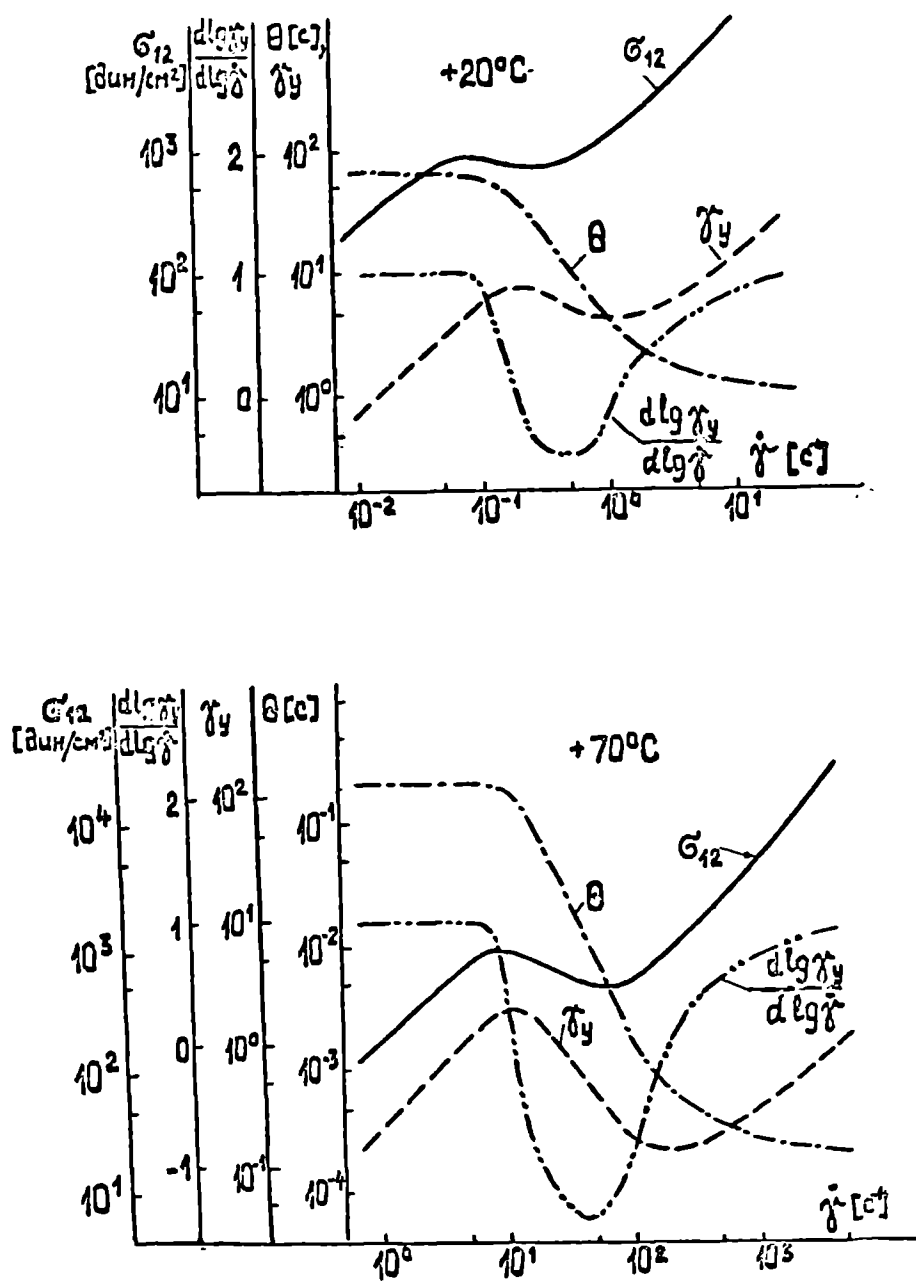


Рис.5.7. Кривые течения, времена релаксации и обратимые деформации, вычисленные по (5.1) и (5.2). Композиция К-5.

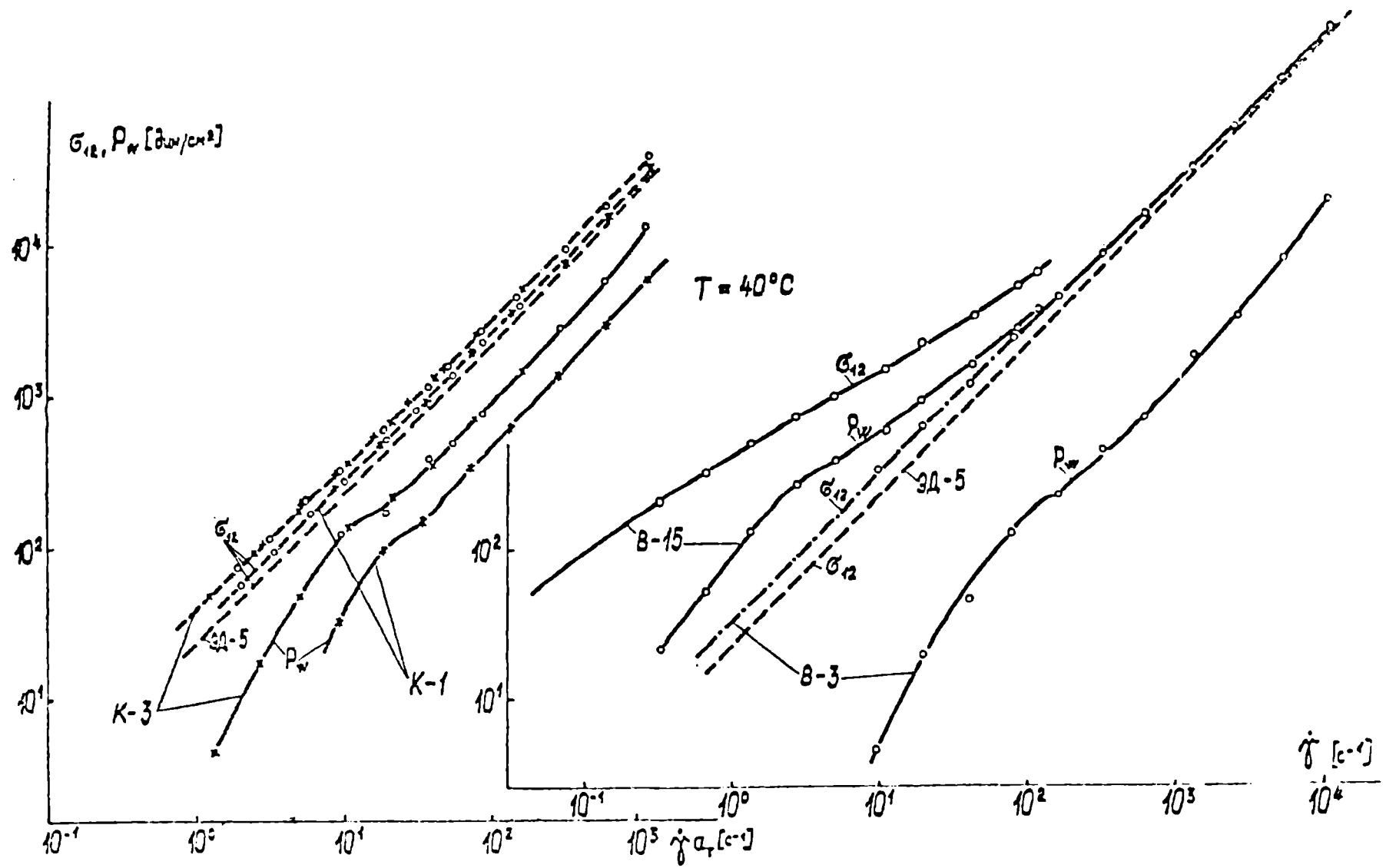


Рис.5.8. Кривые течения $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$ и разности нормальных напряжений $\sigma_{11} - \sigma_{22} \equiv P_w$ в зависимости от скорости сдвига композитов К-1; К-3; В-3; В-15.

накопленную обратимую деформацию в зависимости от напряжения для К-1 и К-3 приводится на рис.5.9а. Эта зависимость инварианта к температуре. На рис.5.9б показана $\dot{\gamma}(\gamma_y)$. С увеличением объемного содержания волокон повышается величина обратимых деформаций при заданном напряжении. Экстремум зависимостей $\gamma_y(\sigma_{12})$ и $\dot{\gamma}(\gamma_y)$ соответствует изменению структуры распределения волокон в объеме композита - образуются кластеры.

Для композиции К-5 кривые течения определялись в реометре с коаксиальными цилиндрами (вискозиметр Реотест-2), а $P_w(\dot{\gamma})$ - используя рабочий зазор, показанный на рис.5.4. Измеренные значения P_w (рассчитанные с учетом влияния центробежных сил) при температурах 20°C и 70°C приведены на рис.5.10а.

Взаимные скольжения и повороты волокон в I области увеличивают вероятность ориентации волокон так, чтобы возникла их ориентация с перекрытием поверхностных слоев соседних частиц по всей длине. В кластере возникает типичное "нематическое" расположение волокон. В процессе сближения волокон возникают силы, направленные, как и силы от центробежных эффектов, на сближение плоскостей рабочего узла, т.е. противоположно нормальной силе при простом сдвиговом течении вязкоупругой жидкости. При разрушении исходной сетки зацеплений первая разность нормальных напряжений и обусловленные ею нормальные силы при сдвиге резко снижаются. В этих условиях силы, вызванные сближением волокон могут превышать силы, вызванные нормальными напряжениями, что и приводит к кажущемуся эффекту отрицательных напряжений. Следует оговорить, что в жидкостях упорядочение и контракция волокон могут вызвать подобный эффект только в нестационарных и автоколебательных режимах . По-видимому, инициированный сдвиговым деформированием фазовый переход изотропная-анизотропная среда в жесткоцепных полимерах, сопровождающейся снижением как напряжения сдвига, так и первой разности нормальных напряжений / 389 /,

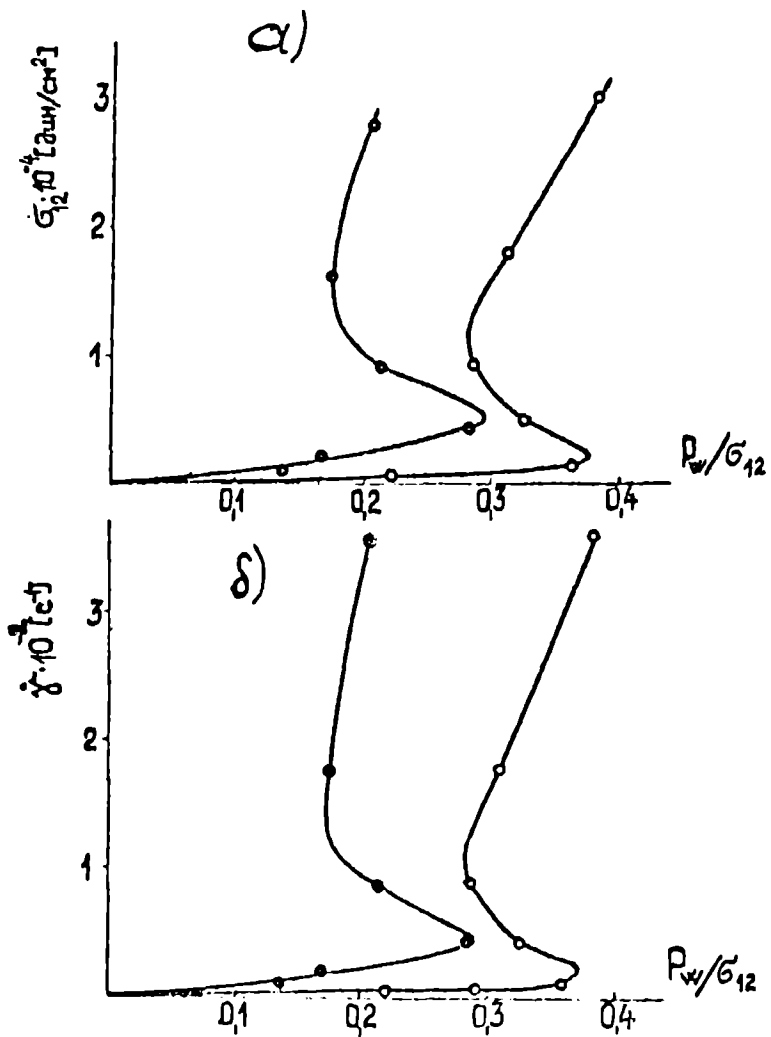


Рис.5.9. Зависимости: а) $\sigma_{12}(\dot{\gamma}_y)$; б) $\dot{\gamma}(\tau_y)$ для композиции К1 (●) и К3 (○).
 $P_w/\sigma_{12} = 2\dot{\gamma}_y$

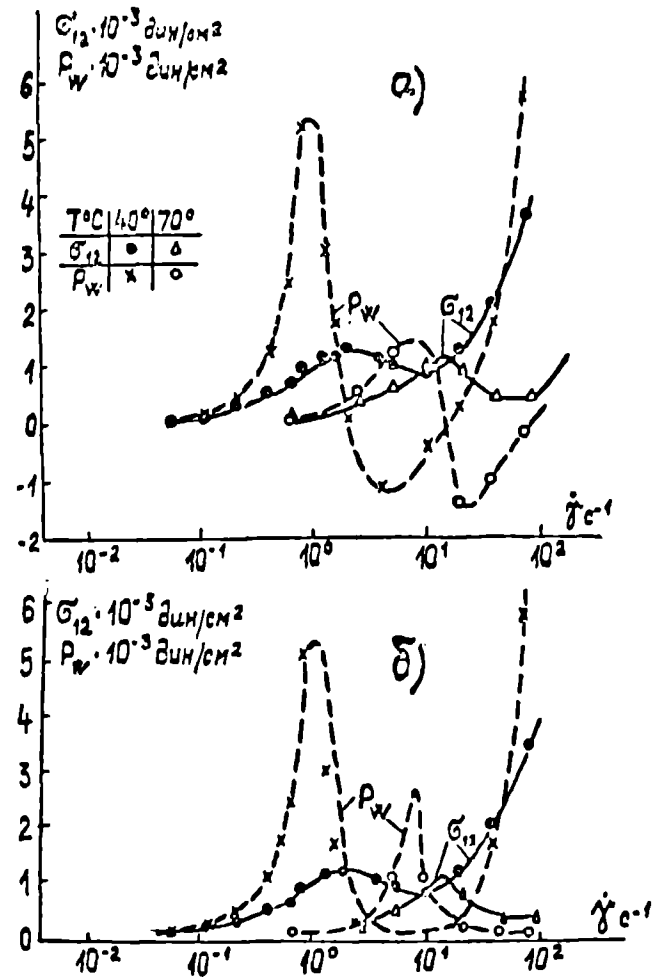


Рис.5.10. Композиция К-5. Кривые течения и $P_{w1}(\dot{\gamma})$ а) измеренные; б) без учета отрицательной составляющей P_{w1} , обусловленной неустойчивостью в области формирования ориентированной кластерной структуры.

либо только первой разности нормальных напряжений (приводящий в области перехода к автоколебательным явлениям / 85,86,410 / вызван таким же механизмом, только силы взаимодействия относятся к межмолекулярным и поэтому существенно больше их влияние на значения ρ_w . Следует также отметить, что переход к анизотропной структуре в растворах жесткоцепных полимеров сопровождается снижением удельного объема / 411 /.

Модель мономолекулярных жесткоцепных полимеров, развитая в / 412 /, приводит при простом сдвиге к сверханомалии вязкости, где область трехзначности $\tilde{\sigma}_{12}(\dot{\gamma})$ трактуется как область, в которой обычное ламинарное течение невозможно. Эта модель оперирует средой, для которой выполняются условия (5.3):

$$(1/l^3) \ll n \ll (1/l^2 d), \quad (5.3)$$

где l - длина отдельного волокна; d - его диаметр; n - число волокон в единице объема. Условие $n \gg 1/l^3$ гарантирует зацепление волокон - их свободное вращение ограничивают другие волокна - аналог критической концентрации. Условие $n < l^{-2}d^{-1}$ - условие достаточно редких контактов, обеспечивающее композиту свойства жидкости. При $n > l^{-2}d^{-1}$ система проявляет свойства твердого тела / 413 /. Если $n > l^{-2}d^{-1}$, то группы стерженьков (волокон) самопроизвольно выстраиваются в некотором преимущественном направлении. Видимо, справедливо и обратное: если при $n < l^{-2}d^{-1}$ стерженьки из-за каких-либо воздействий выстраиваются в преимущественном направлении (во всем объеме или в локальных областях), то их концентрация стремится к $n = l^{-2}d^{-1}$, и возникают силы, отжимающие избыток матрицы из кластеров.

Для исследованных композиций, входящие в (5.3) критерии приводятся в таблице 5.1, из которой видно, что условия (5.3) соблюдаются для всех систем. Однако наполнение композиции К-5 и В-15

Таблица 5.1

КОМПОЗИТ	$d,$ см	$l,$ см	c	$n,$ см ⁻³	$1/l^3,$ см ⁻³	$1/l^2d,$ см ⁻³	$1/ld^2,$ см ⁻³	d/l
К-1	0,0023	0,125	0,01	$0,48 \cdot 10^4$	$5,12 \cdot 10^2$	$2,78 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^6$	0,0184
К-3			0,03	$1,45 \cdot 10^4$				
К-5			0,05	$2,4 \cdot 10^4$				
В-1	0,0020	0,04	0,01	$2,0 \cdot 10^4$	$1,56 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^6$	0,05
В-3			0,03	$6,0 \cdot 10^4$				
В-5			0,05	$1,0 \cdot 10^5$				
В-10			0,10	$20 \cdot 10^5$				
В-15			0,15	$3,0 \cdot 10^5$				

Примечание. $n = \frac{c}{\pi l d^2}$, где c - объемная концентрация волокон.

приближается к предельно допустимому.

Таким образом, отрицательные значения нормальной силы нельзя отнести к вязкоупругим эффектам, либо эффектам, обусловленным течением суспензии анизометрических частиц / 414 /. По-видимому, как справедливо указывается в / 86 /, столь большие отрицательные значения нормальной силы не являются следствием действия поверхностного натяжения на свободной поверхности образца, хотя такая возможность упоминается в / 292 /. Не следует также пренебрегать установленным в / 415 / фактом существенного увеличения поверхностного натяжения в ориентированных полимерах под любым углом к направлению ориентации). Характер развития свободной поверхности образца (в рабочем узле) с увеличением скорости сдвига, наблюдавшийся нами и совпадающий с приведенными в / 416 /, говорит об определенном вкладе в отрицательную составляющую нормальной силы деформационного увеличения поверхностного натяжения. Однако основным является эффект контракции композита при режимах, когда волокна достигают определенной ориентации в направлении течения и имеют место автоколебания нормальной силы.

У волокнистых композитов вблизи предельных концентраций в области развития кластеров (II область) возможен, по-видимому, как и в растворах жесткоцепных полимеров, переход из нематического порядка в холестерический, по крайней мере, в пределах агрегата (кластера). Участие в различных процессах переноса не индивидуальных молекул, а организованных надмолекулярных образований является фундаментальным свойством не только жидких кристаллов / 417 /.

Следует отметить работы / 418, 419 /, в которых наблюдались $\rho_w < 0$ в локальной области скоростей сдвига в суспензии глины, что не получило объяснения.

Указанные выше причины возникновения отрицательных значений нормальной силы вынудили нас внести коррективы / 420 / (рис.5.10б)

в первоначальные результаты измерений / 84 / (рис.5.10а) и считать нормальные напряжения в области P_w , где наблюдались отрицательные значения осциллирующего нормального давления, не обусловленным вязкоупругостью эффектом и приравнять их практически к нулевым значениям. Гипотеза о равенстве нулю второй разности нормальных напряжений, использованная при определении P_w по результатам измерения нормальной силы в ротационном приборе с рабочим узлом плоскость-плоскость, для этих композитов нами не проверялась, и поэтому неоднозначность поля скоростей вдоль радиуса могла исказить фактические значения нормальных напряжений в условиях резкого изменения структуры композита. Однако факт резкого снижения P_w и сверханомалия вязкости, а также появление нормальной силы, приводящей при традиционных методах расчета к отрицательным значениям P_w , следует считать установленным однозначно.

5.4. Выводы по главе.

1. Введение в вязкую матрицу дискретных волокон приводит к появлению вязкоупругости и аномалии вязкости композита.

2. Установлена концентрация волокон C_k , по достижении которой начальная вязкость резко растет, что свидетельствует об образовании сплошной "сетки" волокон в композите.

3. Накопленная при установившемся стационарном течении композитов деформация $\gamma_y = P_w / 2 \sigma_{12}$, как функция σ_{12} или $\dot{\gamma}$, имеет экстремальный характер.

4. Композиты монодисперсных волокон при $C > C_k$ проявляют сверханомалию вязкости. Переходу σ_{12} через максимум соответствует резкое снижение P_w , приближающееся к нулевому значению. У композитов монодисперсных волокон в вязкой матрице наступление сверханомалии вязкости сопровождается переходом от проскальзывания зацепле-

ний волокон через прослойку матрицы к механизму кластерного течения, от гомогенного композита к гетерогенному. Волокна в кластерах ориентируются преимущественно в направлении течения. Отрицательные значения D_w обусловлены контракцией композита и отжатием матрицы, вызванной процессом ориентации волокон в кластере.

5. Кривые течения композитов с волокнистым наполнением описываются молекулярно-кинетической теорией течения сложных систем Бартенева-Ермиловой с зависимым от скорости сдвига временем релаксации.

6. Механизмы, вызывающие отрицательные значения нормальной силы в композитах монодисперсных волокон и в жидкокристаллических растворах полимеров, по-видимому, идентичны. Переход к кластерному течению у композита с заданной концентрацией и длиной волокон, независимо от вязкости матрицы, происходит при определенном напряжении сдвига. Вязкость матрицы обуславливает скорость сдвига, соответствующую упомянутому переходу.

7. Энергия активации вязкого течения композитов в областях постоянства вязкости (η_0, η_m) равна энергии активации вязкого течения матрицы. В области образования кластерной структуры энергия активации вязкого течения проходит через минимум.

8. Характер кривых течения композита монодисперсных волокон предсказывается моделью жесткоцепных полимеров Эдвардса.

9. Относительно небольшие распределения по длинам волокон (полидисперсность) существенно снижает резкость перехода к кластерному течению, а сверханомалия вязкости трансформируется в аномалию вязкости.

Г л а в а 6

ВЛИЯНИЕ УСТАНОВИВШЕГОСЯ СТАЦИОНАРНОГО СДВИГОВОГО
ТЕЧЕНИЯ НА ЧАСТОТНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ КОМПЛЕКСНОГО
МОДУЛЯ СДВИГА ПРИ МАЛОАМПЛИТУДНОМ ПЕРИОДИЧЕСКОМ
СДВИГЕ

Влияние стационарного установившегося течения на частотную зависимость вязкоупругих функций интенсивно исследовалось с целью проверки нелинейных феноменологических и молекулярных моделей полимерных жидкостей в нестационарных условиях деформирования. Одним из преимуществ опытов по наложению стационарного течения на периодический сдвиг является возможность проводить эксперимент в установившемся режиме, проводя многократные измерения на одном образце в течение одного опыта. Различаются: а) параллельное наложение, при котором компоненты скорости (в прямоугольных координатах)

$$v_1 = (\dot{\gamma}_0 + \xi \omega \cos \omega t) x_2, \quad v_2 = 0; \quad v_3 = 0,$$

а второй инвариант тензора скоростей деформации $\dot{\gamma}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$ выразится

$$\overline{\dot{\gamma}}_e = \frac{1}{4} \left[\dot{\gamma}_0^2 + 2 \dot{\gamma}_0 \omega \xi \cos \omega t + \frac{1}{2} \omega^2 \xi^2 (1 + \cos 2 \omega t) \right].$$

Скорость деформации

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 + \xi \omega \cos \omega t; \quad (6.1)$$

б) ортогональное наложение, при котором компоненты скорости

$$v_1 = \dot{\gamma}_0 x_2, \quad v_2 = 0; \quad v_3 = (\xi \omega \cos \omega t) x_2$$

а

$$\overline{\dot{\gamma}}_e = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_0^2 + \frac{1}{8} \omega^2 \xi^2 (1 + \cos 2 \omega t),$$

и скорость деформации

$$\dot{\gamma} = \left[\dot{\gamma}_0^2 + \omega^2 \xi^2 \cos^2 \omega t \right]^{1/2}. \quad (6.2)$$

Как видно, при параллельном наложении $\overline{\Pi}e$ кроме квадратичных по отношению к $\dot{\gamma}_0$ и $\dot{\xi} = \omega \xi$ членов содержит член, пропорциональный произведению $\dot{\gamma}_0 \dot{\xi}$.

В случае деформирования с частотой ω при амплитудах деформации $\xi \ll 1$ и $\dot{\gamma}_0 = 0$ компоненты тензора напряжений (касательные и первая разность нормальных напряжений) выразятся / 292 /:

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(\omega, 0) &= \xi A \sin \omega t + \xi D \cos \omega t \\ P_w(\omega, 0) &= \xi^2 (A + B \cos 2\omega t + C \sin 2\omega t), \end{aligned} \quad (6.3)$$

где $B(\omega) = -A(\omega) + 0,5 A(2\omega)$; $C(\omega) = D(\omega) - 0,5 D(2\omega)$;
 $A(\omega) = G'(\omega)$; $D(\omega) = G''(\omega)$.

Из (6.3) видно, что касательные напряжения изменяются пропорционально ξ , а нормальные — пропорционально ξ^2 . Частота изменений касательных напряжений равна частоте деформирования, а разность нормальных напряжений содержит постоянную составляющую и составляющую, изменяющуюся с удвоенной частотой деформирования.

Член $\xi G'(\omega) \sin \omega t$ — составляющая напряжения сдвига в фазе с деформацией, а член $\xi G''(\omega) \cos \omega t$ — компонента напряжения сдвинутая на $\pi/2$ по отношению к деформации.

Параллельное наложение периодического сдвига на стационарное течение приводит к появлению, кроме постоянной компоненты касательного напряжения $\eta \dot{\gamma}_0$, переменных компонент, пропорциональных деформации и скорости деформации

$$\sigma_{12}(\omega, \dot{\gamma}_0) = \eta \dot{\gamma}_0 + \xi G'(\omega, \dot{\gamma}_0) \sin \omega t + \xi G''(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos \omega t \quad (6.4a)$$

и, кроме постоянной составляющей P_w и составляющих P_w с двойной частотой, также комплексной составляющей нормальных напряжений, пропорциональной $\dot{\gamma}_0$ и ξ (член в (6.4б) в квадратных скобках), которую, согласно / 292 /, следует рассматривать как результат взаимодействия установившегося течения и периодическо-

го деформирования:

$$P_{\omega}(\omega, \dot{\gamma}_0) = \alpha \dot{\gamma}_0^2 + \xi \dot{\gamma}_0 [N(\omega, \dot{\gamma}_0) \sin \omega t + N''(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos \omega t] + \xi^2 (A + B \cos 2\omega t + C \sin 2\omega t) \quad (6.46)$$

Для ортогонального наложения при $\omega < \dot{\gamma}_0$ скорость сдвига (6.2) можно записать / IO7 /

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 + \xi^2 \omega^2 (1 + \cos 2\omega t) / 4 \dot{\gamma}_0$$

Если напряжения сдвига рассматривать как нечетную функцию скорости сдвига, то переменные составляющие сдвигового напряжения будут изменяться при ортогональном наложении с частотой 2ω и будут пропорциональны $\xi^2 \omega^2$. При параллельном наложении в тех же условиях напряжения сдвига будут изменяться с частотой ω и будут пропорциональны $\xi \omega$.

Влияние параллельного наложенного стационарного течения на изменение периодических составляющих напряжения существенно больше, чем при ортогональном наложении / IO7 /.

Кроме проверки нелинейных моделей при описании нестационарного режима течения комбинированное деформирование использовалось также для суждения о структурном состоянии текущей полимерной жидкости.

Основанием для возможности суждения о структуре текущего полимера были следующие экспериментально установленные факты: а) скорости сдвига, при которых большинство расплавов теряет способность к установившемуся стационарному течению или в растворах полимеров возникает "вихревое течение" и $\dot{\gamma}_0$, начиная с которой при $(\omega/\dot{\gamma}_0) \rightarrow 0$ значения $\alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0) = G'(\omega, \dot{\gamma}_0)/\omega^2 < 0$ практически одинаковы (детали см. гл.7); б) отношение $K = \dot{\gamma}_0/\omega_0$, где $\omega_0 = \omega|_{\alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0)=0}$, связано с отношением $\dot{\gamma}/\omega = a|_{\eta=\eta'}$ (как a , так и K являются функциями скорости деформирования).

В главе приводятся также результаты впервые выполненных опытов

по параллельному наложению для наполненных полимерных жидкостей.

6.1. Экспериментальное определение влияния стационарного течения на частотную зависимость составляющих комплексного модуля сдвига.

6.1.1. Цель и методика проведения опытов.

Опыты проводились в две стадии. На первой стадии / II4 / ставилась задача проверить результаты / IO3, IO6 / и определить составляющие комплексного модуля в области частот $\omega \leq \dot{\gamma}_0$, когда $\delta(\omega, \dot{\gamma}_0) > 90^\circ$. Ранее такие опыты не ставились, а выяснение условий перехода $\delta(\omega, \dot{\gamma}_0)$ через 90° , $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ имело принципиальное значение. На второй стадии / 97 / ставилась более трудная задача – наряду с результатами, полученными в первой стадии опытов, выявить также предел по $\dot{\gamma}_0$, начиная с которого при $\omega < \dot{\gamma}_0$ угол сдвига фаз δ может приобрести значение 90° и выше. Для последней цели необходимо было использовать низкие значения $\dot{\gamma}_0$ и расширить диапазон частот в область малых частот.

Опыты проводились на растворах полиизобутилена П-200 в цетане. В первой стадии это был 10% раствор, во второй – 8%. Выбор в качестве растворителя цетана обусловлен стабильностью раствора при достаточно длительном (достигавшем 6 часов) воздействии на образец температур до 60°C .

На обеих стадиях для опытов использовался реогониометр R -18 с рабочим узлом конус-плоскость с углами при вершине конуса 176° и 172° и диаметром плоскости 50 мм. Использовались торсионы жесткостью $9,65 \cdot 10^7$ дин см/рад, $1,05 \cdot 10^9$ и $1,02 \cdot 10^{10}$ дин см/рад.

При $\omega < \dot{\gamma}_0$ сигнал напряжений, пропорциональный углу поворота торсиона, становится соизмеримым с уровнем шумового фона, обусловленного прибором. Высокочастотные составляющие сигнала отфильтровы-

вались имеющимися в комплекте прибора пассивными фильтрами. Для исключения вносимых фильтрами ошибок в отношении амплитуд и угла сдвига фазы вводились поправки – амплитудная C и фазовая $\Delta \delta$, которые определялись из амплитудно- и фазо-частотных характеристик фильтров. Таким образом,

$$|G^*| = |G^*|_{\varphi} \cdot C ; \quad \delta = \delta_{\varphi} + \Delta \delta, \quad (6.5)$$

$|G^*|$ и $|G^*|_{\varphi}$ – расчетное и измеренное с применением фильтра значения комплексного модуля сдвига; C – амплитудная поправка, δ и δ_{φ} – расчетный и измеренный углы сдвига фаз; $\Delta \delta$ – фазовая поправка. Частотная зависимость амплитудной и фазовой поправки для фильтра "ФПЦ" приведена на рис.6.1.

Достоверность расчета по (6.5) проверялась сопоставлением результатов при условии применения фильтров и без них (при умеренном шуме в сигнале напряжений). Расхождения при учете поправок не превышали $1 - 3^{\circ}$ по фазе и 5–10% по амплитуде. Амплитуда деформации ξ была ниже 40% при $\omega > 31,4 \text{ сек}^{-1}$ и ниже 80% при $\omega < 31,4 \text{ сек}^{-1}$. Указанные значения ξ не влияли на средние значения касательных напряжений $\tilde{\sigma}_{12}$. Кроме того, определялись функции $\tilde{\sigma}_{12}(0, \dot{\gamma}_0)$, $P_w(0, \dot{\gamma}_0)$, $G'(\omega, 0)$ и $G''(\omega, 0)$. Совмещение стационарного течения и линейного периодического деформирования производилось при $\dot{\gamma}_0 = 3,57, 7,1, 14,2, 28,29, 65,4, 112,5$ и $282,9 \text{ с}^{-1}$.

На второй стадии опытов основное внимание уделялось измерениям при достаточно низких $\dot{\gamma}_0$ и, следовательно, и более низких значениях ω . В этом случае для расшифровки сигнала напряжений, особенно при углах сдвига фаз δ между переменными деформацией $\gamma(t)$ и напряжением больше 65° с целью повышения точности проводили анализ Фурье и определяли коэффициенты первой гармоники. Интегралы Эйлера для коэффициентов ряда Фурье определяли по Симпсону, причем в зависимости от качества сигнала (уровня помех) период деформирования делился на 36 или 72 части. Расчет составляющих $G^*(\omega, \dot{\gamma}_0)$

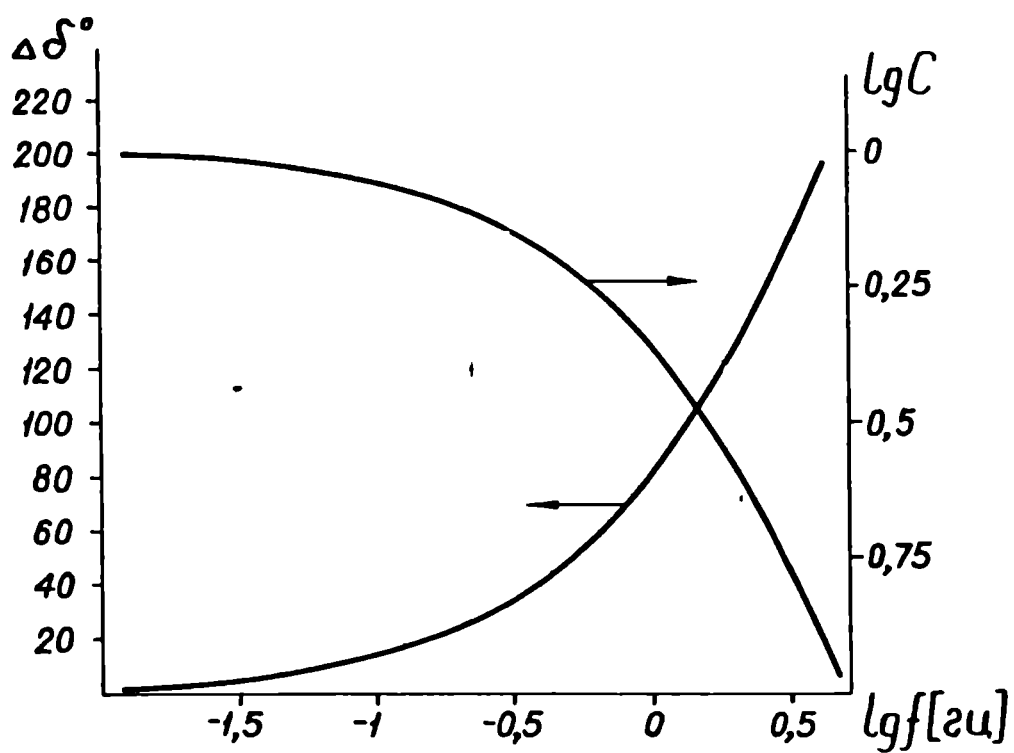


Рис.6.1. Частотные зависимости амплитудной C и фазовой $\Delta\delta^\circ$ поправок для фильтра 1 гц измерительной системы реогониометра Вейссенберга.

производился на ЭВМ по программе, в которой исходными данными были отношения амплитуд входного и выходного сигналов и угол сдвига фаз между ними.

6.1.2. Результаты опытов.

Материальные функции $\eta(\dot{\gamma})$, $\rho_w(\dot{\gamma})$, $\eta'(\omega)$ и $G'(\omega)$ 10% раствора полиизобутилена в петане показаны на рис.6.2. На том же рисунке стрелками указаны скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$, использованные на первой стадии опытов.

Результаты опытов по параллельному наложению приводятся на рис.6.3. Более наглядно (в полулогарифмическом масштабе) зависимости $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$, $\mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\delta(\omega, \dot{\gamma}_0)$ при $\dot{\gamma}_0 = 14,2 \text{ с}^{-1}$ показаны на рис.6.4. Для каждой скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$ установлена определенная частота $\omega = \omega_0$, которой соответствует $\delta = 90^\circ$, $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ проходит через ноль, а $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ — через максимум. $\mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ имеет максимум при $\omega > \omega_0$, а $\delta(\omega)$ — при $\omega < \omega_0$. По мере снижения частоты деформирования ω сначала η' , а затем \mathcal{X}' перестают зависеть от частоты деформирования, что соответствует линейной зависимости $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и квадратичной зависимости $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ от частоты. Линейные области ($\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \text{const}$ и $\mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \text{const}$) расширяются в сторону высоких частот по мере увеличения $\dot{\gamma}_0$. Асимптотические значения $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) > 0$ и $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0) < 0$. Таким образом, известные асимптотические соотношения

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) = \eta_0, \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} \mathcal{X}'(\omega) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \mathcal{X}(\dot{\gamma}) = \mathcal{X}_0 \quad (6.6)$$

в случае наложения стационарного течения принимают новые значения, рассмотренные в п.6.3.

Отношение $\dot{\gamma}_0/\omega_0$ от $\dot{\gamma}$ представлено на рис.6.5. Как видно, оно нелинейно.

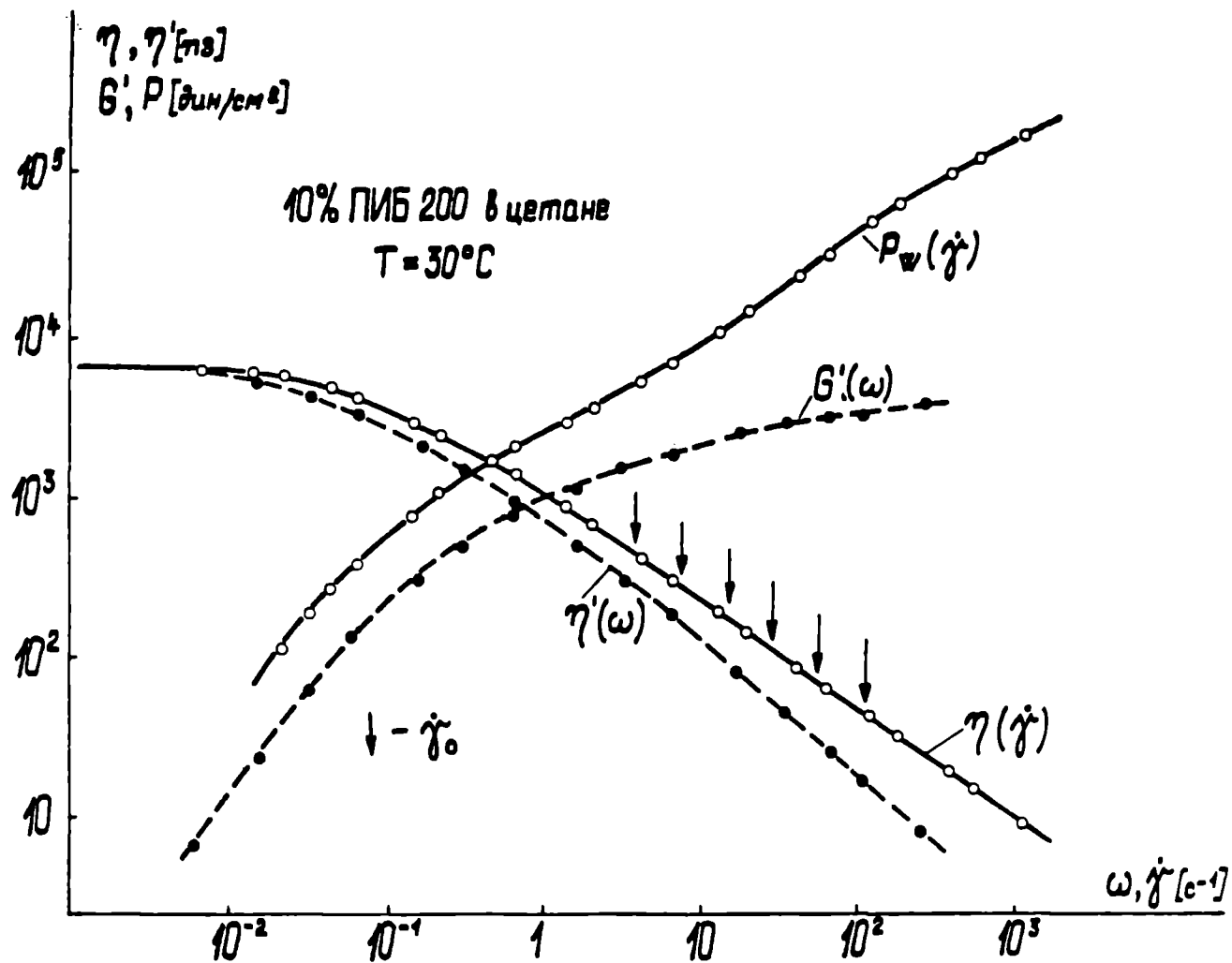


Рис.6.2. Материальные функции 10% раствора ПИБ и скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$, при которых производилось Наложение периодического сдвига.

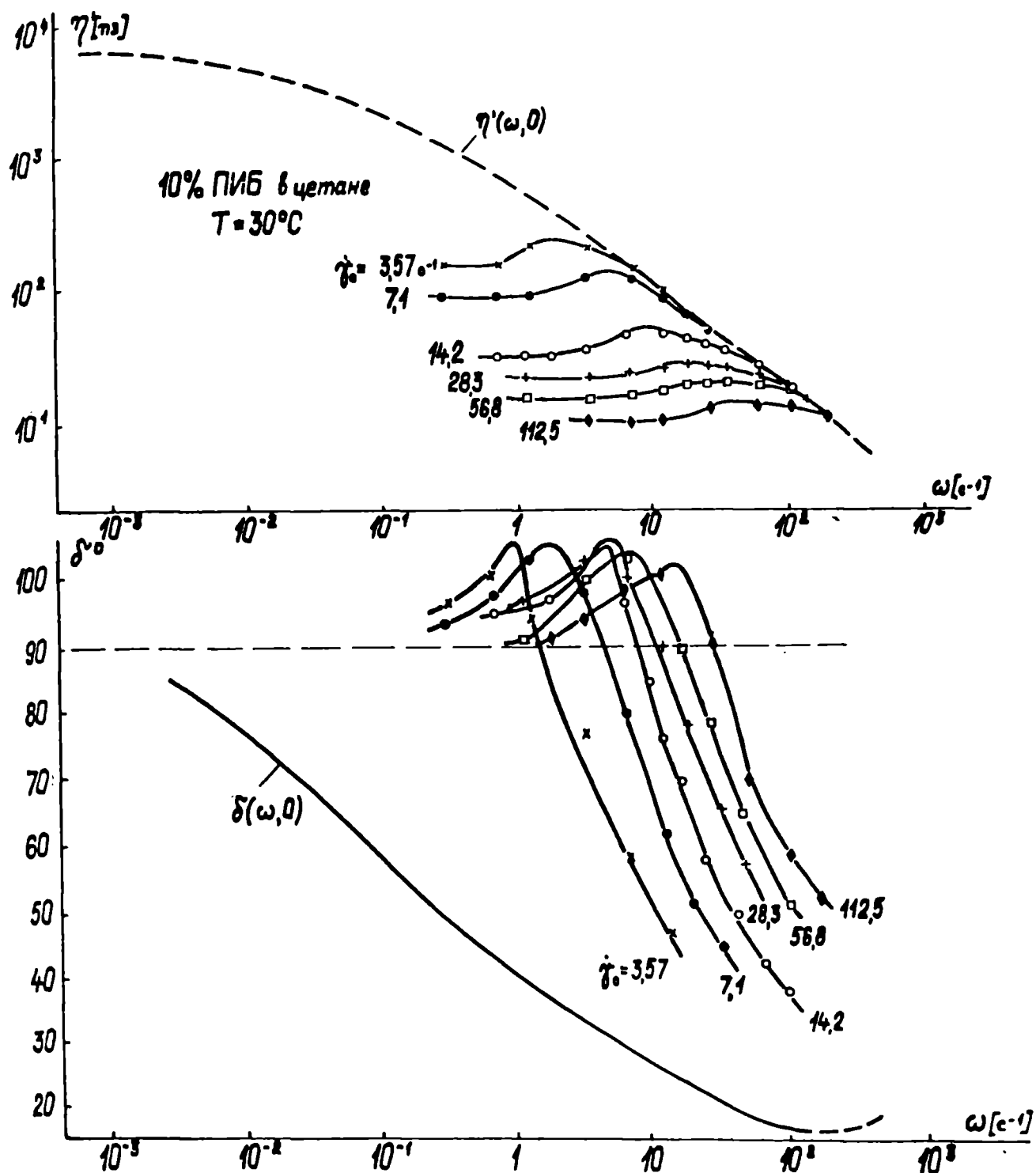


Рис.6.3. Частотная зависимость динамической вязкости $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ при скоростях сдвига $\dot{\gamma}_0$, указанных на рисунке. Влияние скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$, указанной на рисунке, на угол сдвига фаз δ .

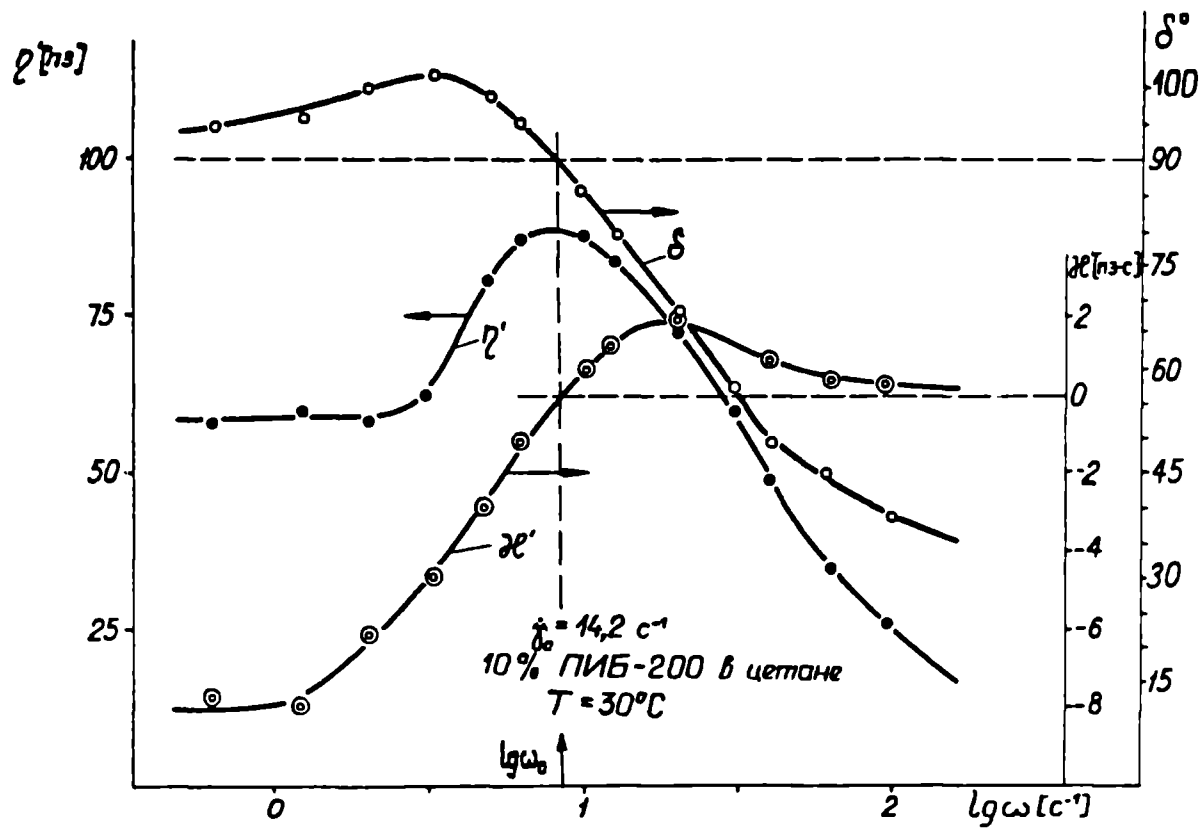


Рис.6.4. Частотная зависимость динамической вязкости η' , $\mathcal{G} = G'/\omega$ и угла сдвига фаз δ при скорости сдвига $\dot{\gamma}_0 = 14,2 \text{ с}^{-1}$. ω_0 - частота, при которой $\delta = 90^\circ$.

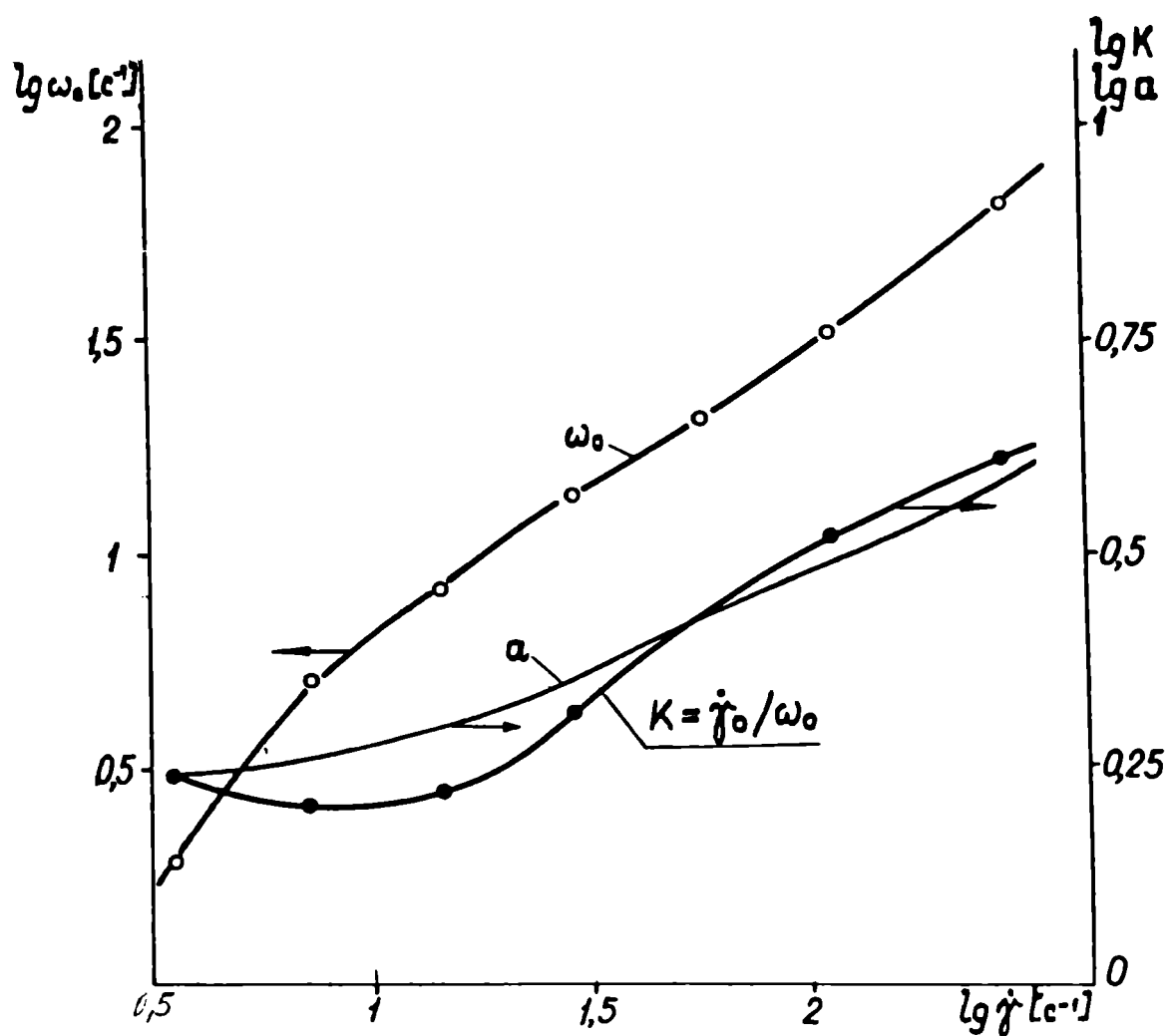


Рис.6.5. Зависимость частоты ω_0 , отношения $K = \dot{\gamma}_0 / \omega_0$ и параметра $a = \dot{\gamma} / \omega |_{\eta = \eta'}$ от скорости сдвига 10 % ПИБ в цетане; $T = 30^\circ$.

Материальные функции 8% раствора полиизобутилена в цетане приведены на рис.3.2. Опыты по параллельному наложению проводились при $T = 60^{\circ}\text{C}$. Были приняты $\dot{\gamma}_0 = 0,0179, 0,0563, 0,179, 0,563, 1,79$ и $5,63 \text{ c}^{-1}$.

Результаты опытов отражают рис.6.6 и 6.7. Из этих опытов следует, что если $\dot{\gamma}_0 \leq 0,179 \text{ c}^{-1}$, то угол сдвига фаз не приобретает значений выше 90° и, следовательно, при этих $\dot{\gamma}_0$ на всех частотах $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ положительна. При одинаковых частотах $\delta(\omega, \dot{\gamma}_0) > \delta(\omega, 0)$.

Так как обе стадии опытов проводились на одном и том же образце полимера и в том же растворителе, то была сделана попытка использовать температурно-временное / 421,422 / и концентрационно-временное / 423 / приведения. Динамические вязкоупругие функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ приводили, используя для перехода от результатов при 60°C к результатам при 30°C коэффициент сдвига, равный 0,11 лог.ед. на 10°C (см.п.2.4.1.1) или $\lg a_T = 0,33$. Сдвиг по концентрации осуществлялся по / 424 / с точностью не ниже 10% (для приведения необходимо модуль делить на квадрат концентрации, т.е. для совмещения необходимо принять $\lg b_c = 0,19$, а $\lg a_c = 1,0$). При различии в концентрациях 2% и широком ММР полиизобутилена П-200 эффект изменения релаксационного спектра с концентрацией не проявлялся и для указанных образцов можно для совмещения использовать сдвиг в логарифмическом масштабе. Однако кривые течения и функции $\rho_w(\dot{\gamma})$ растворов концентрации 8% и 10% не совмещаются линейным преобразованием координат, т.е. сдвигом вдоль оси логарифма напряжений и логарифма скорости сдвига / 425 /. Невозможность корректного концентрационно-скоростного приведения кривых течения линейным преобразованием координат подтверждена в / 426 /. Функции $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$ и $\rho_w(\dot{\gamma})$, полученные сдвигом на те же значения $\lg a_T$ и $\lg a_c$, что и для функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, показаны на рис.6.8. Там же стрелками показаны приведенные к 30° значения $\dot{\gamma}_0$. Как видно, с повышением концентрации отно-

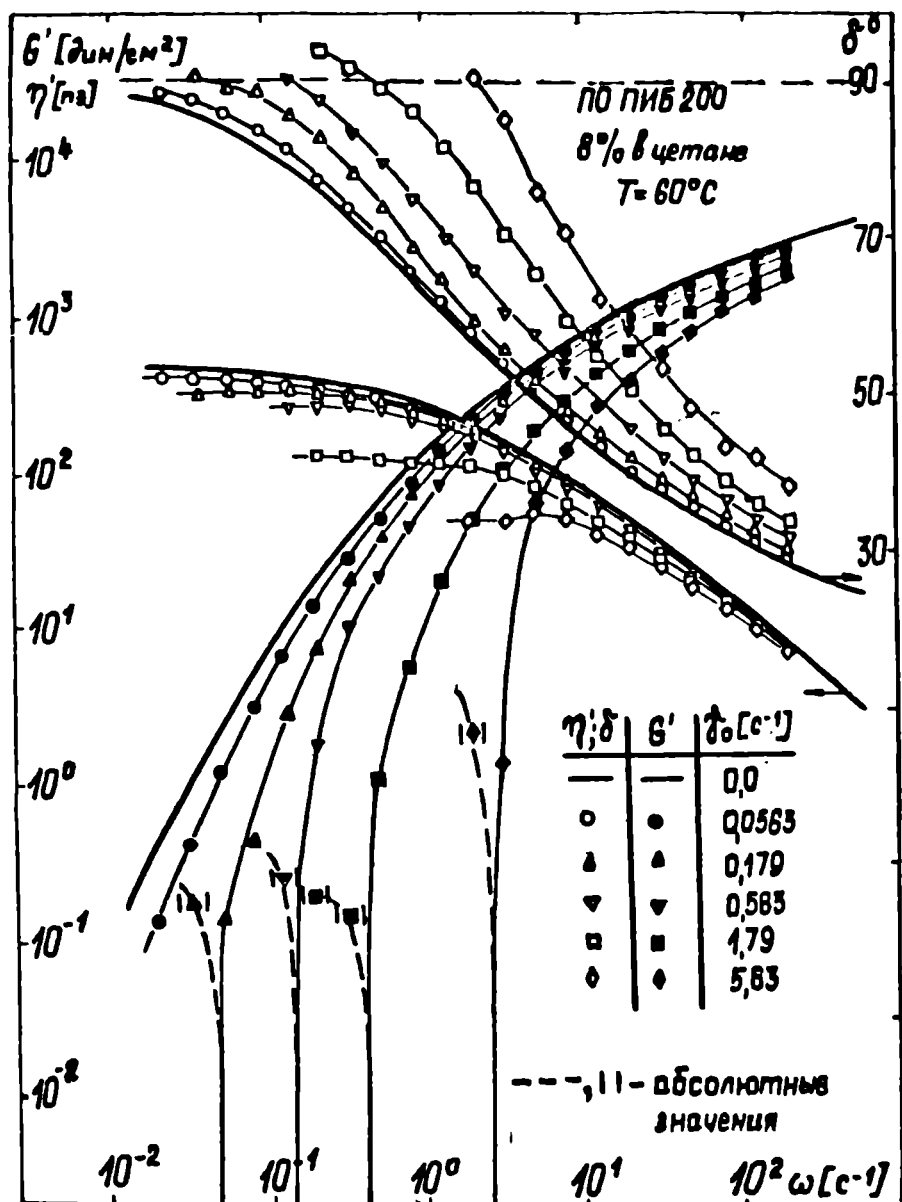


Рис.6.6^a. Влияние скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$ на $\eta'(\omega)$, $G'(\omega)$ и $\delta(\omega)$.

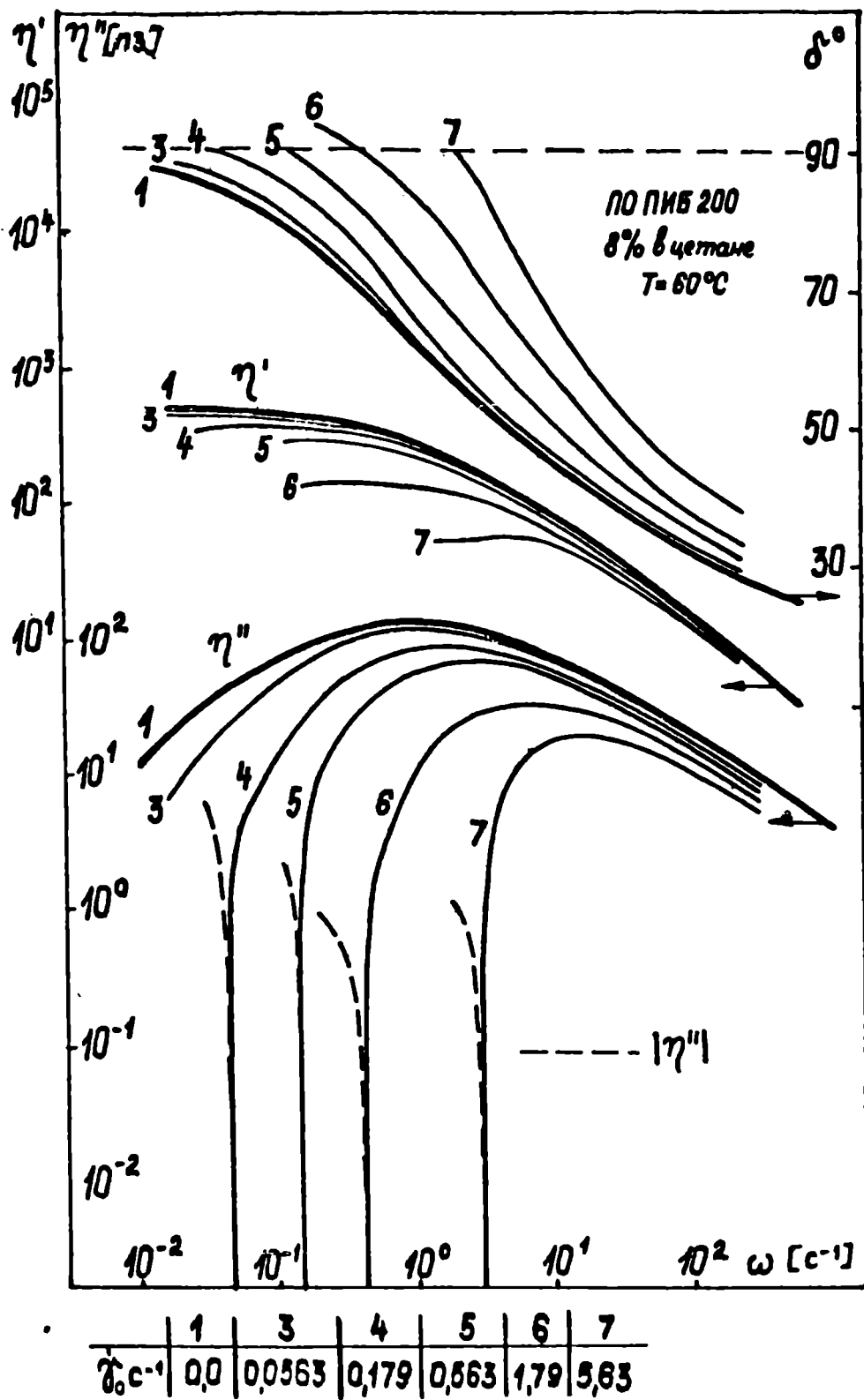


Рис.6.6.^б Влияние скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$ на $\eta'(\omega)$, $\eta''(\omega)$ и $\delta(\omega)$.

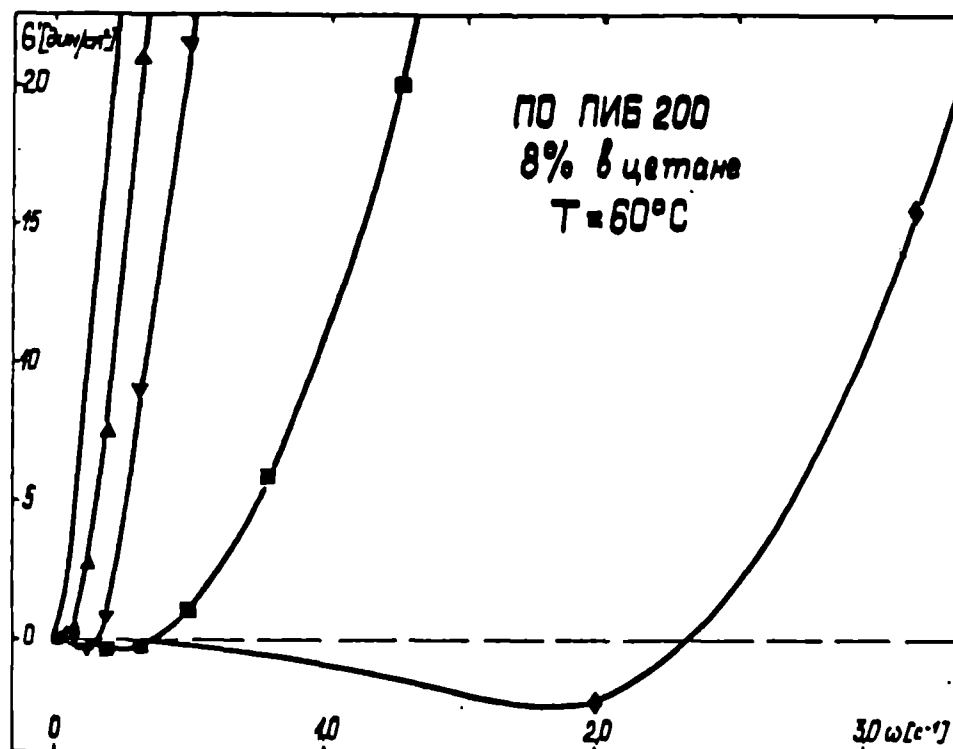


Рис.6.7. Влияние скорости сдвига на частотную зависимость $G'(\omega)$ при малых значениях ω . Обозначения те же, что на рис.6.6^а.

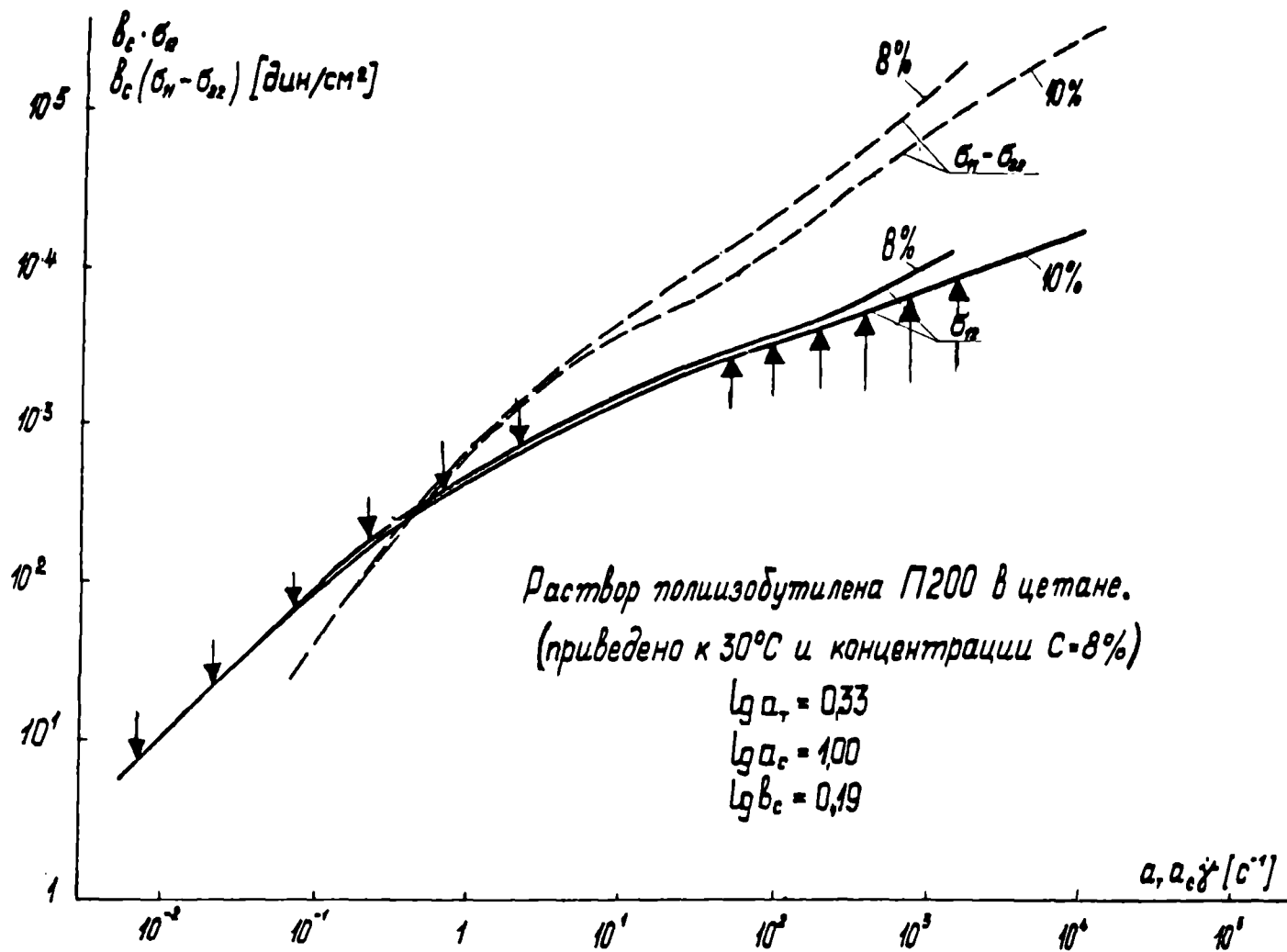


Рис.6.8. Приведенные по температуре и концентрации зависимости $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma}) = [\sigma_{11} - \sigma_{22} = f(\dot{\gamma})]$. Стрелками показаны приведенные скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$, на которых осуществлялся периодический сдвиг.

сительное снижение вязкости и коэффициента нормальных напряжений увеличивается со скоростью сдвига, что должно сказаться на

$$G'(\omega, \dot{\gamma}_0) \text{ и } G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$$

На рис.6.9 отображены отношения $\dot{\gamma}^*/\omega_0$ для приведенных скоростей сдвига $\dot{\gamma}_{пр}^*$, обозначенных стрелками на оси абсцисс. Там же отображены для обоих растворов функции $a(\dot{\gamma}^*)$, которые определялись из равенства $\eta'(a, \omega) = \eta(\dot{\gamma}^*)$. В области низких скоростей сдвига различия между значениями a у обоих растворов невелики, но они возрастает с увеличением $\dot{\gamma}_{пр}^*$.

Отношение $K = \dot{\gamma}_0^*/\omega_0 = f(\dot{\gamma}^*)$ определено для 8% раствора в области низких скоростей сдвига. Область существования $K(\dot{\gamma}^*)$ ограничивается $\dot{\gamma}^* > 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, начиная с которой возможно $\delta > 90^\circ$ и $d^2\epsilon_y/d\dot{\gamma}^2$ становится отрицательной.

В области больших скоростей сдвига функции $a(\dot{\gamma}^*)$ и $K(\dot{\gamma}^*)$ в пределах точности их определения совпадают. Результаты / 106 / отражает пунктирная линия на рис.6.9.

6.2. Вероятный механизм течения растворов и расплавов полимеров.

Анализ двойного лучепреломления в сдвиговом потоке основывается на модели деформирования вязкоупругой сферической частицы в таком потоке / 427 /. Эта модель распространена Петерлином на концентрированные растворы. По / 427 / молекулярное взаимодействие увеличивает эффективные гидродинамические силы в той же мере, что и приведенную вязкость. Предпосылка Петерлина исходит из того, что основную роль в вязкости и в двойном лучепреломлении имеет вращательное движение макромолекул. Собственно из этой же предпосылки исходит и молекулярно-кинетическая модель Бики / 428 /. Эти модели приводят к одинаковым зависимостям эффективной вязкости от скорости

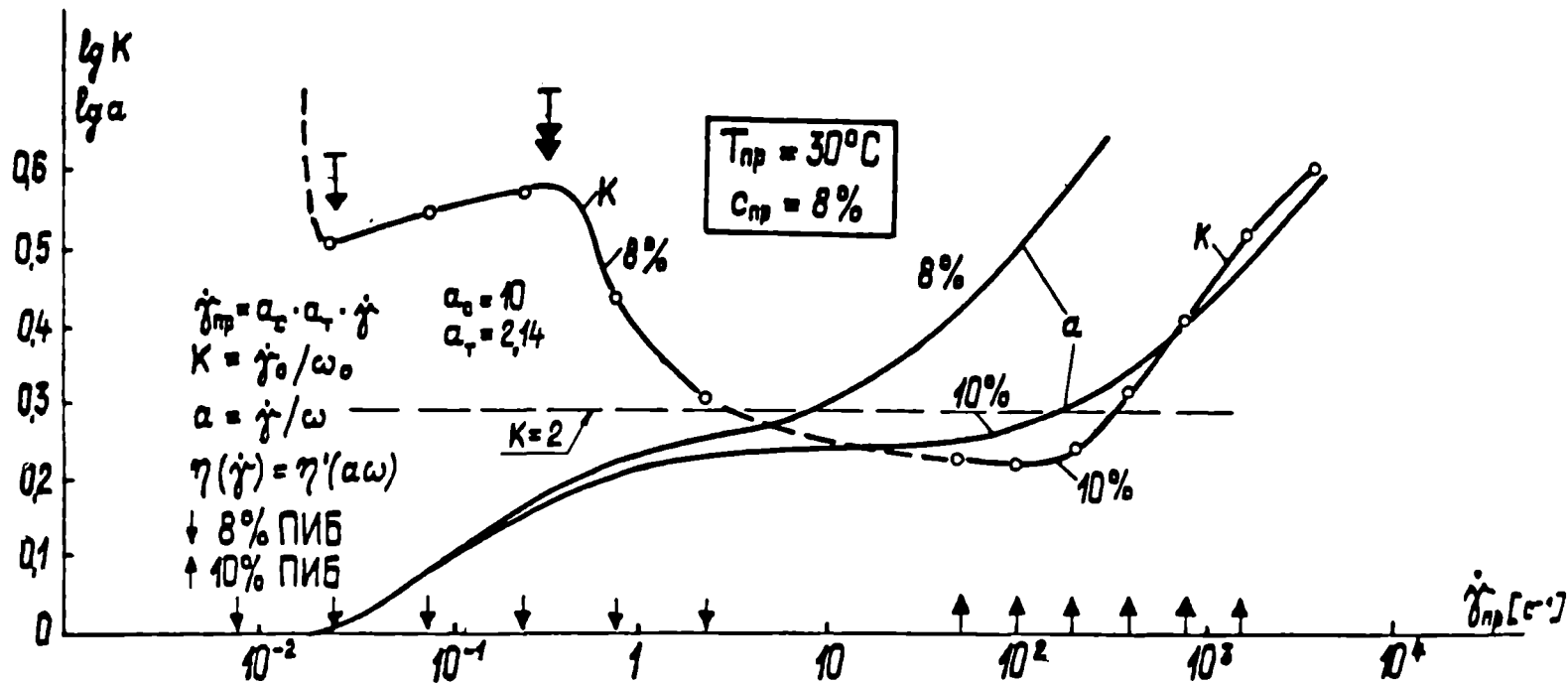


Рис.6.9. Функции $a(\dot{\gamma}_{пр})$ и $K(\dot{\gamma})$ для растворов ПИБ в цетане. Стрелки у оси абсцисс- скорости сдвига, на которых осуществлялось периодическое деформирование. \downarrow - скорость сдвига, соответствующая $\max d\beta_y/d\dot{\gamma}$; \uparrow - скорость сдвига, соответствующая $d(P_w/\dot{\gamma})/d\dot{\gamma}$.

сдвига и динамической вязкости от частоты. К таким же результатам приводят коротационные модели / 38 /, учитывающие поворот частиц среды при деформировании и с высокой степенью достоверности описывающие материальные функции практически мономолекулярных полимеров / 425 /.

Однако для полимолекулярных полимеров $\eta(\dot{\gamma}) = \eta'(a\omega)$, причем $1 \leq a = f(\dot{\gamma})$ (только в области предельно низких скоростей сдвига $a = 1$).

Полагая кластеры / 70 / вязкоупругими частицами наполнителя / 32,72.429 /, при течении содержащей кластеры жидкости со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$, частота периодического деформирования кластеров ω не равна $\dot{\gamma}$, а отличается от нее так, что $\omega = \dot{\gamma}/a$, где a — некоторая функция скорости сдвига. Она определяется тем, что, во-первых, скорость сдвига в микрообъеме среды при наличии кластеров превышает задаваемую скорость, а, во-вторых, тем, что вследствие проскальзывания частота колебаний кластеров оказывается меньше скорости сдвига и микрообъеме среды. Из такого схематического представления следует / 71 /, что при наличии кластеров для совмещения зависимостей $\eta'(\omega)$ и $\eta(\dot{\gamma})$ необходимо принять $\dot{\gamma} = \omega a$, где $a > 1$. Периодическая деформация среды с частотой $\omega = \dot{\gamma}_0/a$ не будет сопровождаться накоплением энергии.

Течение расплавов мономолекулярных полимеров, как уже подчеркивалось ранее, описывается коротационной моделью, для которой $a = 1$. Для простейшей из этих моделей — модели Зарембо-Фрома-Де Витта (см. (6.3)) соотношение между ω_0 и $\dot{\gamma}_0$ запишется:

$$1 + \theta^2 \omega_0^2 = 3\theta^2 \dot{\gamma}_0^2,$$

откуда следует, что K монотонно убывает с ростом скорости сдвига к асимптотическому значению $(1/\sqrt{3}) = 0,577$.

При деформировании полимолекулярных полимеров при больших скоростях сдвига преобладает кластерный механизм течения, когда и на-

блюдается $a \approx K$.

На рис.7.9 отражена $d\Delta_y/d\dot{\gamma} = f(\dot{\gamma})$ для 8% раствора ПИБ в петане, максимум которой определяет начало кластерного течения. Оно становится доминирующим: начиная со скоростей сдвига, при которых $K(\dot{\gamma})$ проходит через минимум. Для этой области справедливо схематическое представление / 71 / и оно подтверждается (рис.6.5, 6.9) совпадением полученных из двух независимых экспериментов функций $a(\dot{\gamma})$ и $K(\dot{\gamma})$.

6.3. Влияние наполнения на частотную зависимость комплексного модуля сдвига при разных скоростях сдвига.

Для исследования частотной зависимости комплексного модуля сдвига текущего наполненного раствора полиизобутилена была избрана композиция ПЗ, относящаяся к высоконаполненным. Результаты опытов отражает рис.6.10а и б. Периодическое деформирование на частотах $\omega = 0,02 \text{ с}^{-1}$ до $\omega = 314 \text{ с}^{-1}$ производилось при скоростях сдвига $\dot{\gamma}_0 = 0,0179; 0,179; 0,563; 1,79$ и $5,63 \text{ с}^{-1}$. Для всех использованных скоростей сдвига характерна падающая ветвь функции $d\Delta_y/d\dot{\gamma}$ от $\dot{\gamma}$. Поэтому при всех использованных $\dot{\gamma}_0$ должна наблюдаться также частота ω , при которой $\delta > 90^\circ$. Однако сигнал при столь низких частотах и амплитудах деформирования (существенно более низких, чем для матрицы П0) не мог быть надежно расшифрован на фоне шумов. ω_0 определялась линейной экстраполяцией точек измерения на самых низких (из использованных) частотах к $\delta = 90^\circ$ в координатах угол сдвига фаз (в градусах) - логарифм частоты деформирования.

Соотношение между скоростью сдвига и частотой, при которой угол сдвига фаз $\delta = 90^\circ$, для матрицы и композита ПЗ отражает таблица 6.1.

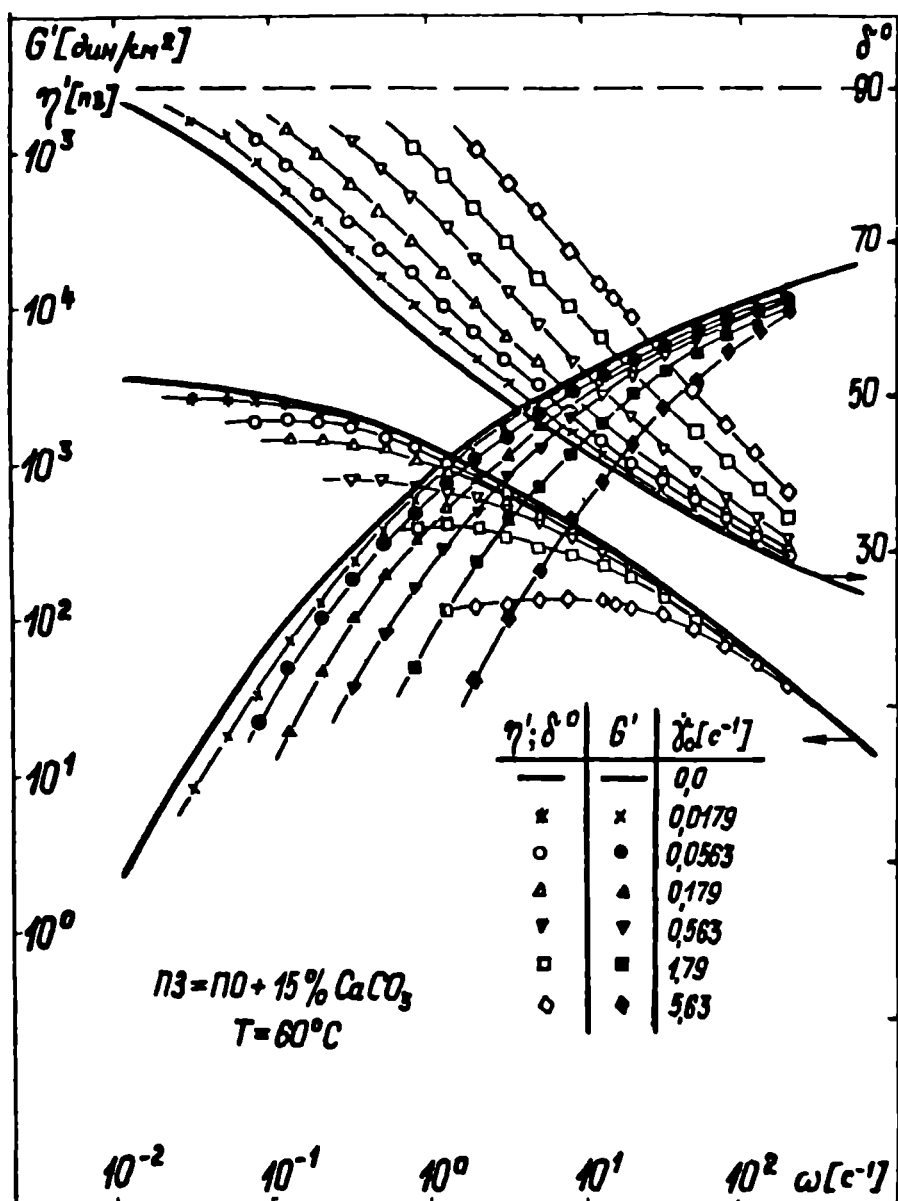


Рис. 6.10^a. Влияние скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$ на $\eta'(\omega)$, $G'(\omega)$ и $\delta(\omega)$. Наполненный 15% (об) мела 8% раствор ПИБ в цетане.

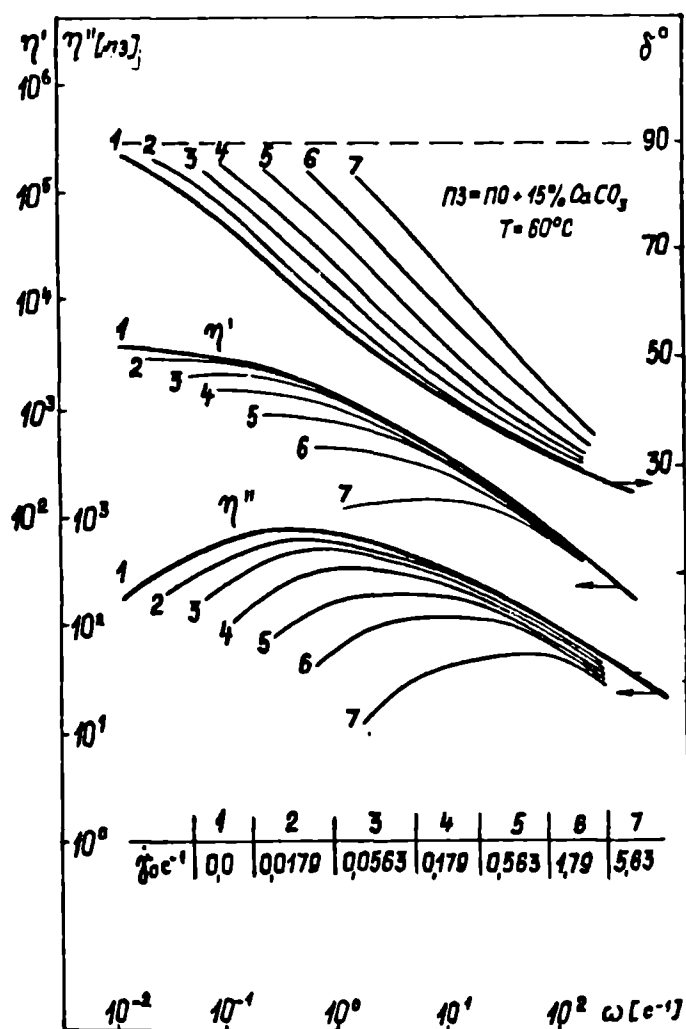


Рис.6. 10^6 . Влияние скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$ на $\eta'(\omega)$, $\eta''(\omega)$ и $\delta(\omega)$. Наполненный 15% (об) мела 8% раствор ПИБ в цетане.

Таблица 6.1

$\dot{\gamma}_0, c^{-1}$	ПО		ПЗ		$\frac{K_M}{K_K}$	ПО	ПЗ	$\frac{\omega_{IM}}{\omega_{IK}}$
	ω_0, c^{-1}	$K_M = \frac{\dot{\gamma}_0}{\omega_0}$	ω_0, c^{-1}	$K_K = \frac{\dot{\gamma}_0}{\omega_0}$		ω_{IM}, c^{-1}	ω_{IK}, c^{-1}	
	-	-	-	-	-	9,33	6,3	1,47
0,0179	-	-	0,005	3,58	-	-	7,9	-
0,0563	-	-	0,02	2,82	-	11,2	11,2	1,0
0,179	0,056	3,2	0,035	5,11	0,634	12,5	17,8	0,70
0,563	0,160	3,5	0,072	7,82	0,45	17,8	26,1	0,68
1,79	0,48	3,72	0,219	8,17	0,43	35,5	50,1	0,71
5,63	2,8	2,01	0,67	8,4	0,32	79,4	89,1	0,89

Из таблицы следует, что наполнение снижает ω_0 , следовательно, увеличивает K (при одинаковых $\dot{\gamma}_0$).

Представляют интерес также зависимости $\omega_{IM}(\dot{\gamma})$, $\omega_{IK}(\dot{\gamma})$, где ω_i — частота деформирования, при которой $\delta = 45^\circ$, отображающие влияние скорости деформирования на реакцию, соответствующую преимущественно течению ($\delta > 45^\circ$) и высокоэластичности ($\delta < 45^\circ$). Как видно из таблицы 6.1, частота ω_i у композита (ω_{IK}) сначала меньше, нежели у матрицы (ω_{IM}). Однако с увеличением $\dot{\gamma}$ отношение ω_{IM}/ω_{IK} проходит через минимум и стремится к единице. Уместно отметить, что при $\dot{\gamma} = 0$ составляющие комплексного модуля сдвига композита ПЗ приводятся к составляющим комплексного модуля сдвига матрицы, начиная с $\dot{\gamma} \approx 10 c^{-1}$ (рис.2.3), зависимость $\eta_K(\dot{\gamma})$ приводится к зависимости $\eta_M(\dot{\gamma})$, начиная от $\dot{\gamma} = 0,56 c^{-1}$ (рис.3.6), а зависимости $\alpha_K(\dot{\gamma})$ и $\alpha_M(\dot{\gamma})$ не приводятся линейным преобразованием координат.

Функции $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$ однозначно связаны с материаль-

ными функциями и спектром времен релаксации. Поэтому нет оснований ожидать возможности приведения составляющих $G_k^*(\omega, \dot{\gamma}_0)$ к $G_n^*(\omega, \dot{\gamma}_0)$.

При $\dot{\gamma}_0 = 0$ и низких частотах угол $\delta_k < \delta_n$, а начиная с определенной частоты $\delta_k = \delta_n$. Для ПЗ эта частота равна $\approx 10\text{с}^{-1}$. При наложении стационарного течения $\dot{\gamma}_0$ на малых частотах сохраняется неравенство $\delta_k < \delta_n$, однако $\delta_k = \delta_n$ при значительно больших значениях δ и меньших ω . Повышение ω (при той же $\dot{\gamma}_0$) изменяет знак неравенства и $\delta_k > \delta_n$. Только в области больших ω имеется тенденция к $\delta_k \rightarrow \delta_n$. Для достижения $\delta(\omega, \dot{\gamma}_0) < 45^\circ$ композит необходимо при заданной $\dot{\gamma}_0$ деформировать с большей частотой, нежели матрицу, т.е. переход к высокоэластичности реализуется при больших ω . Такие изменения обусловлены спецификой "разрушения" структуры наполнителя при течении и его влиянием на релаксационные свойства в области малых $\dot{\gamma}$ и зависимостью α_k/α_0 от $\dot{\gamma}$ (см. п.3.1.1 и 3.3.1).

6.4. Предсказания нелинейных моделей вязкоупругих жидкостей. Сопоставление с опытом.

6.4.1. Обзор результатов.

Теоретические исследования велись и проводятся интенсивно в двух аспектах: 1) феноменологическом, когда на основании измеряемых материальных функций вязкоупругой жидкости и некоторых гипотетических предположениях о характер нелинейности памяти материала предсказывается поведение в сложных условиях деформирования, которые затем проверяются и 2) молекулярном, когда для описания получаемых в реологических измерениях функций привлекаются такие физические характеристики, как средние молекулярные массы, концентрация и т.п., которые должны объяснить влияние физического строения ма-

териала на реологические функции. Второй подход дополняет первый.

Сеточная модель полимерных жидкостей / 292 / оперирует понятием концентрация узлов зацеплений в интервале времен t' и $t'+dt'$ и в рассматриваемый момент t , что отражает функция памяти $\int \mu(t-t') dt'$, которая убывает с увеличением $t-t'$. Она приводит при установившемся стационарном течении к $\sigma_{12} \sim \dot{\gamma}$, $\rho_w \sim \dot{\gamma}^2$. При параллельном наложении в этой модели суммируются напряжения от стационарного течения и периодического сдвига. Поэтому наложение стационарного течения не влияет на $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, что противоречит опыту.

К таким же результатам, согласно / 430 /, приводит для рассматриваемого деформирования модели Рауза и Зимма, а также модель гантели с упругой (гуковской) связью / 431 /.

Модель жесткой гантели / 431 / предсказывает / 430 /, что $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ убывает с ростом $\dot{\gamma}_0$ и что $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ становится отрицательной, начиная с определенных $\dot{\gamma}_0$.

Для 2,5% раствора полистирола ($\bar{M} = 1,8 \cdot 10^6$) в арохлоре модель жесткой гантели правильно описывает ход зависимостей (качество) только в области низких скоростей сдвига.

В наших опытах с ПИБ в петане, как и в большинстве известных экспериментальных работ по наложению, использовались промышленные образцы полимеров, для которых молекулярно-массовое распределение не определялось и была известна лишь \bar{M}_v . Поэтому основное внимание обращается на феноменологические модели. Одной из первых, использованной для анализа результатов по наложению стационарного и периодического деформирования / 293 /, была дифференциальная модель Олдройда / 432 /, включающая восемь параметров

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + \theta_1 \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial t} + \mu_0 \sigma_{jj} e_{ik} - \mu_1 (\sigma_{ij} e_{jk} + \sigma_{jk} e_{ij}) + \nu_1 \sigma_{je} e_{je} \delta_{ik} = \\ = 2 \eta_0 \left(e_{ik} + \theta_2 \frac{\partial e_{ik}}{\partial t} - 2 \mu_2 e_{ij} e_{jk} + \nu_2 e_{je} e_{je} \delta_{ik} \right), \end{aligned}$$

$$\text{где } \frac{\partial v_{ik}}{\partial t} = \frac{\partial v_{ik}}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_{ik}}{\partial x_j} + \omega_j v_{kj} + \omega_{kj} v_{ij} ;$$

$$\omega \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{\kappa}}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_{\kappa}} \right), \quad (6.7)$$

θ_1, θ_2 - время релаксации после мгновенной остановки течения и запаздывания после мгновенного снятия напряжения соответственно; η_0 - вязкость при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$; $M_0, M_1, M_2, \nu_1, \nu_2$ - скалярные константы с размерностью времени.

Для закона деформирования $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 + \frac{\omega}{\dot{\gamma}} \cos \omega t$ получены выражения:

$$G'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \frac{\eta_0 \omega^2}{1 + \Lambda_1 \dot{\gamma}_0^2} \left[\frac{(\theta_1 - \theta_2)(1 + \theta_1 \omega^2 - 3\Lambda_1 \dot{\gamma}_0^2) + \dot{\gamma}_0^2 (\theta_1 \Lambda_2 - \theta_2 \Lambda_1)(5 + \theta_1^2 \omega^2 + \Lambda_1^2 \dot{\gamma}_0^2)}{(1 - \theta_1^2 \omega^2 + \Lambda_1 \dot{\gamma}_0^2)^2 + 4\theta_1^2 \omega^2} \right], \quad (6.8)$$

$$G''(\omega, \dot{\gamma}_0) = \eta_0 \omega \left[\frac{(1 + \theta_1 \theta_2 \omega^2 - \Lambda_2 \dot{\gamma}_0^2)(1 + \theta_1^2 \omega^2 + \Lambda_1 \dot{\gamma}_0^2) + 4\Lambda_2 \dot{\gamma}_0^2}{(1 - \theta_1^2 \omega^2 + \Lambda_1 \dot{\gamma}_0^2) + 4\theta_1^2 \omega^2} \right],$$

где $\Lambda_1 \equiv \theta_1^2 + M_0(\mu_1 - 3/4 \nu_1) - M_1(M_1 - \nu_1)$; $\Lambda_2 \equiv \theta_1 \theta_2 + M_0(M_2 - 3/2 \nu_2) - M_1(M_2 - \nu_2)$.

Если $\eta(\dot{\gamma})$ и $\mathcal{A}(\dot{\gamma})$ - убывающие функции, то $\Lambda_1 > \Lambda_2$. Из (6.8) при

низких ω и больших значениях $\dot{\gamma}_0$ как $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$, так и $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$

становятся отрицательными. Для сопоставления с опытом в (6.7)

все константы модели, кроме η_0 и θ_1 , приняты равными нулю, т.е. мо-

дель Олдройла сведена / 293 / к модели Зарембо-Фромма-Де Витта

(ЗФД). В этом случае

$$G'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \frac{\eta_0 \theta_1 \omega^2}{1 + \theta_1^2 \dot{\gamma}_0^2} \left[\frac{1 + \theta_1 \omega^2 - 3\theta_1^2 \dot{\gamma}_0^2}{(1 + \theta_1^2 \dot{\gamma}_0^2 - \theta_1^2 \omega^2)^2 + 4\theta_1^2 \omega^2} \right]; \quad (6.9)$$

$$G''(\omega, \dot{\gamma}_0) = \eta_0 \omega \left[\frac{1 + \theta_1 \omega^2 - \theta_1^2 \dot{\gamma}_0^2}{(1 + \theta_1^2 \dot{\gamma}_0^2 - \theta_1^2 \omega^2)^2 + 4\theta_1^2 \omega^2} \right];$$

$$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{A}'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \frac{G'(\omega, \dot{\gamma}_0)}{\omega^2} = \frac{\eta_0 \theta_1}{1 + \theta_1^2 \dot{\gamma}_0^2} \left[\frac{1 - 3\theta_1^2 \dot{\gamma}_0^2}{(1 + \theta_1^2 \dot{\gamma}_0^2)^2} \right], \quad (6.10)$$

$$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \frac{G''(\omega, \dot{\gamma}_0)}{\omega} = \eta_0 \frac{1 - \theta_1^2 \dot{\gamma}_0^2}{(1 + \theta_1^2 \dot{\gamma}_0^2)^2}; \quad (6.11)$$

$$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0) \leq 0, \quad \text{если } \theta_1 \dot{\gamma}_0 \geq 1/\sqrt{3}, \quad (6.12)$$

$$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) \leq 0, \quad \text{если } \theta_1 \dot{\gamma}_0 \geq 1$$

Можно также показать, что для коротационных моделей

$$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \frac{1}{4} \frac{d^2 \rho_w}{d \dot{\gamma}^2}; \quad (6.13)$$

$$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = d\delta_{12}/d\dot{\gamma}$$

и, следовательно, знак $\alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ при низких частотах зависит от знака $d^2 \rho_w / d \dot{\gamma}^2$ и знака $d\delta_{12}/d\dot{\gamma}$.

Указанная модель не описывает результаты опытов для растворов полимеров – ошибка в прогнозировании частоты ω_0 для 5% раствора сополимера этилен-пропилена в декалине составляла примерно 300%.

Модель (6.7) при $\Lambda_1 = a^2 \theta^2$ и $\Lambda_2 = 0$, распространенная на спектр времен релаксации (3.14), приводит к

$$G'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \sum_{n=1}^N \frac{G_n \theta_n^2 \omega^2 (1 + \theta_n^2 \omega - 3a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2)}{(1 + a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2) [(1 - \theta_n^2 \omega^2 + a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2)^2 + 4 \theta_n^2 \omega^2]}; \quad (6.14)$$

$$G''(\omega, \dot{\gamma}_0) = \sum_{n=1}^N \frac{G_n \theta_n \omega (1 + \theta_n^2 \omega^2 - a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2)}{(1 - \theta_n^2 \omega^2 + a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2)^2 + 4 \theta_n^2 \omega^2}$$

Значение параметра a для матрицы П0 и композиции П3 приводилось в табл.3.1, а сопоставление (6.14) с опытом отражено в п.6.5 и в приложении 6 (рис.6. II).

Та же коротационная модель / 432 /, но обобщенная на спектр времен релаксации Рауза ($\eta' = \sum_n \theta_n'(\theta_n) / \sum_n \theta$, где $\theta_n = \theta_1/n^2$, а θ_1 – наибольшее время релаксации) была использована в / 430 /. Результаты не описывали опыт ни качественно, ни количественно. Поэтому спектр времен релаксации был изменен так, чтобы динамический модуль был равен сумме вкладов элементов с различными временами релаксации, но их вклад не был пропорционален времени релаксации:

$\eta' = \sum \eta'(\theta_n) \varphi_n$, где $\sum_n \varphi_n = 1$ и $\theta_n = \theta_1/n^2$, т.е. относительный вклад малых времен релаксаций был увеличен. Такой подход улучшает соответствие расчета опыту.

В / 430 / установлено, что $\dot{\gamma}_0 / \omega_0 = K = const$ и изменяется в зависимости от молекулярной массы полимера в растворе от 3 до 5, но не равно двум, чему в / 293 / приписывалась универсальность.

Наиболее физически обоснованным в / 430 / полагают применение моделей, в которых спектр времен релаксации изменяется, начиная с некоторой критической интенсивности деформирования, например модели / 23,35I /, рассмотренной для случая параллельного наложения в / 356 /.

Развитием модели Виноградова-Леонова явилась модель / 385 /, на основе которой анализировалось наложение периодического деформирования на стационарное течение / 386,433 /. Модель / 385 / кроме спектра времен релаксации и функции тиксотропии оперирует еще двумя независимыми материальными функциями, распределенными по релаксационным частотам. Экспериментальное определение этих функций представляет сложную задачу – необходимы дополнительные опыты в нестационарном режиме для определения функции характерной частоты разрушения релаксатора, а функция распределения частот локальных сеток находится подбором. Поэтому модель / 23,35I / представляется разумным компромиссом между физической обоснованностью, точностью и воспроизводимостью измерений реологических функций и точностью результатов расчета.

6.4.2. Модель тиксотропии вязкоупругой жидкости.

6.4.2.1. Приближение $\mathcal{Y}(s) = a s$ (линейность функции тиксотропии).

Для этой модели (п.4.4) наложение малоамплитудного сдвига на стационарное течение можно записать как условия $\lambda = \dot{\gamma} / \omega a \gg 2m =$

$=\xi/2a$, т.е. $\dot{y}_0 \gg \xi$, или равноценные условия $\lambda \approx 2m \ll 1$, т.е. $\xi \approx \dot{y}$, $\xi \ll a$

Решая (4.I2) методом теории возмущения, разлагая $Y(m, X)$ в регулярный асимптотический ряд по малому параметру $2m$,

$$Y = Y_0 + 2m Y_1 + (2m)^2 Y_2 + \quad (6.I5)$$

В этом случае из (4.I2) и (6.I5):

$$Y_0 = \lambda ; \quad Y_1 = \frac{Y_0 (Y_0 \cos X + \sin X)}{1 + Y_0^2} \quad (6.I6)$$

Из подстановки (6.I5) и (6.I6) в выражение (4.8) для касательных напряжений и разложения в регулярный ряд теории возмущений, следует:

$$\begin{aligned} \sigma_{12}(t) &= \sigma_{12(0)} + 2m \sigma_{12(1)} + \\ \sigma_{12(0)} &= \int_{s_0}^{\infty} \frac{1}{s} N(s) ds; \quad s_0 = \dot{y}_0/a, \\ \sigma_{12(1)} &= a \left[\int_{s_0}^{\infty} \frac{\omega s}{s^2 + \omega^2} N(s) ds - N(s_0) \frac{\omega s_0^2}{s_0^2 + \omega^2} \right] \cos \omega t + \\ &+ a \left[\int_{s_0}^{\infty} \frac{\omega^2}{s^2 + \omega^2} N(s) ds - N(s_0) \frac{\omega^2 s_0^2}{s_0^2 + \omega^2} \right] \sin \omega t. \end{aligned} \quad (6.I7)$$

Выражения в квадратных скобках в (6.I7) являются действительной G' и мнимой G'' составляющими комплексного модуля сдвига $G^* = G' + i G''$. Отсюда

$$\begin{aligned} G'(\omega, s_0) &= \int_{s_0}^{\infty} \frac{\omega^2}{s^2 + \omega^2} N(s) ds - N(s_0) \frac{\omega^2 s_0^2}{s_0^2 + \omega^2}, \\ G''(\omega, s_0) &= \int_{s_0}^{\infty} \frac{s \omega}{s^2 + \omega^2} N(s) ds - N(s_0) \frac{\omega s_0^2}{s_0^2 + \omega^2}; \\ G^*(\omega, s_0) &= i \omega \int_{s_0}^{\infty} \frac{1}{s + i \omega} N(s) ds - N(s_0) \frac{i \omega s_0}{s_0 + i \omega}, \end{aligned} \quad (6.I8)$$

или, учитывая, что $s_0 = 1/\theta_0 = \dot{y}/a$,

$$\begin{aligned} G'(\omega, \dot{y}_0) &= \int_{-\infty}^{\theta_0} \frac{H(\theta) \omega^2 \theta^2}{1 + \omega^2 \theta^2} d \ln \theta - \frac{H(\theta) \omega^2 \theta^2}{1 + \omega^2 \theta^2}, \\ G''(\omega, \dot{y}_0) &= \int_{-\infty}^{\theta_0} \frac{H(\theta) \omega \theta}{1 + \omega^2 \theta^2} d \ln \theta - \frac{H(\theta) \theta_0}{1 + \omega^2 \theta_0^2}. \end{aligned}$$

Из (6.18) следует, что установившееся сдвиговое течение изменяет частотные вязкоупругие функции, измеренные в направлении течения (при малой амплитуде скорости деформации по сравнению со скоростью сдвига или при малых амплитудах деформации). Эти изменения проявляются в "усечении" частотного релаксационного спектра со стороны низких частот до значения $S = \dot{\gamma}_0/a$ в результате сдвигового течения (в нелинейной области) и в наличии отрицательного внеинтегрального слагаемого от возмущения границы усечения S_0 малыми деформациями.

6.4.2.2. Сопоставление с результатами опытов.

Расчет производился для сопоставления с результатами опытов / IO6 / для 5% раствора сополимера этилен-пропилена в декалине. На стационарное течение с $\dot{\gamma}_0$ от $3 \cdot 10^{-2}$ до 300 сек^{-1} накладывалось периодическое сдвиговое деформирование в том же направлении с ω от 0,1 до 100 сек^{-1} . При ряде дискретных значений $\dot{\gamma}_0$ измерялись $G^*(\omega)$. Установлено, что периодическое деформирование малыми амплитудами не влияло на средние значения измеряемых $G_{12}(\dot{\gamma})$ и $D_w(\dot{\gamma})$.

На рис.6.II представлены зависимости вязкости от скорости сдвига и нормированная по наибольшей ньютоновской вязкости зависимость динамической вязкости от частоты, а также вычисленные производные функции $N(\dot{\gamma})$ и $\mathcal{Y}(S)$

Сопоставление зависимостей $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$, $\mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\delta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ для $\dot{\gamma}_0 = 1 \text{ сек}^{-1}$ и $\dot{\gamma}_0 = 10 \text{ сек}^{-1}$, рассчитанных по (6.18) и определенных из опыта, приводится на рис.6.I2, 6.I3 и 6.I4. Наблюдается хорошее соответствие расчета опыту для функции $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и достаточно хорошее ($\pm 20\%$) для функций $\mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\delta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$.

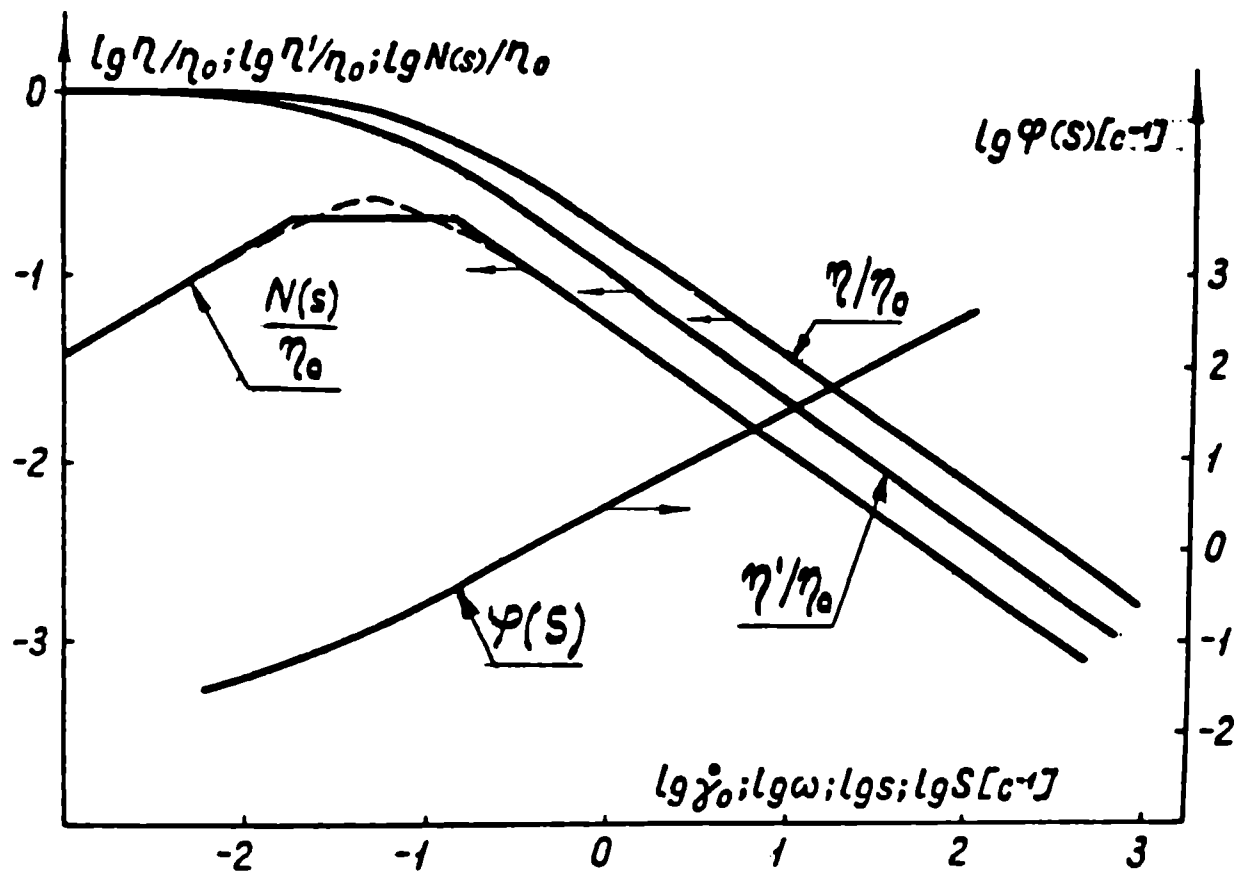


Рис.6.II. η/η_0 , η'/η_0 и вычисленные по ним $N(s)/\eta_0$ и $\varphi(s)$. 5 % раствор этилен-пропилена в декалине.

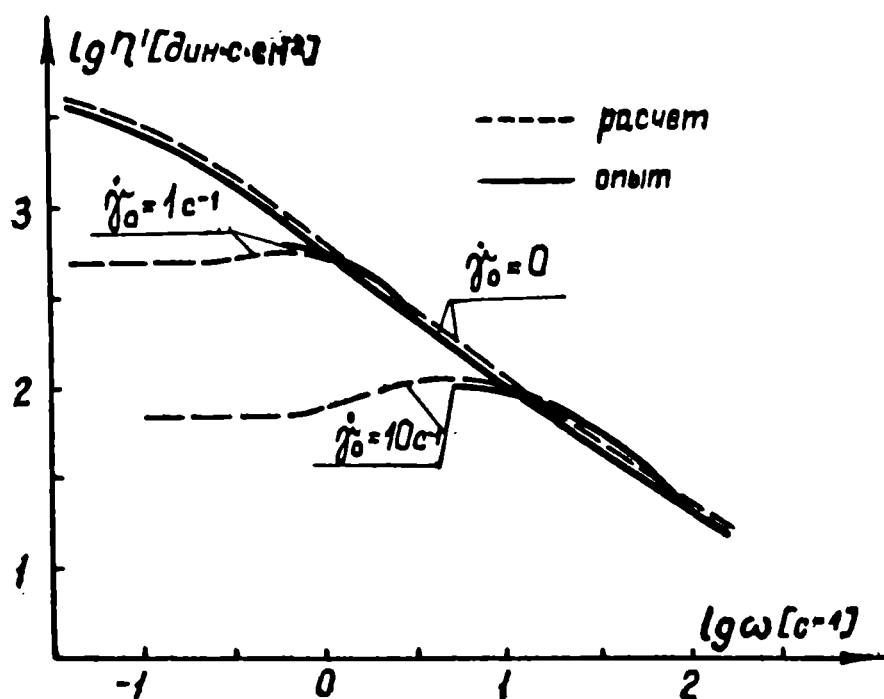


Рис.6.12. Частотные зависимости динамической вязкости при скоростях сдвига, указанных на рисунке. Сопоставление опыта с расчетом. 5 % раствор этилен-пропилена в декалине.

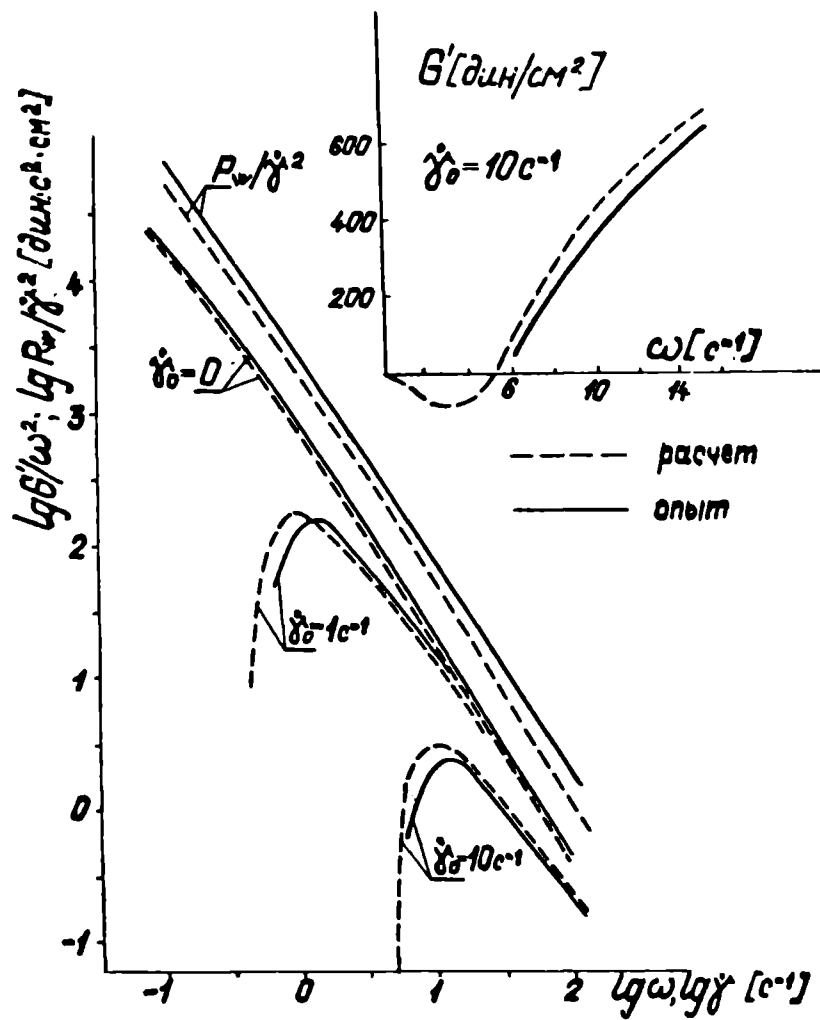


Рис.6.13. $G'/\omega^2 = f(\omega)$ при скоростях сдвига, указанных на рисунке. Сопоставление опыта с расчетом. 5 % раствор этилен-пропилена в декалине.

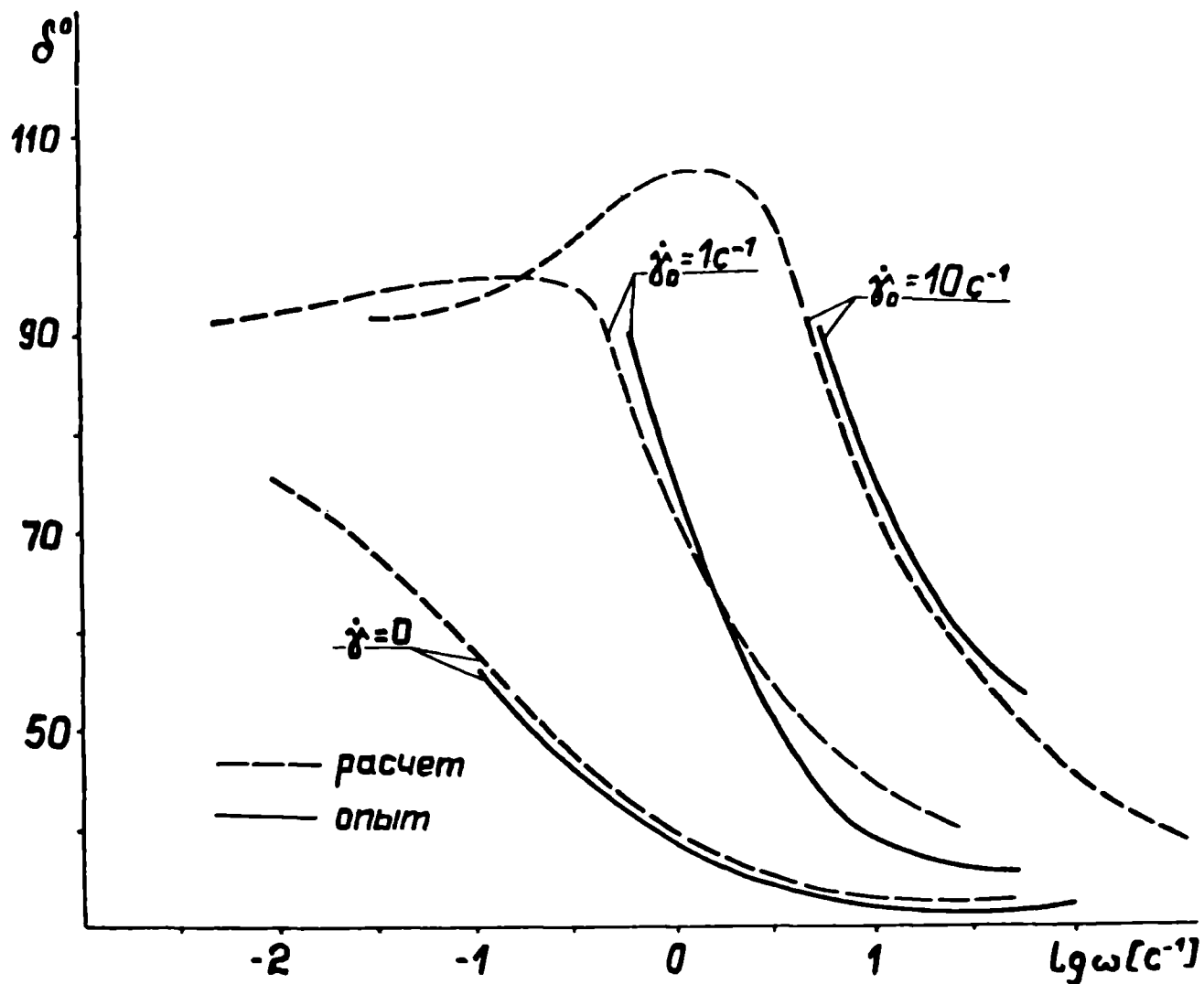


Рис.6.14. Частотная зависимость угла сдвига фаз δ при скоростях сдвига, указанных на рисунке. Сопоставление опыта с расчетом. 5 % раствор этилен-пропилена в декалине.

6.4.2.3. Учет нелинейности функции тиксотропии.

Задача решена в / II4 /. Касательные напряжения и условия "разрушения структуры" определяются соотношением (3.23) и (3.25). Закон деформирования можно записать

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 + \chi, \quad (6.19)$$

где χ - малое возмущение стационарного течения ($\dot{\gamma}_0 \gg \chi$).

Решение (3.23) и (3.25) ищется в виде

$$\bar{b}_{12}(t) = \bar{b}_{12(0)} + y; \quad S'(t) = S_0 + z, \quad (|y| \ll \bar{b}_{12(0)}, \quad |z| \ll S_0).$$

С учетом (6.19) уравнение (3.23) выразится:

$$\bar{b}_{12}(t) = \int_{S_0+z}^{\infty} N(s) ds \int_{-\infty}^t (\dot{\gamma}_0 + \chi) e^{-s(t-t')} dt'. \quad (6.20)$$

При $t \rightarrow \infty$, т.е. для установившегося течения (опуская при разложении (6.20) член, пропорциональный χz):

$$y = \int_{S_0}^{\infty} N(s) ds \int_{-\infty}^t \chi e^{-s(t-t')} dt - N(S_0) z \dot{\gamma}_0 / S_0 \quad (6.21)$$

Для нахождения z соотношение (3.25) переписывается в виде

$$[\psi(s)/s] = \int_{-\infty}^t (\dot{\gamma}_0 + \chi) e^{-(s_0+z)(t-t')} dt' \quad (6.22)$$

Из разложения $e^{-z(t-t')}$ правой части (6.22) в ряд $e^{-z(t-t')} = 1 - z(t-t') + \frac{z^2(t-t')^2}{2} \dots$ и подстановки двух первых членов этого ряда в (6.22) при условии $t \rightarrow \infty$ следует (член, пропорциональный χz , опущен):

$$[\psi(s)/s] = (\dot{\gamma}_0 / S_0) + \int_{-\infty}^t \chi e^{-s_0(t-t')} dt' - z \dot{\gamma}_0 \int_{-\infty}^t (t-t') e^{-s_0(t-t')} dt'. \quad (6.23)$$

Из непосредственного вычисления определяется (учитывая, что

$$\frac{\psi(s)}{s} = \frac{\psi(s_0)}{s_0} + \frac{d}{ds} \left[\frac{\psi(s)}{s} \right] \Big|_{s_0} \cdot z, \quad \psi(s_0) \approx \dot{\gamma}_0,$$

$$\frac{j_0}{S_0^2} + \frac{d}{ds} \left[\frac{\psi(s)}{s} \right] \Big|_{S_0} = \frac{1}{S_0} \frac{d\psi(s)}{ds} \Big|_{S_0},$$

$$z = \int_{-\infty}^t x e^{-S_0(t-t')} dt' / [\psi'(S_0)/S_0] \quad (6.24)$$

Если закон возмущения стационарного течения $x = \xi \omega \cos \omega t$; $\xi \omega \ll j_0$, то (6.21) и (6.24) запишутся:

$$y = \xi \omega \left(\cos \omega t \int_{S_0}^{\infty} \frac{s}{s^2 + \omega^2} N(s) ds + \sin \omega t \int_{S_0}^{\infty} \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} N(s) ds \right) - \frac{z N(S_0) \psi(S_0)}{S_0}. \quad (6.25)$$

$$z = \left[\xi \omega \left(\frac{S_0 \cos \omega t}{S_0^2 + \omega^2} + \frac{\sin \omega t}{S_0^2 + \omega^2} \right) \right] / \left[\psi'(S_0)/S_0 \right]. \quad (6.26)$$

Из определения составляющих комплексного модуля сдвига ($y = \xi G' \sin \omega t + \xi G'' \cos \omega t$) и подстановки (6.26) в (6.25) следует:

$$\eta'(\omega, S_0) = \frac{G''}{\omega} = \int_{S_0}^{\infty} \frac{s}{s^2 + \omega^2} N(s) ds - \frac{S_0^2}{S_0^2 + \omega^2} N(S_0) \frac{d \ln S}{d \ln \psi(S)} \Big|_{S_0}, \quad (6.27)$$

$$\alpha'(\omega, S_0) = \frac{G'}{\omega^2} = \int_{S_0}^{\infty} \frac{1}{s^2 + \omega^2} N(s) ds - \frac{S_0}{S_0^2 + \omega^2} N(S_0) \frac{d \ln S}{d \ln \psi(S)} \Big|_{S_0}. \quad (6.28)$$

Если функция тиксотропии линейна ($\psi(s) = a s$), то (6.27) и (6.28) превращаются в (6.18), так как в таком случае $d \ln S / d \ln \psi(S) = 1$

Если $\omega/S_0 \rightarrow 0$, то (6.27) и (6.28) запишутся

$$\eta'(S_0) = \int_{S_0}^{\infty} \frac{1}{s} N(s) ds - N(S_0) \frac{d \ln S}{d \ln \psi(S)} \Big|_{S_0}, \quad (6.29)$$

$$\alpha'(S_0) = \int_{S_0}^{\infty} \frac{1}{s^2} N(s) ds - \frac{N(S_0)}{S_0} \frac{d \ln S}{d \ln \psi(S)} \Big|_{S_0}.$$

Как видно, при $\omega/S_0 \rightarrow 0$ характеристики η' и α' перестают зависеть от ω и связаны только с параметрами стационарного течения,

т.е. зависимостями стационарных касательных и нормальных напряжений от скорости сдвига, которые согласно тиксотропной модели выражаются $\bar{\sigma}_{12} = \dot{\gamma} \int_{S_0}^{\infty} \frac{1}{s} N(s) ds$; $P_w = 2\dot{\gamma}^2 \int_{S_0}^{\infty} \frac{1}{s^2} N(s) ds$; $\Psi(S_0) = \dot{\gamma}_0$;

$$\left. \frac{d\bar{\sigma}_{12}}{d\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma}_0} = \int_{S_0}^{\infty} \frac{1}{s} N(s) ds - N(S_0) \left. \frac{d \ln S}{d \ln \Psi(S)} \right|_{S_0}, \quad (6.30)$$

$$\left. \frac{d(P_w/2\dot{\gamma})}{d\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma}_0} = \int_{S_0}^{\infty} \frac{1}{s^2} N(s) ds - \frac{N(S_0)}{S_0} \left. \frac{d \ln S}{d \ln \Psi(S)} \right|_{S_0}.$$

Сравнивая соответственно первые и вторые соотношения в (6.29) и (6.30), пределы (6.27) и (6.28) можно обобщить (учитывая, что $S_0 \approx \dot{\gamma}_0$) и, следовательно, пределы $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ при $(\omega/\dot{\gamma}) \rightarrow 0$ и $(\omega/S_0) \rightarrow 0$ равны

$$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \frac{G^*(\omega, \dot{\gamma}_0)}{\omega} = \left(\eta + \dot{\gamma} \frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} \right) \Big|_{\dot{\gamma}_0} = \left. \frac{d\bar{\sigma}_{12}}{d\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma}_0}, \quad (6.31)$$

$$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \frac{G'(\omega, \dot{\gamma}_0)}{\omega^2} = \left(\mathcal{X} + \dot{\gamma} \frac{d\mathcal{X}}{d\dot{\gamma}} \right) \Big|_{\dot{\gamma}_0} = \left. \frac{d(P_w/2\dot{\gamma})}{d\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma}_0}.$$

Если $\dot{\gamma}_0$ соответствует линейной области стационарного течения, то (6.31) включает (6.6) как частный случай.

Результаты измерений составляющих $G^*(\omega, \dot{\gamma}_0)$ раствора ПИБ в петане приведены на рис. 6.15. Там же показаны углы, тангенсы которых равны эффективной вязкости, эффективному коэффициенту нормальных напряжений и производным $d\bar{\sigma}_{12}/d\dot{\gamma}$ и $d(P_w/2\dot{\gamma})/d\dot{\gamma}$ при скорости сдвига $\dot{\gamma}_0 = 200 \text{ с}^{-1}$, отмеченной стрелкой на оси абсцисс.

Для расширения возможностей графического отображения зависимости $\bar{\sigma}_{12}(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$ обычно представляют в логарифмических координатах, в которых производные, входящие в (6.31), выражаются:

$$\frac{d\bar{\sigma}_{12}}{d\dot{\gamma}} = \eta(\dot{\gamma}) \frac{d \ln \bar{\sigma}_{12}}{d \ln \dot{\gamma}} = \eta(\dot{\gamma}) \left(\frac{d \ln \eta}{d \ln \dot{\gamma}} + 1 \right); \quad \frac{d}{d\dot{\gamma}} \left(\frac{P_w}{2\dot{\gamma}} \right) = \mathcal{X}(\dot{\gamma}) \frac{d \ln P_w}{d \ln \dot{\gamma}} - 1 \quad (6.32)$$

Из (6.32) и рис.6.15 следует, что $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ при $(\omega/\dot{\gamma}) \rightarrow 0$ отрицателен, если для заданной скорости стационарного сдвига

$\dot{\gamma} \frac{d \ln P_w}{d \ln \dot{\gamma}} < 1$, т.е. если $\text{tg } \beta$ на рис.6.15 отрицателен.

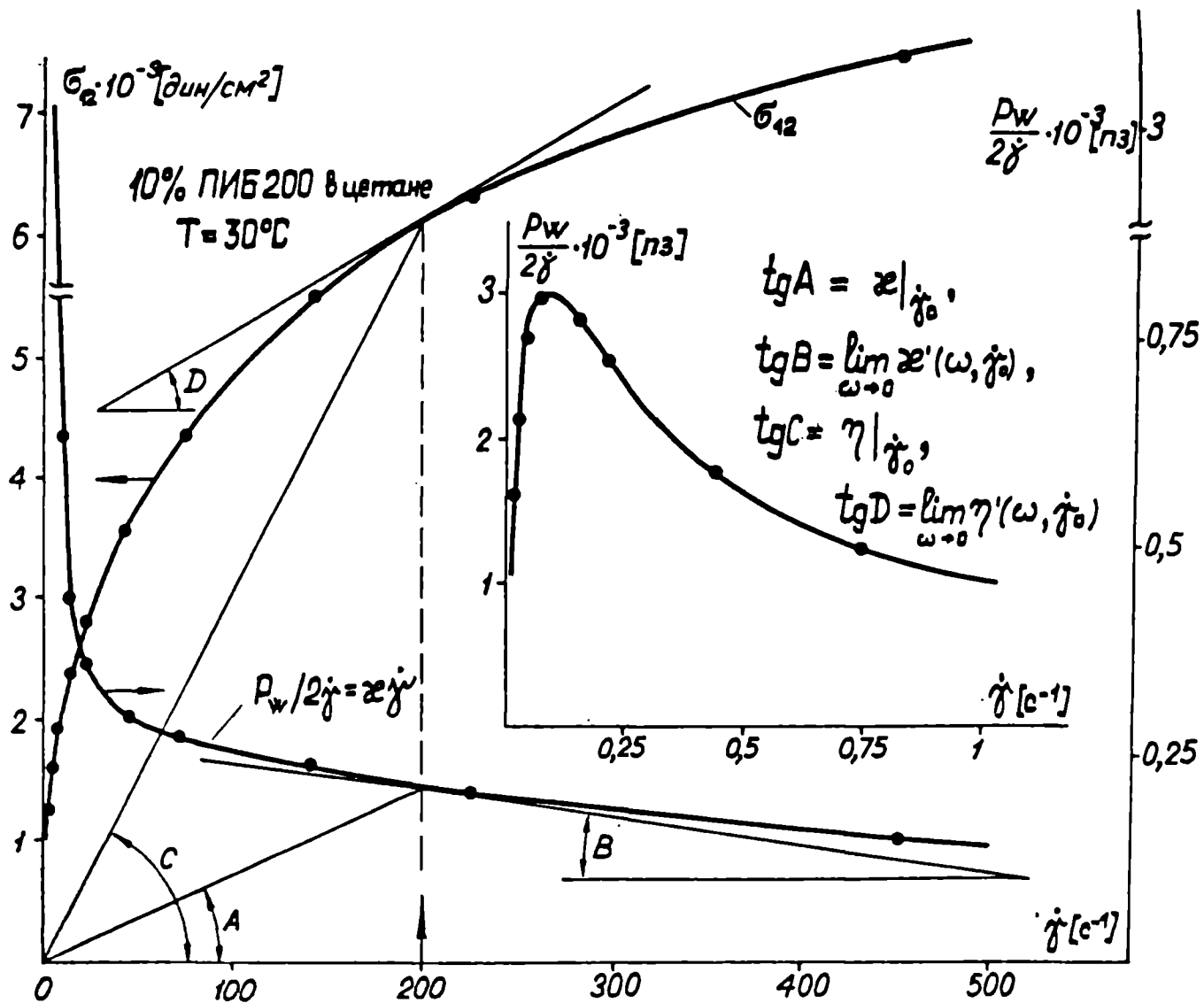


Рис.6.15. Экспериментально определенные функции $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$ и $\frac{P_w}{2\dot{\gamma}} = f(\dot{\gamma})$ при стационарном установившемся течении и углы, тангенсы которых равны вязкости, коэффициенту нормальных напряжений и пределам $\lim_{\omega \rightarrow 0} G'/\omega^2 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \alpha'$ и $\lim_{\omega \rightarrow 0} G''/\omega = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'$ при скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$, показанной стрелкой на оси абсцисс.

Для скоростей сдвига $\dot{\gamma}_0$, при которых $tg \delta$ отрицателен, в области частот деформирования $0 < \omega < \omega_0$ значения $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ также будут отрицательны. На рис. 6.16 сплошными линиями показаны $\eta(\dot{\gamma})$, $\mathcal{A}(\dot{\gamma})$ и определенные расчетом зависимости $d\delta_{12}/d\dot{\gamma}$ и $d(\rho_w/2\dot{\gamma})/d\dot{\gamma}$ от $\dot{\gamma}$. Точками отмечены экспериментально определенные значения $\eta'(\dot{\gamma}_0)$ и $\mathcal{A}'(\dot{\gamma}_0)$ при $\omega \ll \omega_0$, когда η' и \mathcal{A}' не зависят от частоты деформирования. Расхождения между прогнозом по 6.32 и опытом достигают 20% в области больших $\dot{\gamma}_0$.

Следует еще раз подчеркнуть, что следствием (6.31) и (6.32) является, в частности, возможность достижения $\delta > 90^\circ$ и $G'(\omega, \dot{\gamma}_0) < 0$ при скоростях сдвига $\dot{\gamma}_0$ только, если $[d(\rho_w/2\dot{\gamma})/d\dot{\gamma}] < 0$ или $(d \ln \rho_w / d \ln \dot{\gamma}) < 1$. Такие же результаты предсказывает модель / 434, 435 /, относящаяся к интегральным моделям с нелинейной функцией памяти, зависящей от инвариантов тензора деформации. В / 435 / предсказывалось, что асимптотическая зависимость (6.31) для $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ следует также из модели простой жидкости / 110 /. В п. 6.4.3 показано, что ряд моделей предсказывает отрицательный $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{A}'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ при меньшей $\dot{\gamma}_0$, нежели $\dot{\gamma}_0^*$, определяемая по (6.31).

6.4.3. Описание параллельного наложения малоамплитудного периодического деформирования и стационарного течения нелинейными моделями интегрального типа.

Общие зависимости.

Реологические модели вязкоупругой жидкости интегрального типа, содержащие: 1) нелинейную функцию релаксации, зависящую от второго инварианта тензора скоростей деформации; 2) нелинейную функцию памяти, зависящую от второго инварианта тензора скоростей деформации; 3) нелинейную функцию памяти, зависящую от второго инварианта тензора деформации, приведены в п. 3.2.4 (табл. 3.2 и 3.3). Для каждой из этих трех видов моделей нелинейность можно разделить

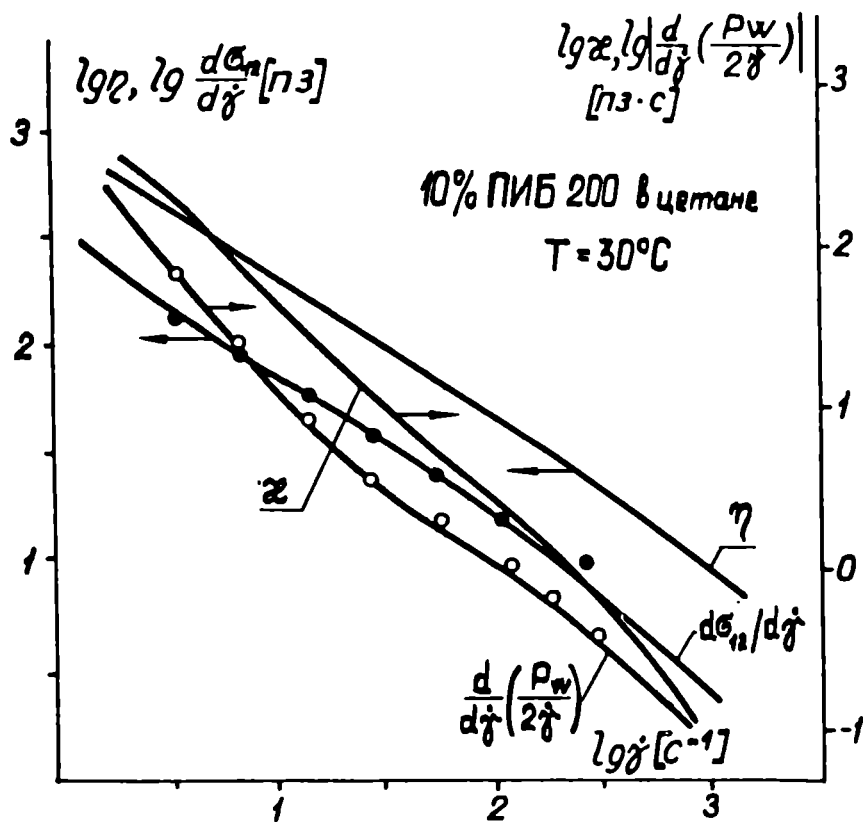


Рис.6.16. Сопоставление опытов (точки) и расчета (линии) по предельным значениям η' и G'/ω^2 при $\omega \rightarrow 0$ в зависимости от скорости стационарного сдвигового течения $\dot{\gamma}$.

на модульную, релаксационную и общую. Таким образом, для девяти подвидов нелинейных интегральных моделей вязкоупругих жидкостей получены общие решения для $G'(\omega, \dot{\gamma})$; $G''(\omega, \dot{\gamma})$, приведенные в таблице 6.2.

Следует отметить специфику при выборе функций $F(\theta; \bar{\Pi}_e(t'))$; $\Phi(\theta; \bar{\Pi}_e(t'))$; $f(\theta; \bar{\Pi}_e(t'))$ и $\Psi(\theta; \bar{\Pi}_e(t'))$, а именно: а) при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ функции $F(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) = \Phi(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) = f(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) = \Psi(\theta; \bar{\Pi}_e(t')) = 1, 0$ и $f(\theta; \bar{\Pi}_e(t'))$ положительно определены; в) $\int_t^t \Phi(\theta; \bar{\Pi}_e(t'')) \theta' dt''$ и $\int_{t'}^t \Psi(\theta; \bar{\Pi}_e(t'')) \theta' dt$ неотрицательны для любых значений t и t' . Отсюда следует, что для любых $\dot{\gamma}_0$ значения $G(t-t'; \dot{\gamma}_0) > 0$ и $\mu(t-t'; \dot{\gamma}_0) > 0$, тогда как $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$ могут быть и отрицательными. Нелинейными аналогами линейных функций $G'(\omega, 0)$ и $G''(\omega, 0)$ являются первые интегралы в правой части (6.44), (6.47) и (6.50), отражающие изменение спектра времен релаксации при установившемся сдвиговом течении со скоростью сдвига $\dot{\gamma}_0$, а подчеркнутые пунктиром члены отражают возмущение периодическими деформациями границ измененного спектра. Поэтому для физически нелинейных моделей нельзя определять "усеченный" спектр из экспериментально установленных значений $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$, как это сделано, например, в / IO4 /.

В той же таблице 6.2 приведены асимптотические соотношения для $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0)$, которые сопоставляются с производными $d\delta_{12}/d\dot{\gamma}$ и $d(\rho_w/2\dot{\gamma})/d\dot{\gamma}$. Из этого сопоставления вытекает, что $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = (d\delta_{12}/d\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma}_0}$ для всех рассмотренных моделей, как это и предсказывалось в / IOO /. Второе асимптотическое соотношение $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0) = [d(\rho_w/2\dot{\gamma})/d\dot{\gamma}]|_{\dot{\gamma}_0}$, вытекающее из модели тиксотропной жидкости (п.6.3.I) и модели БКЗ / 434, 435 /, справедливо для всех интегральных моделей с нелинейной функцией релаксации, зависящей от второго инварианта тензора деформации

Вид равенств	Функции, определяющие нелинейность; Функции $\sigma_a(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$
I	<p>Уравнения, содержащие нелинейную функцию релаксации, зависящую от второго инварианта тензора скоростей деформации $\Pi_e(t)$</p> <p>а) модульная нелинейность $F(\theta; \Pi_e(t')) \neq 1$; $\Phi(\theta; \Pi_e(t')) = 1$. б) релаксационная — — $\Phi(\theta; \Pi_e(t')) \neq 1$; $F(\theta; \Pi_e(t')) = 1$. в) общая — — $F(\theta; \Pi_e(t')) \neq 1$; $\Phi(\theta; \Pi_e(t')) \neq 1$.</p> $\sigma_{12}(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta F(\theta; \dot{\gamma}) d \ln \theta}{\Phi(\theta; \dot{\gamma})}; \quad P_w = 2 \dot{\gamma}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta^2 F(\theta; \dot{\gamma}) d \ln \theta}{\Phi(\theta; \dot{\gamma})^2}; \quad (6-33)$ $\eta_g = \frac{d \sigma_{12}}{d \dot{\gamma}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta F(\theta; \dot{\gamma})}{\Phi(\theta; \dot{\gamma})} \left[1 + \dot{\gamma} \frac{F_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma})}{F(\theta; \dot{\gamma})} - \dot{\gamma} \frac{\Phi_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma})}{\Phi(\theta; \dot{\gamma})} \right] d \ln \theta; \quad (6-34)$ $\frac{d(P_w/2\dot{\gamma})}{d \dot{\gamma}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta^2 F(\theta; \dot{\gamma})}{\Phi(\theta; \dot{\gamma})^2} \left[1 + \dot{\gamma} \frac{F_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma})}{F(\theta; \dot{\gamma})} - 2 \dot{\gamma} \frac{\Phi_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma})}{\Phi(\theta; \dot{\gamma})} \right] d \ln \theta. \quad (6-35)$ <p>где $F_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}) = \partial F(\theta; \dot{\gamma}) / \partial \dot{\gamma}$ и $\Phi_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}) = \partial \Phi(\theta; \dot{\gamma}) / \partial \dot{\gamma}$.</p>
II	<p>Уравнения, содержащие нелинейную функцию памяти, зависящую от $\Pi_e(t)$</p> <p>а) модульная нелинейность $f(\theta; \Pi_e(t')) \neq 1$; $\varphi(\theta; \Pi_e(t')) = 1$. б) релаксационная — — $\varphi(\theta; \Pi_e(t')) \neq 1$; $f(\theta; \Pi_e(t')) = 1$. в) общая — — $f(\theta; \Pi_e(t')) \neq 1$; $\varphi(\theta; \Pi_e(t')) \neq 1$.</p> $\sigma_{12} = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta f(\theta; \dot{\gamma}) d \ln \theta}{\varphi(\theta; \dot{\gamma})^2}; \quad P_w = 2 \dot{\gamma}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta^2 f(\theta; \dot{\gamma}) d \ln \theta}{\varphi(\theta; \dot{\gamma})^3}; \quad (6-36)$ $\eta_g = \frac{d \sigma_{12}}{d \dot{\gamma}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta f(\theta; \dot{\gamma})}{\varphi(\theta; \dot{\gamma})^2} \left[1 + \dot{\gamma} \frac{f_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma})}{f(\theta; \dot{\gamma})} - 2 \dot{\gamma} \frac{\varphi_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma})}{\varphi(\theta; \dot{\gamma})} \right] d \ln \theta; \quad (6-37)$ $\frac{d(P_w/2\dot{\gamma})}{d \dot{\gamma}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta^2 f(\theta; \dot{\gamma})}{\varphi(\theta; \dot{\gamma})^3} \left[1 + \dot{\gamma} \frac{f_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma})}{f(\theta; \dot{\gamma})} - 3 \dot{\gamma} \frac{\varphi_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma})}{\varphi(\theta; \dot{\gamma})} \right] d \ln \theta. \quad (6-38)$ <p>где $f = f(\theta; \dot{\gamma})$, $f_{\dot{\gamma}} = \partial f(\theta; \dot{\gamma}) / \partial \dot{\gamma}$; $\varphi = \varphi(\theta; \dot{\gamma})$; $\varphi_{\dot{\gamma}} = \partial \varphi(\theta; \dot{\gamma}) / \partial \dot{\gamma}$.</p>
III	<p>Уравнения, содержащие нелинейную функцию памяти, зависящую от второго инварианта тензора деформации $\Pi_a(t)$</p> <p>а) модульная нелинейность $f(t; \Pi_a(t')) \neq 1$; $\varphi(\theta; \Pi_a(t')) = 1$. б) релаксационная — — $\varphi(\theta; \Pi_a(t')) \neq 1$; $f(\theta; \Pi_a(t')) = 1$. в) общая — — $f(\theta; \Pi_a(t')) \neq 1$; $\varphi(\theta; \Pi_a(t')) \neq 1$.</p> $\sigma_{12} = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \theta^{-1} d \ln \theta \int_0^{\infty} f(\theta; \dot{\gamma} s) \left[\exp(-\int_0^s \varphi(\theta; s' \dot{\gamma}) ds') \right] s ds; \quad (6-39)$ $P_w = \dot{\gamma}^2 \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \theta^{-1} d \ln \theta \int_0^{\infty} f(\theta; \dot{\gamma} s) \left[\exp(-\int_0^s \varphi(\theta; s' \dot{\gamma}) ds') \right] s^2 ds. \quad (6-40)$ $\eta_g = \frac{d \sigma_{12}}{d \dot{\gamma}} = \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \theta^{-1} d \ln \theta \int_0^{\infty} [f(\theta; \dot{\gamma} s) + \dot{\gamma} f_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma} s) - \dot{\gamma} f(\theta; \dot{\gamma} s) \int_0^s \varphi_{\dot{\gamma}}(\theta; s' \dot{\gamma}) ds'] \exp[-\int_0^s \varphi(\theta; s' \dot{\gamma}) ds'] s ds \quad (6-40)$ $\frac{d(P_w/2\dot{\gamma})}{d \dot{\gamma}} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \theta^{-1} d \ln \theta \int_0^{\infty} [f(\theta; \dot{\gamma} s) + \dot{\gamma} f_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma} s) - \dot{\gamma} f(\theta; \dot{\gamma} s) \int_0^s \varphi_{\dot{\gamma}}(\theta; s' \dot{\gamma}) ds'] \exp[-\int_0^s \varphi(\theta; s' \dot{\gamma}) ds'] s^2 ds. \quad (6-41)$ <p>где $f_{\dot{\gamma}}(\theta; s \dot{\gamma}) = \partial f(\theta; s \dot{\gamma}) / \partial \dot{\gamma}$ и $\varphi_{\dot{\gamma}}(\theta; s \dot{\gamma}) = \partial \varphi(\theta; s \dot{\gamma}) / \partial \dot{\gamma}$. $s = t - t'$.</p>

Решение для $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$
$\sigma_{12} = \int_{-\infty}^t G(t-t'; \Pi_e(t')) (\dot{\gamma}_0 + \omega \xi \cos \omega t') dt' \quad (6-42)$ <p>Разлагая $G(t-t'; \Pi_e(t'))$ в ряд в окрестности $\dot{\gamma}_0$, с учетом малости ξ</p> $\sigma_{12}(t) = \int_{-\infty}^t [G(t-t'; \dot{\gamma}_0) + G_{\dot{\gamma}}(t-t'; \dot{\gamma}_0) \omega \xi \cos \omega t'] (\dot{\gamma}_0 + \omega \xi \cos \omega t') dt', \quad (6-43)$ <p>где $G_{\dot{\gamma}}(t-t'; \dot{\gamma}_0) = \partial G(t-t'; \dot{\gamma}_0) / \partial \dot{\gamma}_0$. Выразив $G(t-t'; \dot{\gamma}_0)$ через спектр времени релаксации μ, пренебрегая квадратичными по ξ членами, из (6-43):</p> $G'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta^2 \omega^2 F(\theta; \dot{\gamma}_0)}{\Phi(\theta; \dot{\gamma}_0)^2 + \theta} \left[1 + \frac{\dot{\gamma}_0 F_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{F(\theta; \dot{\gamma}_0)} - \frac{\dot{\gamma}_0 \Phi_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{\Phi(\theta; \dot{\gamma}_0)} \right] d \ln \theta \quad (6-44)$ $G''(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta \omega F(\theta; \dot{\gamma}_0)}{\Phi(\theta; \dot{\gamma}_0)^2 + \theta^2 \omega^2} \left[1 + \frac{\dot{\gamma}_0 F_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{F(\theta; \dot{\gamma}_0)} - \frac{\dot{\gamma}_0 \Phi_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{\Phi(\theta; \dot{\gamma}_0)} \right] d \ln \theta$
$\sigma_{12}(t) = \int_{-\infty}^t \mu(t-t'; \Pi_e(t')) [\dot{\gamma}_0(t-t') + \xi(\sin \omega t - \sin \omega t')] dt'. \quad (6-45)$ <p>Решением (6-45), разлагая $\mu(t-t'; \Pi_e(t'))$ в ряд в окрестности $\dot{\gamma}_0$ будет:</p> $\sigma_{12}(t) = \int_{-\infty}^t [\mu(t-t'; \dot{\gamma}_0) + \mu_{\dot{\gamma}}(t-t'; \dot{\gamma}_0) \omega \xi \cos \omega t'] [\dot{\gamma}_0(t-t') + \xi(\sin \omega t - \cos \omega t')] dt', \quad (6-46)$ <p>где $\mu_{\dot{\gamma}}(t-t'; \dot{\gamma}_0) = \partial \mu(t-t'; \dot{\gamma}_0) / \partial \dot{\gamma}_0$. Выразив $\mu(t-t'; \dot{\gamma}_0)$ через спектр времени релаксации ν, пренебрегая квадратичными по ξ членами, учитывая (6-46):</p> $G'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta^2 \omega^2 \nu}{\varphi(\varphi^2 + \theta^2 \omega^2)} \left[1 + \frac{2 \dot{\gamma}_0 \nu_{\dot{\gamma}} \varphi^2}{\nu(\varphi^2 + \theta^2 \omega^2)} - \frac{\dot{\gamma}_0 \varphi_{\dot{\gamma}} (3 \varphi^2 + \theta^2 \omega^2)}{\nu(\varphi^2 + \theta^2 \omega^2)} \right] d \ln \theta \quad (6-47)$ $G''(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta \omega \nu}{\varphi^2 + \theta^2 \omega^2} \left[1 + \frac{\dot{\gamma}_0 \nu_{\dot{\gamma}} (\varphi^2 - \theta^2 \omega^2)}{\nu(\varphi^2 + \theta^2 \omega^2)} - \frac{2 \dot{\gamma}_0 \varphi_{\dot{\gamma}} \varphi}{\varphi^2 + \theta^2 \omega^2} \right] d \ln \theta$
$\sigma_{12}(t) = \int_{-\infty}^t \mu(t-t'; \Pi_a(t')) [\dot{\gamma}_0(t-t') + \xi(\sin \omega t - \sin \omega t')] dt' \quad (6-48)$ <p>Решение (6-48), разлагая $\mu(t-t'; \Pi_a(t'))$ в ряд в окрестности $\dot{\gamma}_0(t-t') = \dot{\gamma}_0$ с учетом малости ξ:</p> $\mu_{\dot{\gamma}}(t-t'; \dot{\gamma}_0) = \partial \mu(t-t'; \dot{\gamma}_0) / \partial \dot{\gamma}_0$ $\sigma_{12}(t) = \int_{-\infty}^t [\mu(t-t'; \dot{\gamma}_0) - \xi(\sin \omega t - \sin \omega t') \mu_{\dot{\gamma}}(t-t'; \dot{\gamma}_0)] [\dot{\gamma}_0 + \xi(\sin \omega t - \sin \omega t')] dt' \quad (6-49)$ <p>Выразив $\mu(t-t'; \dot{\gamma}_0)$ через спектр времени релаксации</p> $G'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \theta^{-1} d \ln \theta \int_0^{\infty} [f(\theta; s \dot{\gamma}_0) + \dot{\gamma}_0 f_{\dot{\gamma}}(\theta; s \dot{\gamma}_0) - \dot{\gamma}_0 f(\theta; s \dot{\gamma}_0) \int_0^s \varphi_{\dot{\gamma}}(\theta; s' \dot{\gamma}_0) ds'] \exp[-\int_0^s \varphi(\theta; s' \dot{\gamma}_0) ds'] (1 - \cos \omega s) ds \quad (6-50)$ $G''(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \theta^{-1} d \ln \theta \int_0^{\infty} [f(\theta; s \dot{\gamma}_0) + \dot{\gamma}_0 f_{\dot{\gamma}}(\theta; s \dot{\gamma}_0) - \dot{\gamma}_0 f(\theta; s \dot{\gamma}_0) \int_0^s \varphi_{\dot{\gamma}}(\theta; s' \dot{\gamma}_0) ds'] \exp[-\int_0^s \varphi(\theta; s' \dot{\gamma}_0) ds'] \sin \omega s ds$

Асимптотические соотношения для $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{R}'(\omega, \dot{\gamma}_0)$.
<p>Из (6-44):</p> $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta F(\theta; \dot{\gamma}_0)}{\Phi(\theta; \dot{\gamma}_0)} \left[1 + \dot{\gamma}_0 \frac{F_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{F(\theta; \dot{\gamma}_0)} - \dot{\gamma}_0 \frac{\Phi_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{\Phi(\theta; \dot{\gamma}_0)} \right] d \ln \theta; \quad (6-51)$ $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{R}'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta^2 F(\theta; \dot{\gamma}_0)}{\Phi(\theta; \dot{\gamma}_0)^2} \left[1 + \dot{\gamma}_0 \frac{F_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{F(\theta; \dot{\gamma}_0)} - \dot{\gamma}_0 \frac{\Phi_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{\Phi(\theta; \dot{\gamma}_0)} \right] d \ln \theta; \quad (6-52)$ <p>Из сопоставления (6-51) и (6-34) $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \frac{d \sigma_{12}}{d \dot{\gamma}} \Big _{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0}$;</p> <p>Из сопоставления (6-52) и (6-35) $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{R}'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \frac{d(P_w/2\dot{\gamma})}{d \dot{\gamma}} \Big _{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0}$ только при модульной нелинейности (Ia).</p>
<p>Из (6-47):</p> $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta \nu f(\theta; \dot{\gamma}_0)}{f(\theta; \dot{\gamma}_0)^2} \left[1 + \dot{\gamma}_0 \frac{f_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{f(\theta; \dot{\gamma}_0)} - 2 \dot{\gamma}_0 \frac{\nu_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{\nu(\theta; \dot{\gamma}_0)} \right] d \ln \theta; \quad (6-53)$ $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{R}'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\theta) \theta^2 \nu f(\theta; \dot{\gamma}_0)}{f(\theta; \dot{\gamma}_0)^3} \left[1 + 2 \dot{\gamma}_0 \frac{f_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{f(\theta; \dot{\gamma}_0)} - 3 \dot{\gamma}_0 \frac{\nu_{\dot{\gamma}}(\theta; \dot{\gamma}_0)}{\nu(\theta; \dot{\gamma}_0)} \right] d \ln \theta \quad (6-54)$ <p>Из сопоставления (6-53) и (6-37): $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \frac{d \sigma_{12}}{d \dot{\gamma}} \Big _{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0}$;</p> <p>Из сопоставления (6-54) и (6-38): $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{R}'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \frac{d(P_w/2\dot{\gamma})}{d \dot{\gamma}} \Big _{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0}$ только при релаксационной нелинейности (IIb).</p>
<p>Из (6-50)</p> $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \theta^{-1} d \ln \theta \int_0^{\infty} [f(\theta; s \dot{\gamma}_0) + \dot{\gamma}_0 f_{\dot{\gamma}}(\theta; s \dot{\gamma}_0) - \dot{\gamma}_0 f(\theta; s \dot{\gamma}_0) \int_0^s \varphi_{\dot{\gamma}}(\theta; s' \dot{\gamma}_0) ds'] \exp[-\int_0^s \varphi(\theta; s' \dot{\gamma}_0) ds'] ds; \quad (6-55)$ $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{R}'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} H(\theta) \theta^{-1} d \ln \theta \int_0^{\infty} [f(\theta; s \dot{\gamma}_0) + \dot{\gamma}_0 f_{\dot{\gamma}}(\theta; s \dot{\gamma}_0) - \dot{\gamma}_0 f(\theta; s \dot{\gamma}_0) \int_0^s \varphi_{\dot{\gamma}}(\theta; s' \dot{\gamma}_0) ds'] \exp[-\int_0^s \varphi(\theta; s' \dot{\gamma}_0) ds'] s^2 ds; \quad (6-56)$ <p>Из сопоставления (6-55) и (6-40): $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \frac{d \sigma_{12}}{d \dot{\gamma}} \Big _{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0}$;</p> <p>Из сопоставления (6-56) и (6-41): $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{R}'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \frac{d(P_w/2\dot{\gamma})}{d \dot{\gamma}} \Big _{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0}$</p>

только в случае модульной нелинейности, а для моделей с нелинейной функцией памяти, зависящей от второго инварианта тензора скоростей деформации, — только при релаксационной нелинейности.

Таким образом, согласно моделям, для которых $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_a \rightarrow 0} \mathcal{E}'(\omega, \dot{\gamma}_a) \neq d(\rho_\omega/2\dot{\gamma})/d\dot{\gamma}$, отрицательные значения $G'(\omega, \dot{\gamma}_a)$ при $\omega < \dot{\gamma}_a$ наблюдаются при скоростях сдвига, меньших, нежели предсказываемые соотношением $d(\rho_\omega/2\dot{\gamma})/d\dot{\gamma} < 0$, что соответствует результатам опытов с 8% раствором полиизобутилена в цетане, изложенным в п.6.1.2.

6.4.3.1. Сопоставление расчета с результатами опытов.

Результаты расчета для конкретных видов функций, входящих в структуру соответствующих моделей, и сопоставление расчета с опытом для матрицы ПО и композитов ПЗ (раствор полиизобутилена в цетане; наполнение мелом, $C > C_k$) приведено в приложении.

Рассматривались семь интегральных моделей, содержащих зависящие от второго инварианта тензора скоростей деформации функции релаксации или памяти, с модульной или релаксационной или общей нелинейностью, а также частная форма модели БКЗ, относящаяся к моделям, функция памяти которых зависит от второго инварианта тензора деформации при модульной нелинейности. Выбранные модели удовлетворительно описывали материальные функции $G'(\dot{\gamma})$ и $\rho_\omega(\dot{\gamma})$ при отсутствии периодического деформирования. В расчеты закладывались реологические параметры и материальные функции, определенные по результатам описания стационарного установившегося сдвигового течения и линейной вязкоупругости.

Результаты приведенного сопоставления иллюстрирует таблица 6.3, из которой следует, что для матрицы удовлетворительная аппроксимация опыта для медленно меняющихся во времени сдвиговых течений достигается при использовании уравнений с нелинейной функцией релакса-

Таблица 6.3

Описание опытов по $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\mathcal{J}e'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ нелинейными реологическими уравнениями состояния.

Тип модели	Дифференциальные модели				Интегральные модели													
	Операторная		Физическая		нелинейная функция релаксации, зависящая от Π_e			нелинейная функция памяти, зависящая от Π_e			нелинейная функция памяти, зависящая от Π_B			xx)				
Вид нелинейности					мод	рел	общ	мод	рел.	общ.	мод	рел.	общ.	мод	рел			
Источник			/348,427/		/352/	/238/	/238/	/352/	/436/	/437/	/353/			/356/				
Рис. приложения 6.	I		2		3	4	5	6	7	8	9							
Качество описания	М	К	М	К	М	К	М	К	М	К	М	К	М	К	М	К	М	К
	↓	↓	=		=	↑	↑	↑	↑	=	=	↑	↓	↓	↑	=	↓	↓

Примечание. М - матрицы; К - композит; = удовлетворительное; ↑ завышенные значения, особенно при низких ω ; ↓ заниженные значения, особенно при низких ω ; xx) - спектр ^{времен} релаксации, зависящий от второго инварианта тензора упругих деформаций при релаксационной нелинейности.

ции или памяти, зависящей от второго инварианта тензора скорости деформаций при модульной нелинейности (уравнения типа Ia и IIa), а для композита – с общей нелинейностью. Очевидно, общая нелинейность позволяет лучше учесть процессы, связанные с разрушением при течении сложной сеточной структуры композита.

6.5. Описание моделями дифференциального типа.

Модель с операторной нелинейностью для данного режима деформирования приводит, например, к зависимости (6.9). В качестве физически нелинейной модели для сопоставления с опытом была выбрана модель (3.16), которая для случая параллельного наложения / 348 / приводит к зависимостям

$$G'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \sqrt{2} \omega^2 \sum_{n=1}^N \frac{G_n \theta_n^2 (\theta_n^2 \omega^2 + 2 - \sqrt{1 - 4 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2})}{\sqrt{1 + \sqrt{1 + 4 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2} [(1 + \theta_n^2 \omega^2)^2 + 4 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2]}} ,$$

$$G''(\omega, \dot{\gamma}_0) = 2 \omega \sum_{n=1}^N \frac{G_n \theta_n \sqrt{1 + 4 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2} (1 + \theta_n^2 \omega^2)}{1 + \sqrt{1 + \sqrt{1 + 4 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2} [(1 + \theta_n^2 \omega^2)^2 + 4 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2]}}$$

Значение $N = 33$ (в / 348 / для этой модели ограничивались $N = 2$).

Модель хорошо описывала функции $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$ матрицы и плохо – композита (табл.3.I, модель 2). Принималось, как и в / 348 /, что параметр модели (характеризующий гибкость макромолекулярных цепей и возрастающий с увеличением их жесткости) $\beta = 0$ и, как в / I30 /, отношение времени ретардации к времени релаксации $S = 0$. Указывалось, что β зависит от ММР полимера, причем $\beta \approx 1$ для монодисперсных гибкоцепных полимеров, что β зависит от накопленной при течении деформации. Параметр $\beta > 0$ предопределяет увеличение времени релаксации при увеличении интенсивности сдвигового деформирования /I30/. Несмотря на удовлетворительное описание $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$, модель /348/ предсказывает для матрицы в области средних ω завышенные значения $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и заниженные $\eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$, особенно в области низких ω . Для композита ПЗ режим наложения не рассматривался, так как описание стац-

онарного установившегося течения этого материала плохо аппроксимировалось этой моделью. Уравнение состояния с операторной нелинейностью (6.9) в области низких ω предсказывает заниженные значения $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$. Прогноз $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ хорошо описывает результат опыта, однако в области $\omega \approx \dot{\gamma}_0$ модель предсказывает завышенные значения как $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$, так и $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$ (см.приложение 6).

6.6. Выводы по главе.

1. Экспериментально изучено сопротивление малоамплитудному периодическому сдвигу раствора полиизобутилена в цетане в широком диапазоне частот в зависимости от скорости стационарного течения $\dot{\gamma}_0$ и установлены пределы $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0)$.

2. Показано, что нелинейные модели полимерных жидкостей предсказывают $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0) = (d\delta_{12}/d\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma}_0}$ и что результаты опыта подтверждают прогноз.

$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0) = (d(\rho_w/2\dot{\gamma})/d\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma}_0}$ предсказывается ограниченным классом моделей и соответствует для исследованных растворов результатам опыта при относительно больших значениях $\dot{\gamma}_0$

3. Экспериментально установлена скорость сдвига $\dot{\gamma}_0^*$, начиная с которой $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ становится отрицательным, и показано, что модели, прогнозирующие $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0) = (d(\rho_w/2\dot{\gamma})/d\dot{\gamma})|_{\dot{\gamma}_0}$, предсказывают завышенные по сопоставлению с опытом значения $\dot{\gamma}_0^*$ (для исследованного раствора примерно в десять раз).

4. Экспериментально определяемые функции $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$ отражают не только накопление и диссипацию энергии деформируемой со скоростью сдвига $\dot{\gamma}_0$ жидкости, но также взаимодействие установившегося потока и периодического сдвига. Поэтому определять спектр $H(\theta, \dot{\gamma})$ непосредственно из $G'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $G''(\omega, \dot{\gamma}_0)$ нельзя.

5. Для высоконаполненных растворов ($c > c_k$) удовлетворительное описание определенных из опыта $G'(\omega, \dot{\gamma}_a)$ и $G''(\omega, \dot{\gamma}_a)$ достигается использованием моделей с общей нелинейностью, позволяющих учесть особенности изменения структуры материала при течении.

Г л а в а 7.
 ОБ УСТОЙЧИВОСТИ СДВИГОВЫХ ТЕЧЕНИЙ РАСПЛАВОВ
 ПОЛИМЕРОВ.

Большинство исследований эластической турбулентности относились к продавливанию расплава через круговые и щелевые насадки. При таком виде течения предьстория деформирования элемента жидкости зависит от координат линии тока в сечении насадка. Потеря устойчивости течения, переход от ламинарного течения к турбулентному проявляется по разному в зависимости от концентрации полимера в растворах, его ММР. Начать исследование устойчивости сдвигового течения целесообразно, как это следует из пп. I. I. I и I. 5, с однородного сдвигового течения, т.е. течения при котором одинакова в каждой частице объема. Результаты исследования устойчивости однородного сдвигового течения используются далее для продвижения в понимании механизма эластической турбулентности полимерных жидкостей при пуазейлевом течении.

7. I. Однородное поле скоростей сдвига.

7. I. I. Кинетика выдавливания расплава из зазора в ротационных реометрах с рабочим узлом конус-плоскость /I05/.

Исследовался расплав ПЭНП, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 21,6$; $\bar{M}_w = 4,52 \cdot 10^5$, среднее число длинноцепных разветвлений на молекулу $\langle n \rangle_w = 262$. В рабочий узел реометра закладывались образцы, изготовленные прямым прессованием из гранул при $T = 140^\circ\text{C}$, повторяющие форму рабочего узла. Измерения β_{12} при заданных $\dot{\gamma}$ производили при $T = 150^\circ\text{C}$ на реометре R -18 при диаметре основания конуса 50 мм и угле при его вершине 172° . Начинали измерения после стабилизации температуры, полной релаксации возникших при установке образца в рабочий узел сил.

В первой серии опытов для измерения при каждой скорости сдвига использовался новый образец. Результаты показаны на рис.7.1.

При $\dot{\gamma} < 8,93 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ установившееся значение σ_{12} не изменялось при весьма длительном деформировании (более 80 минут) и они на рис.7.1 не показаны. Начиная с $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^* = 8,93 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, по истечении определенной длительности деформирования наблюдается снижение крутящего момента и выдавливание материала из рабочего зазора (на рис.7.1 и далее указаны значения σ_{12} , рассчитанные без учета изменения эффективного радиуса образца). Когда $\dot{\gamma} > 8,93 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, напряжение сдвига условно оценивалось нами как $\sigma = 0,95 \sigma_{уст}$, где $\sigma_{уст}$ начальное квазиустановившееся значение напряжения. При скоростях сдвига, больших показанных на рис.7.1, темп изменения напряжения настолько возрастал, что $\sigma_{уст}$ нельзя было определить.

Следует отметить, что если снижение σ_{12} и выдавливание материала из рабочего зазора ограничить пределом $\approx 0,9 \sigma_{уст}$, то при "отдыхе" материал самопроизвольно заполняет рабочий зазор и возможно повторное деформирование образца.

В повторных циклах деформирования с теми же скоростями сдвига того же образца заключалась вторая серия опытов, характерные результаты которых показаны на рис.7.2. Между циклами деформирования образцу давался "отдых" длительностью 40 минут. Если $\dot{\gamma}$ при первом цикле деформирования не вызывает выдавливание образца, то каждый цикл последующего деформирования повторяет $\sigma_{12}(t)$ в первом цикле. Если же $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$, то в последующих циклах $d\sigma_{12}/dt$ увеличивается по абсолютному значению. Если в первом цикле деформирования $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}^*$, то повторное деформирование того же образца с $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$ повторяет $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$ первого цикла деформирования нового образца того же материала (рис.7.3). Таким образом, расплав полимера сохраняет длительную память на деформи-

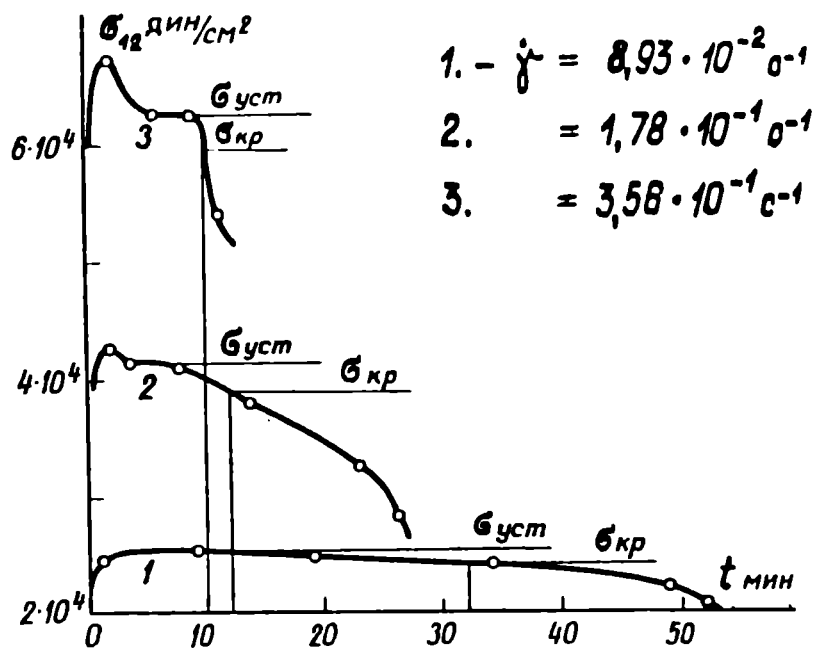


Рис. 7.1. Касательные напряжения в зависимости от длительности деформирования при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$

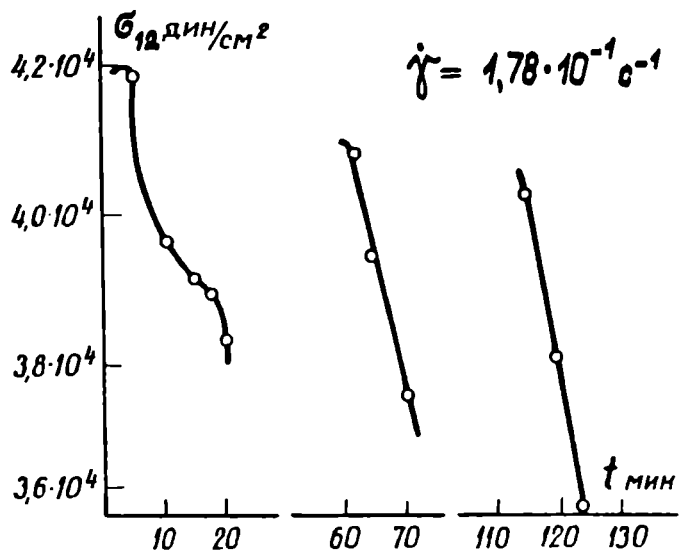


Рис. 7.2. Влияние повторных циклов деформирования кинетический изменения σ_{12} . Отдых между циклами

рование со скоростью сдвига $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$.

Анализ результатов изложенных выше опытов показал, то $\dot{\gamma}^*$ близка к скорости сдвига $\dot{\gamma}_0^*$, при которой производная

$$d(P_w/2\dot{\gamma})/d\dot{\gamma} = 0 \quad (7.1)$$

Начиная со скорости сдвига $\dot{\gamma}_0^*$, как следует из (6.31),

$$\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{E}'(\omega, \dot{\gamma}_0) < 0$$

Для выявления физического смысла (7.1) следует обратиться к высокоэластичности полимерной жидкости, выраженной через величины, определяемые в режиме установившегося стационарного течения, т.е. через вискозиметрические функции. Исходным является положение, что при установившемся стационарном сдвиговом течении накопленная полимерной жидкостью энергия \mathcal{E}_y при изотермических условиях не изменяется и зависит только от заданной скорости (или напряжения) сдвига.

Каждому значению накопленной энергии \mathcal{E}_y соответствует вполне определенная накопленная деформация γ_n . "Если в процессе установившегося течения в материале накоплены высокоэластические деформации, характеризуемые значением упругого восстановления в условиях простого сдвига (при стесненном восстановлении), то за характеристику сопротивления материала упругим деформациям, так же как и в твердых телах, принимается модуль высокоэластичности G , определяемый как $G = \sigma_{12}/\gamma_y$ ", и "можно полагать, что количественное обоснование наблюдаемых зависимостей $\sigma_{12}(\gamma_y)$ должно основываться на рассмотрении возможных форм упругого потенциала аналогично тому, как это делается при анализе высокоэластических свойств любых упругих сред" /6/.

Накопленную при течении высокоэластической жидкости энергию следует по-видимому определять исходя из рассмотрения эквивалентного высокоэластического твердого тела. Деформация при стесненном восстановлении отражает накопленную энергию лишь косвенно,

так как процесс стесненного восстановления сопровождается релаксацией накопленной деформации. С учетом этой оговорки, следуя /6/ для i -го максвелловского элемента можно записать

$$P_{wi} = 2\sigma_{12}\gamma_i ; \quad \gamma_i = \theta_i \dot{\gamma} ; \quad d\gamma_i = \theta_i d\dot{\gamma}, \quad (7.2)$$

$$P_w = \sum_n P_{wi} ; \quad \sigma_{12} = \sum_n \sigma_{12i}, \quad (7.3)$$

$$d\mathcal{E}_y = \sigma_{12} d\gamma_y = \sum_n d\mathcal{E}_{yi} = \sum_n \sigma_{12i} d\gamma_i \quad (7.4)$$

Здесь \mathcal{E}_y - накопленная энергия (в пренебрежении влиянием P_w).

Учитывая (7.2) и (7.3), последнее выражение можно преобразовать:

$$d\gamma_y = \sum_n \frac{\sigma_{12i}}{\sigma_{12}} d\gamma_i = \sum_n \frac{P_{wi} d\gamma_i}{2\sigma_{12}\gamma_i} = \sum_n \frac{P_w d\dot{\gamma}}{2\sigma_{12}\dot{\gamma}_i/\theta_i} = \frac{P_w d\dot{\gamma}}{2\sigma_{12}\dot{\gamma}} \quad (7.5)$$

Из (7.5) и (7.4)

$$d\mathcal{E}_y / d\dot{\gamma} = P_w / 2\dot{\gamma}, \quad (7.6)$$

т.е. $d(P_w / 2\dot{\gamma}) / d\dot{\gamma} = d^2\mathcal{E}_y / d\dot{\gamma}^2$

Состояние установившегося изотермического стационарного течения упругой жидкости (при скорости диссипации энергии $\dot{\mathcal{E}}_y = \sigma_{12}\dot{\gamma}$) можно рассматривать как псевдоравновесный процесс. В консервативных системах признаком устойчивости служит положительность второй производной потенциальной энергии в положении равновесия, а значение варьируемого параметра, при котором знак производной становится отрицательным, определяется как критическое. Для упругих твердых тел варьируемым параметром является деформация, для упругих жидкостей (в установившемся режиме течения) - скорость деформации.

Из таких предположений, учитывая, что инерционные эффекты в расплавах и концентрированных растворах в условиях вискозиметрических опытов пренебрежимо малы, критерий изменения режима течения (7.1) совпадает с критерием потери устойчивости $d^2\mathcal{E}_y / d\dot{\gamma}^2 = 0$.

Равенство (7.6) справедливо не только при линейной зависимости между γ_y и $\dot{\gamma}$, но и в случае степенной зависимости.

Действительно, если

$$\gamma_y = c \dot{\gamma}^k, \quad (7.7)$$

где c и k - константы,

$$d\partial_y/d\dot{\gamma} = \sigma_{12} d\gamma_y/d\dot{\gamma} \quad (7.8)$$

$$\gamma_y = P_w/2\sigma_{12}; \quad d\partial_y/d\gamma_y = \sigma_{12} = P_w/2\gamma_y \quad (7.9)$$

и если из (7.7) выразить $\dot{\gamma}$ и подставить в (7.9), то

$$\frac{1}{ck\dot{\gamma}^{k-1}} \frac{d\partial_y}{d\dot{\gamma}} = \frac{P_w}{2c\dot{\gamma}^k} \quad (7.10)$$

и

$$\frac{d\partial_y}{d\dot{\gamma}} = \frac{kP_w}{2\dot{\gamma}} \quad (7.11)$$

В общем случае $\gamma_y = f(\dot{\gamma})$ и следует определять

$$d^2\partial_y/d\dot{\gamma}^2 = 0 \quad (7.12)$$

т.е. экстремум функции $\sigma_{12} d\gamma_y/d\dot{\gamma}$ от $\dot{\gamma}$. Нетрудно показать, что $d\partial_y/d\dot{\gamma} = \sigma_{12} d\gamma_y/d\dot{\gamma} = dP_w/2d\dot{\gamma} - P_w d\sigma_{12}/2\sigma_{12} \dot{\gamma}$

Возникает вопрос об экспериментально определяемой величине γ_e - стесненном упругом возврате. При малых σ_{12} и $\dot{\gamma}$ этот вопрос решается однозначно: $\gamma_y = P_w/2\sigma_{12}$ и γ_e , определяемое по упругому стесненному возврату при $t \rightarrow \infty$ совпадают /438/, т.е.

$\gamma_y = \gamma_e$. В нелинейной области $\sigma_{12}(t)$ значения γ_y при установившемся течении не совпадают с γ_e /6/ и $\gamma_e > \gamma_y$, что связано со сложными процессами восстановления (измененной в предстационарном режиме течения) структуры.

Следует также учесть, что соотношение $\gamma_y = P_w/2\sigma_{12}$ описывает стесненный упругий возврат из стационарного течения высокоэластической жидкости в области $\sigma_{12} \sim \dot{\gamma}$ и $P_w \sim \dot{\gamma}^2$. В этих же условиях накопленная деформация /292/ $\gamma_n = 2\gamma_y$. В области больших $\dot{\gamma}$ знание вискозиметрических функций $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$, $P_w(\dot{\gamma})$ и $P_{w2}(\dot{\gamma})$ достаточно чтобы определить накопленную деформацию в

условиях установившегося течения. Естественно утверждать, что $\gamma_n = 2 \gamma_y$ в таком случае нельзя, но γ_y является косвенной характеристикой содержащей как и γ_n только измеряемые в установившемся режиме течения величины.

Как следует из рис.7.5, 7.7 – 7.9 переход от ламинарного течения к кластерному, к эластической турбулентности у реальных полимерных систем происходит при $\sigma_{12} > P_w$ и только модель гипотетической жидкости ЗФД предсказывает (см. п.7.1.3.2) при $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^*$; что $P_w = 1,16 \sigma_{12}$.

Поэтому к вполне удовлетворительным результатам, как это следует из дальнейшего изложения, для реальных полимерных систем приводит упрощенный подход (7.4).

Зависимости $P_w / \dot{\gamma}$ от $\dot{\gamma}$ для исследованного расплава ПЭНП и расплавов ПЭВП, исследованных в /28/, показаны на рис.7.4. В /28/ указывалось также $\dot{\gamma}^*$, при которых начиналось выдавливание расплава из зазора (стрелки на рис.7.4). Для всех образцов (кроме образца А) выдавливание начинается при $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}^*$, хотя расхождения невелики.

Для образцов В и С, использованных в работе /28/, зависимость $\sigma_{12} d\gamma_y / d\dot{\gamma}$ от $\dot{\gamma}$ показана на рис.7.5. Как видно, критерий (7.12) практически точно прогнозирует $\dot{\gamma}^*$ – предел скорости сдвига устойчивого (ламинарного) течения.

7.1.2. Переход от ламинарного течения к турбулентному в растворах полимеров.

Эластическая турбулентность в растворах полимеров при течении в рабочих узлах ротационных реометров плоскость–конус при малых углах α между образующей конуса и плоскостью проявляется в образовании вихрей, что трактуется как наступление неустойчивости течения и сопровождается возникновением осцилляций нормальной

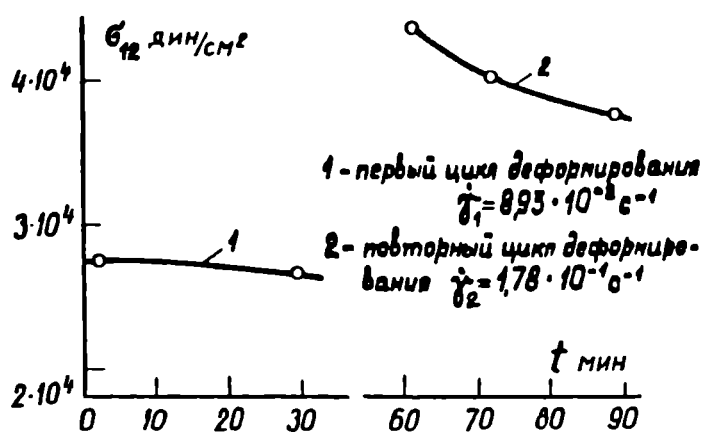
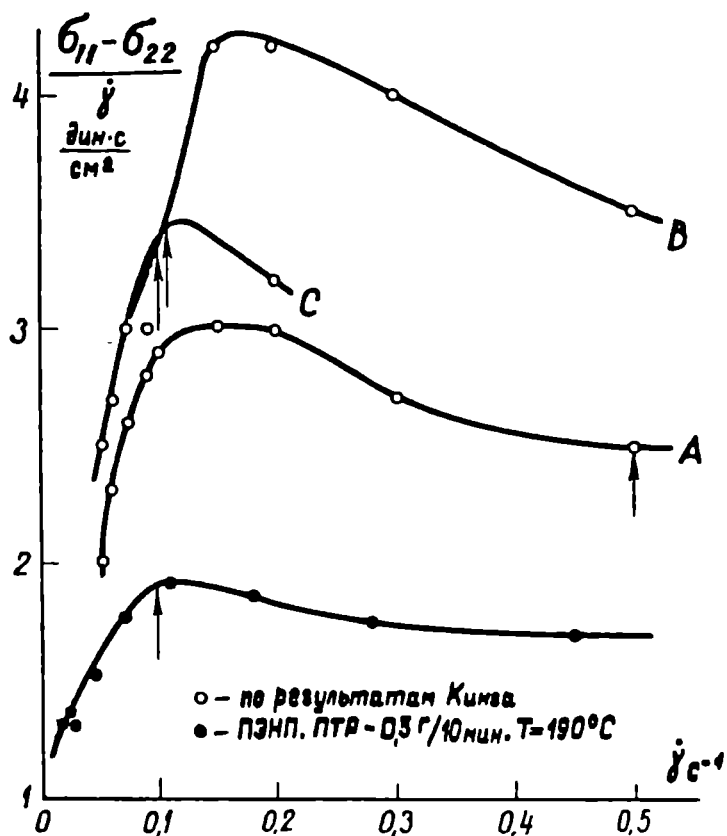


Рис. 7.3. Влияние повторного деформирования на $\sigma_{12}(t)$ при $\dot{\gamma}_2 > \dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}^*$.



7.4. Зависимость $P_w / \dot{\gamma}$ от $\dot{\gamma}$ ↑ скорости сдвига, начиная с которых образец выдавливается из рабочего зазора реометра.

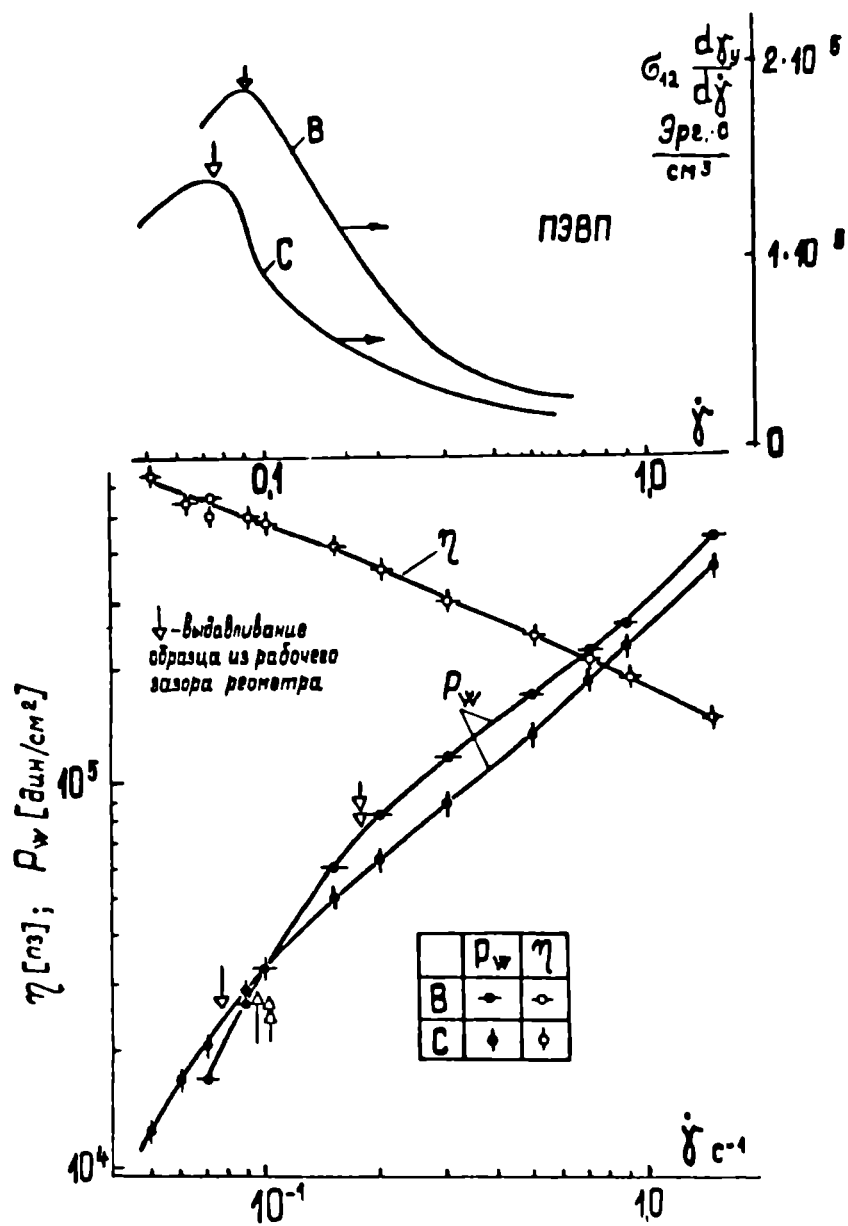


Рис. 7.5. $\eta(\dot{\gamma}); P_w(\dot{\gamma})$ образцов ПЭВП
 на верхнем графике - $d\sigma_y/d\dot{\gamma}$ (7.12).
 ↓ $\dot{\gamma}$, начиная с которой образец выдавливается из рабочего зазора реометра.
 ⚡ - прогноз по (7.1).

силы /27/. В /27/ определялись функции $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$ водных растворов полиакриламида ($\bar{M}_v = 2,53 \cdot 10^6$; $T = 23^\circ\text{C}$) из которых вычислялись $\gamma_y = P_w / 2\sigma_{12}$ и строились зависимости $\gamma_y(\lg \sigma_{12})$. Графики $\gamma_y(\lg \sigma_{12})$ аппроксимировались тремя прямыми, по двум точкам пересечения которых предлагалось определять начало возникновения вихрей и дробление потока. На рис.7.6 те же зависимости отражены в координатах $\sigma_{12} - \gamma_y$. Как видно, метод аппроксимации $\gamma_y(\lg \sigma_{12})$ прямыми не обоснован. На рис.7.7 двойными стрелками для тех же, исследованных в /27/, растворов полиакриламида показаны $\dot{\gamma}^*$ по критерию (7.1), который приводит, как уже отмечалось, к завышенным значениям, и одинарными стрелками - по критерию (7.12) и по результатам опыта (они совпадают). Результаты обработки данных по возникновению вихрей в растворах полистирола в декалине /26/ приведены на рис.7.8. Критерий (7.12) предсказывает и в этом случае результаты опытов существенно лучше, нежели методика аппроксимации функции $\gamma_y(\lg \sigma_{12})$ тремя прямыми, примененная авторами работы.

Функции $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$ 8% раствора ПИБ-200 в цетане при 60°C и зависимость $d\sigma_y/d\dot{\gamma} = \sigma_{12} d\gamma_y/d\dot{\gamma}$ от $\dot{\gamma}$ отражены на рис.7.9. Экспериментально определенная скорость сдвига $\dot{\gamma}_0^*$, превышая которую при наложении периодического сдвига малыми амплитудами в направлении течения $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0) < 0$, практически совпадает с прогнозируемой критерием (7.12). Критерий (7.1) и в этом случае приводит к завышенным значениям $\dot{\gamma}_0^*$.

Как видно из рис.7.7, 7.8 и 7.9 критерий (7.12) определяет как начало возникновения вихрей, которые, очевидно, являются кластерными образованиями, так и $\dot{\gamma}_0^*$, начиная с которого при наложении периодического малоамплитудного сдвига на стационарное течение $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0) < 0$.

Переход к кластерному течению рассматривается нами как переход

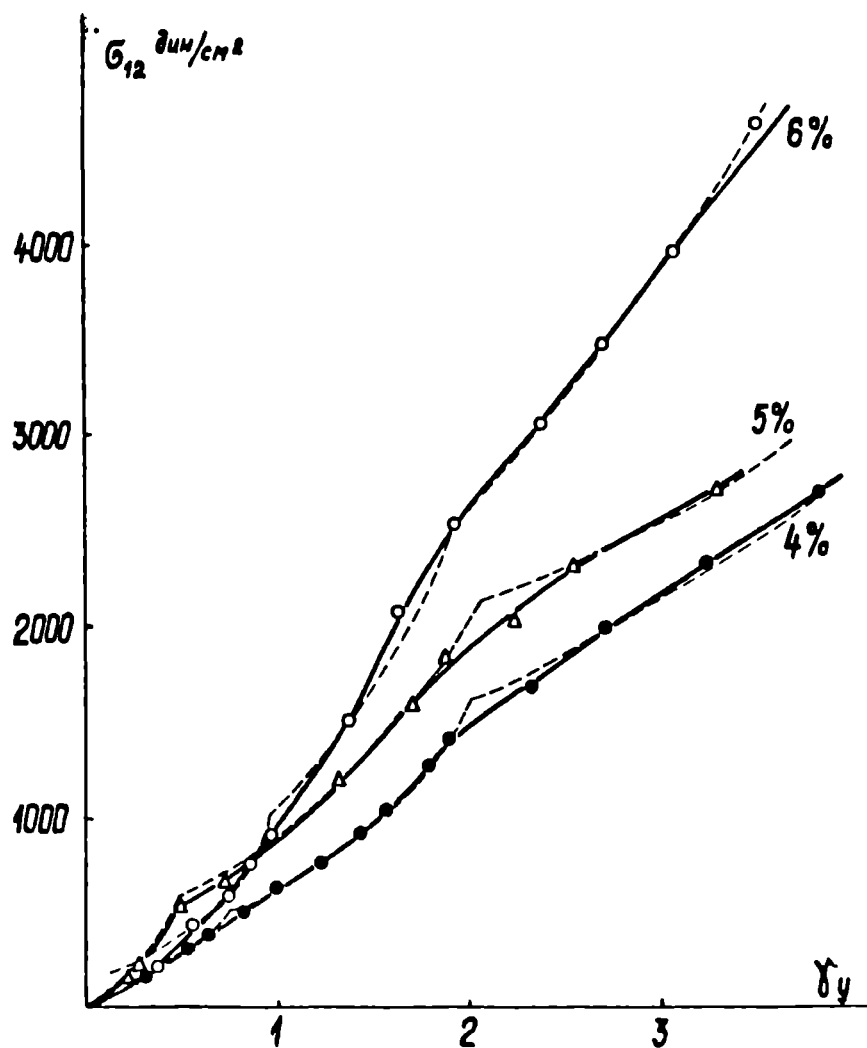


Рис. 7.6. Зависимость $\sigma_{12} - \gamma_y$ водных растворов полиакриламида. Цифры у кривых — концентрация п.

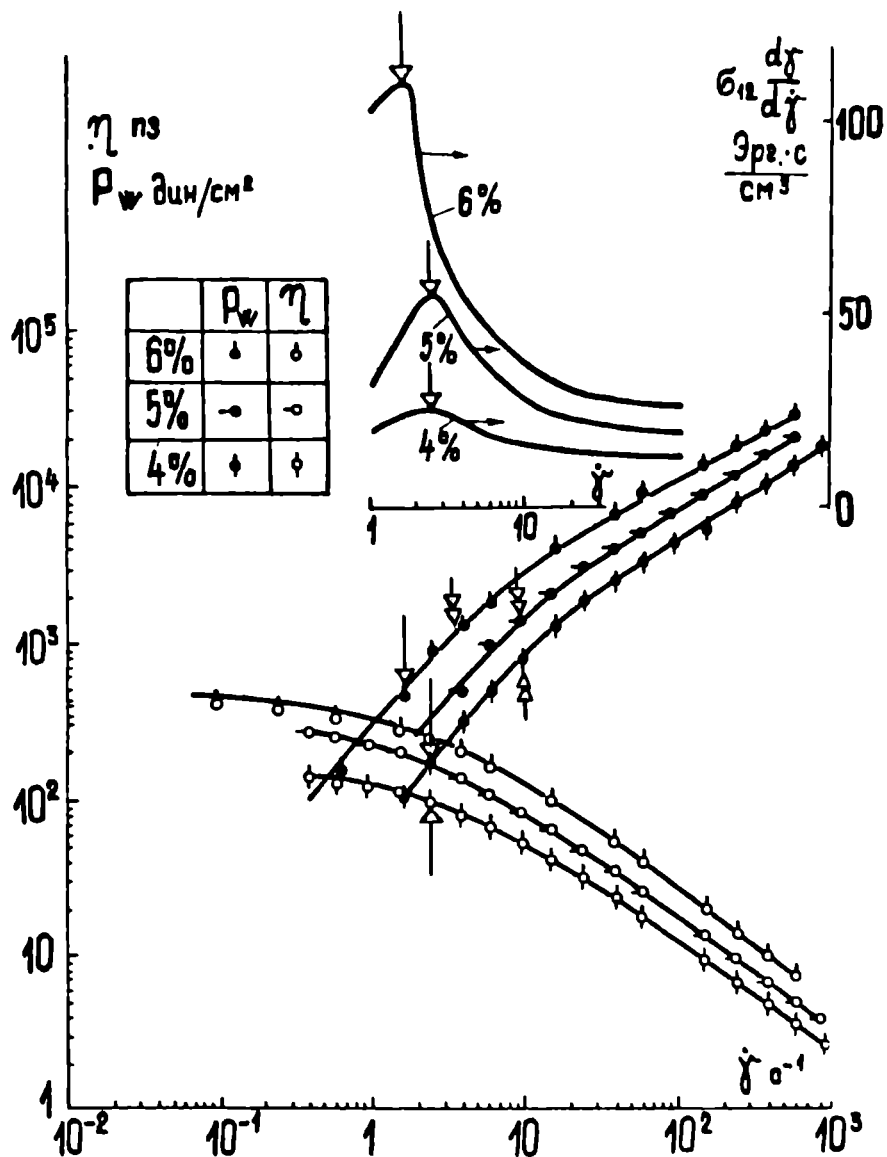


Рис. 7.7. Зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$ водных растворов полиакриламида. \blacklozenge - прогноз перехода к турбулентному течению по (7.1); \blacktriangledown - по результатам опытов. В верхней части $\frac{d\sigma_{12}}{d\dot{\gamma}}$ $\sigma_{12} \frac{d\dot{\gamma}}{d\dot{\gamma}}$ в зависимости от скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

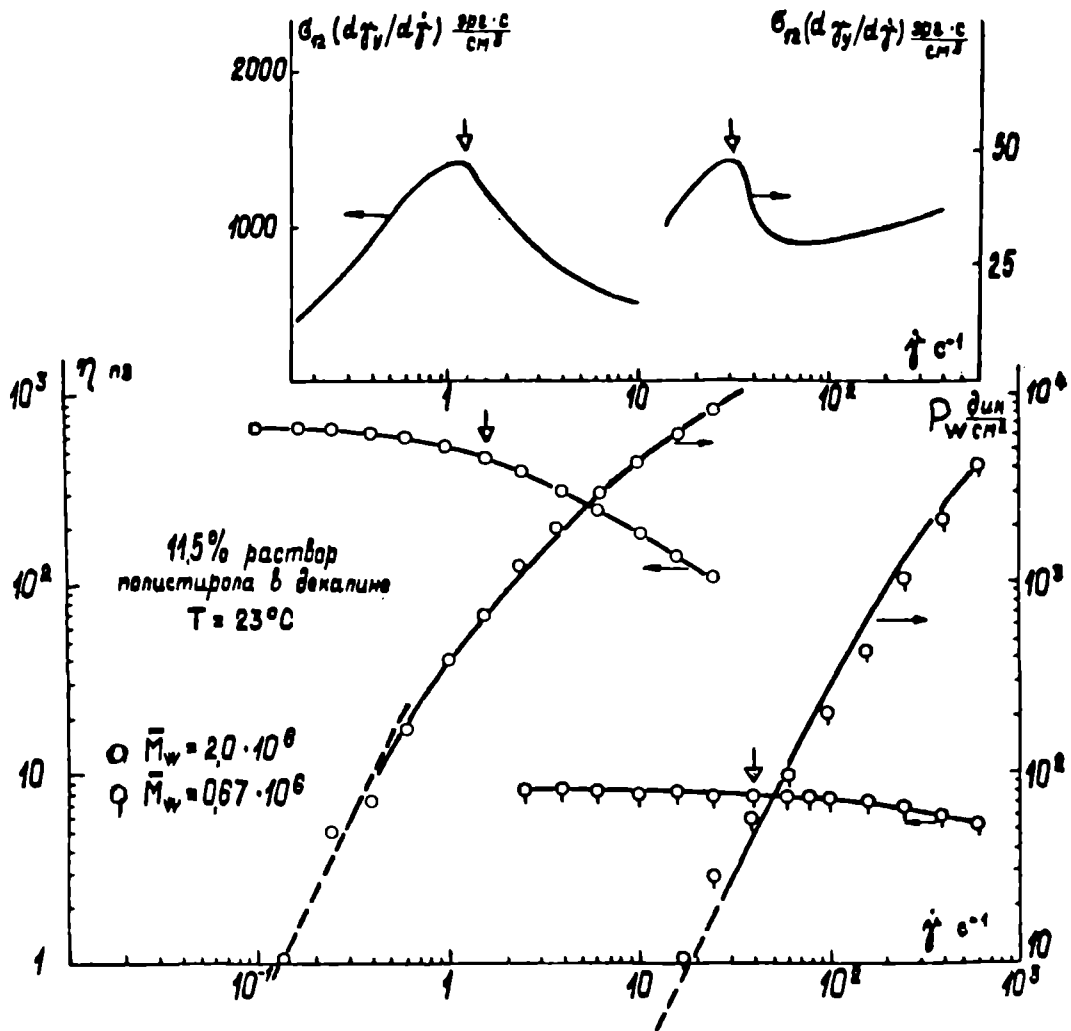


Рис. 8. То же, что на рис. 7. ↓ у $\eta(\dot{\gamma})$ наблюдаем на опыте возникновение вихрей. ↓ на верхнем рисунке - прогноз по (7.12).

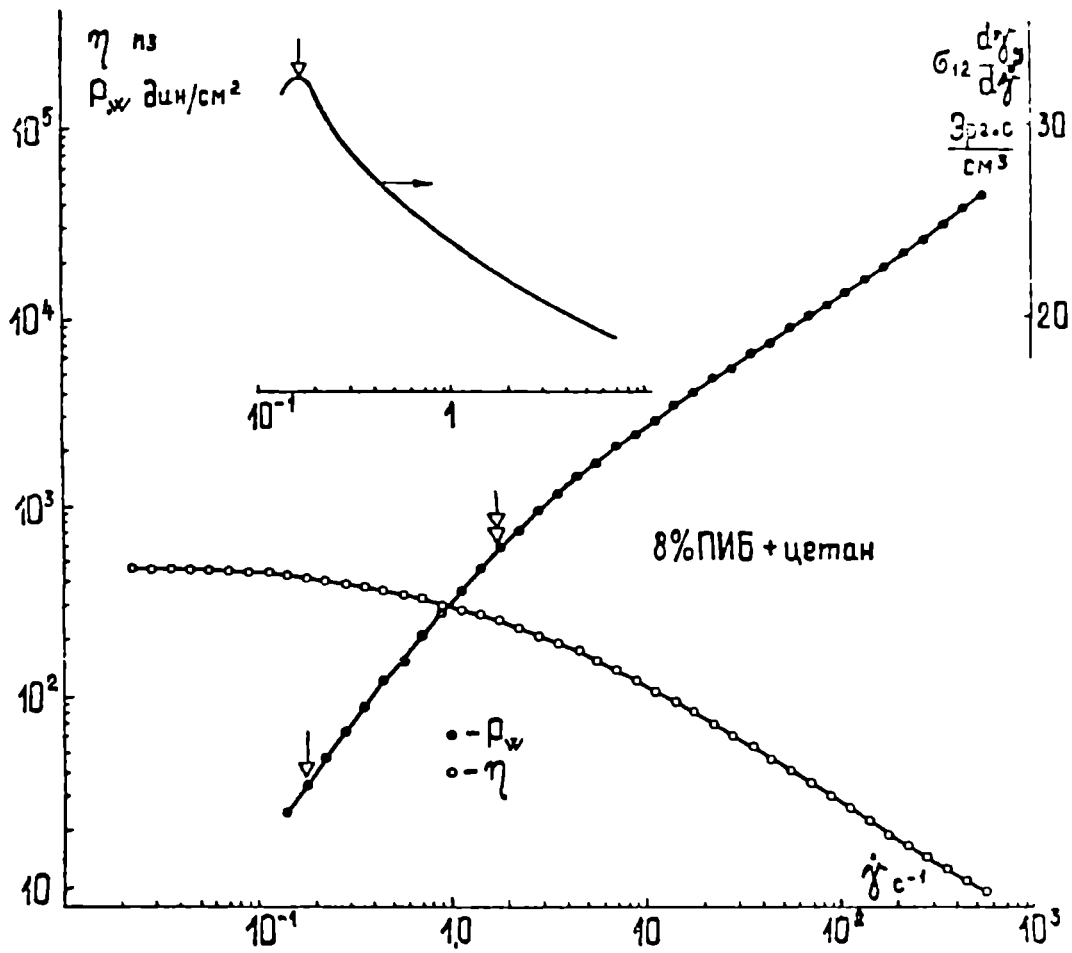


Рис. 7.9. Материальные функции $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$
 Стрелки у $P_w(\dot{\gamma})$ \downarrow - результат опыта;
 \downarrow - прогноз по (7.1). Стрелки у верхнего
 графика - $\max d\sigma_3/d\dot{\gamma} = \max \sigma_{12} d\gamma_3/d\dot{\gamma}$.

от гомогенной жидкости к гетерогенной, неоднородной, в чем заключается причина эластической турбулентности.

Очевидно, установившееся вихревое течение может реализоваться лишь у умеренно концентрированных растворов и оно обусловлено присутствием в материале значительной доли низкомолекулярной жидкости, возможностью сегрегации раствора при сдвиговом течении.

7.1.3. Расплавы мономолекулярных полимеров.

Сопоставление с опытом.

Для описания механического поведения расплавов полимеров узкого ММР с линейным строением макромолекул применима квазилинейная коротационная модель вязкоупругой жидкости (3.7) / 16 / (при $N = 1$ — это модель ЗФД, по имени предложивших и развивших ее С.Зарембы (1903), Г.Фромма (1947) и Т.В.Де Витта (1955)).

Доказательством применимости модели (3.7) к линейным полимерам узкого ММР явилась установленная на опыте справедливость при условии $\dot{\gamma} = \omega$ равенств

$$\sigma_{12}(\dot{\gamma}) = G''(\omega) \quad (7.13) \quad \rho_w(\dot{\gamma}) = 2G'(\omega) \quad (7.14)$$

и равенства $\lambda = 3\eta_0$, где λ — продольная вязкость, которая при установившемся продольном течении не зависит от скорости деформации растяжения / 6,439 /.

Равенства (7.13) и (7.14) позволяют простейшим способом прогнозировать материальные функции расплавов по результатам частотных зависимостей составляющих комплексного модуля сдвига.

7.1.3.1. Энергия, накопленная при установившемся сдвиговом течении в среде, описываемой коротационной обобщенной моделью Максвелла.

Упругие напряжения сред, описываемых уравнением (3.7), выражаются / 440 /

$$\underline{\underline{\sigma}}_i^e = 2G_i \underline{\underline{h}} \quad (7.15)$$

где $\underline{\underline{\sigma}}$ - девиатор тензора напряжения; G_i - модуль сдвига i -го элемента; $\underline{\underline{h}}$ - тензор обратимых деформаций Генки.

Для максвелловской жидкости в изотермическом приближении / 129 /:

$$\underline{\underline{\sigma}}^e = \underline{\underline{\sigma}} = \rho \frac{\partial \Delta y}{\partial \underline{\underline{h}}} \quad (\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^e = \rho \frac{\partial \Delta y}{\partial h_{ij}})$$

ρ - плотность. Отсюда

$$\rho \partial \Delta y = \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{d}} \quad (7.16)$$

Из (7.15) и (7.16) следует:

$$\partial \underline{\underline{h}}_i = \partial \underline{\underline{\sigma}}_i / 2G_i, \quad \rho \partial \Delta y = \underline{\underline{\sigma}}_i : \partial \underline{\underline{\sigma}}_i / 2G_i. \quad (7.17)$$

Интегрирование (7.17) приводит к уравнению для удельной упругой энергии

$$\Delta y_{(i)} = \underline{\underline{\sigma}}_i : \underline{\underline{\sigma}}_i / 4\rho G_i. \quad (7.18)$$

Для набора максвелловских элементов

$$\Delta y = \sum_i^N \Delta y_{(i)} = \frac{\sum_i^N (\underline{\underline{\sigma}}_i : \underline{\underline{\sigma}}_i)}{4\rho \sum_i^N G_i} = \frac{\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\sigma}}}{4\rho G}, \quad (7.19)$$

или в матричной записи

$$\Delta y = \frac{\sum_i^N \sigma_{kj(i)} \sigma_{kj(i)}}{4\rho \sum_i^N G_i}. \quad (7.19a)$$

Для простого сдвига

$$\sigma_{kj} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{21} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (7.20)$$

С учетом (7.20) из (7.19a) следует:

$$\Delta y = \frac{\sum_i^N (\sigma_{11(i)}^2 + \sigma_{22(i)}^2 + \sigma_{12(i)}^2)}{4\rho \sum_i^N G_i} \quad (7.21)$$

При задании $\dot{\gamma} = \text{const}$

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= \sum_1^N \frac{G_i \theta_i \dot{\gamma}}{1 + \theta_i^2 \dot{\gamma}^2} \left[1 - (\theta_i \dot{\gamma} \sin \dot{\gamma} t - \cos \dot{\gamma} t) e^{-t/\theta_i} \right], \\ \sigma_{11} &= \sum_1^N \frac{G_i \theta_i^2 \dot{\gamma}^2}{1 + \theta_i^2 \dot{\gamma}^2} \left[1 - \left(\frac{1}{\theta_i \dot{\gamma}} \sin \dot{\gamma} t + \cos \dot{\gamma} t \right) e^{-t/\theta_i} \right], \end{aligned} \quad (7.22)$$

$$\sigma_{22} = -\sigma_{11} \quad ; \quad \sigma_{33} = 0$$

Для установившегося сдвигового течения, полагая в (7.22) $t \rightarrow \infty$ и подставляя (7.22) в (7.21),

$$\partial_y = D_w / 4\rho, \quad (7.23)$$

где, как и ранее,

$$D_w \equiv \sigma_{11} - \sigma_{22}, \quad \dot{\gamma}_y \Big|_{t \rightarrow \infty} = \theta \dot{\gamma} = D_w / 2\sigma_{12}$$

Отсюда

$$\partial_y = \sigma_{12} \dot{\gamma}_y / 2\rho \quad (7.24)$$

7.1.3.2. Модель ЗФД

Целесообразно начать рассмотрение с модели ЗФД (уравнение (3.7) при $N = 1$). Согласно / 441 /, эта модель описывает экспериментальные результаты в релаксационной области течения не хуже, чем по спектру времен релаксации, определенному приближенными методами. Рис.7.10 отражает сопоставление расчета по модели ЗФД с результатами опыта / 442 /, которое подтверждает применимость модели Максвелла, как это отмечалось в / 443 /, для расплавов полимеров узкого ММР.

Из (7.22) при $N = 1$ и $t \rightarrow \infty$ следует, что эффективная вязкости

$$\eta = \sigma_{12} / \dot{\gamma} = G_{e0} \theta / (1 + \dot{\gamma}^2 \theta^2) = \eta_0 / (1 + \dot{\gamma}^2 \theta^2), \quad (7.25)$$

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta = G_{e0} \theta ;$$

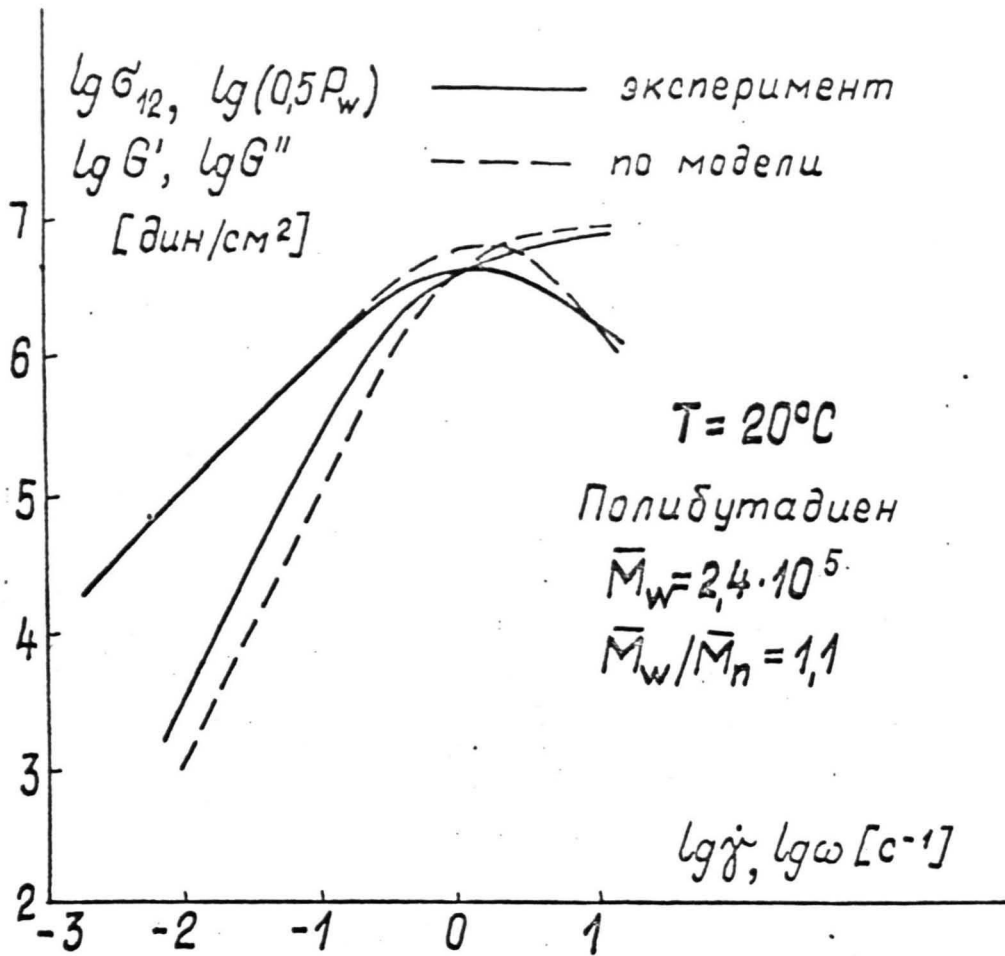


Рис. 7.10. Сопоставление результатов опыта с расчетом по модели ЗФД.

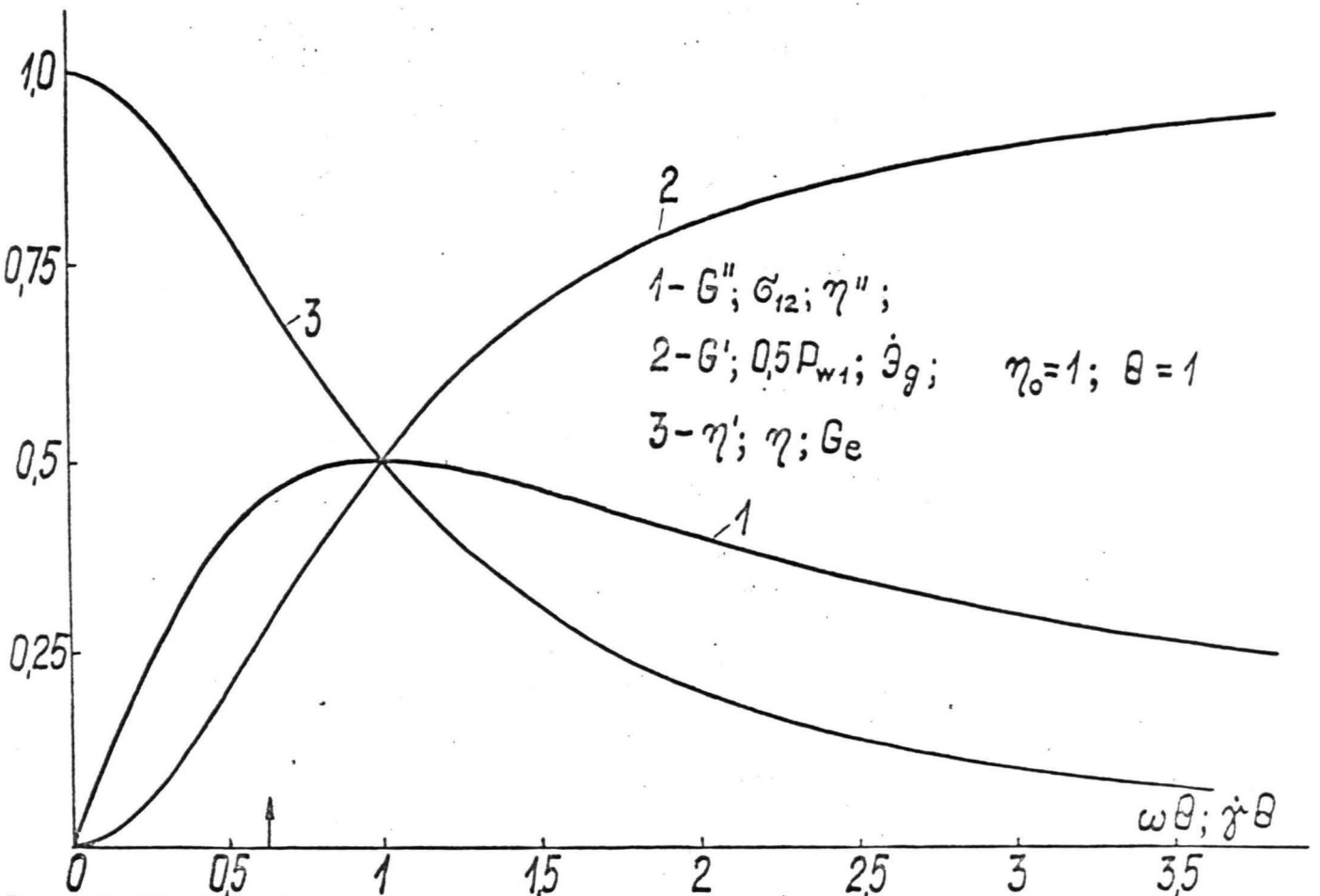


Рис. 7.11. Линейные вязкоупругие и материальные функции модели ЗФД.

коэффициент первой разности нормальных напряжений

$$\mathcal{X} = \rho_w / 2 \dot{\gamma}^2 = G_{e0} \theta^2 / (1 + \dot{\gamma}^2 \theta^2) = \mathcal{X}_0 / (1 + \dot{\gamma}^2 \theta^2), \quad (7.26)$$

модуль сдвига $\mathcal{X}_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \mathcal{X} = G_{e0} \theta$;

$$G_e = \eta^2 / \mathcal{X} = 2 b_{12}^2 / \rho_w = G_{e0} / (1 + \dot{\gamma}^2 \theta^2) = \mathcal{X} / \theta^2, \quad (7.27)$$

$$G_{e0} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} G_e = \mathcal{X}_0 / \theta^2$$

Зависимости $\eta(\dot{\gamma})$, $\rho_w(\dot{\gamma})$, $G_e(\dot{\gamma})$ в нормированных координатах отображены на рис.7.II.

Из (7.23) следует, что критерий потери устойчивости течения (7.I2) для модели ЗФД выразится:

$$d^2 \mathcal{X}_y / d \dot{\gamma}^2 = d^2 \rho_w / 4 d \dot{\gamma}^2 = 0 \quad (7.28)$$

Выполнению (7.28) соответствует

$$\theta \dot{\gamma} = 1 / \sqrt{3} = 0,58,$$

равная скорости сдвига, при которой $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{X}'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ переходит из положительных в отрицательные значения (см. (6.I2) и (6.I3)).

Когда $\theta \dot{\gamma} = 0,58$, значение $b_{12} = 0,86 \max b_{12}$

7.1.3.3. Учет спектра релаксации расплавов линейных мономолекулярных полимеров. Сопоставление с опытом.

Для мономолекулярных полимеров имеется ряд феноменологических и молекулярных моделей вязкоупругости, удовлетворительно описывающих опыт, которые, учитывая (7.I3) и (7.I4), могут быть применены для прогнозирования области устойчивого установившегося течения. Из множества моделей целесообразно исследовать, получившие широкое распространение, модели Мэрвина / 422 / и Грессли / 444 /.

Для первой из них значения составляющих $G^*(\omega)$ приведены в

табличном виде в /422, приложение Д/. Из экспериментальных данных в таблицу включены результаты /442, 445, 446/ определения $G^*(\omega)$. В /16/ отражено σ_{12} по отношению к наибольшему значению $G''(\omega)$, обозначенному G''_{max} , а $\dot{\gamma}^*$ - по отношению к соответствующей G''_{max} частоте ω_{max} . В таком же виде представлены результаты в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Предельные напряжения и скорости сдвига ламинарного сдвигового течения расплавов монодисперсных полимеров и полимеров узкого ММР

№№ пп	Модель или образец полимера узкого ММР	$\frac{\sigma_{12}^*}{G''_{max}}$	$\frac{\dot{\gamma}^*}{\omega_{max}}$	$\frac{\eta_*}{\eta_0}$
1.	Модель ЗФД	0,86	0,58	0,63
2.	Модель Мэрвина /422, приложение Д/	0,71	0,35	0,68
3.	Модель /444/	0,71	0,36	0,72
4.	Полистирол $\bar{M}_w = 5,8 \cdot 10^5$ /445/, T = 160°C	0,60	0,23	0,61
5.	Полибутадиен, T = 60°C /442/	0,67	0,17	0,61
6.	Полистирол, $\bar{M}_w = 6,7 \cdot 10^5$, T = 189°C, $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,10$ /446/	0,64	0,14	0,60

Примечание: $\eta_* = \eta \Big|_{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^*}$

Как видно, присущее образцам анионной полимеризации ММР, хотя и узкое, существенно снижают значения σ_{12}^*/G''_{max} и $\dot{\gamma}^*/\omega_{max}$.

Модель ЗФД и модели Грэсси и Мэрвина предсказывают, что G_e является убывающей функцией. Для всех рассмотренных в табл.7.1 результатов опытов при малых $\dot{\gamma}$ значения G_e возрастают, а затем снижаются. Для полимеров узкого ММР установлено /447/, что G_e является возрастающей функцией $\dot{\gamma}$. Однако по /448 - 450/ для поли-

меров с $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,01$ по мере роста $\dot{\gamma}$ модуль G_e монотонно снижается. Начальный рост $G_e(\dot{\gamma})$ следует, по-видимому, отнести к полидисперсности образцов.

7.1.4. Развитие неустойчивости сдвигового течения расплавов полимолекулярных полимеров.

Равенства (7.13) и (7.14) справедливы лишь для расплавов мономолекулярных полимеров и полимеров весьма узкого ММР при линейном строении макромолекул. Однако критерий ламинарности течения $d^2\dot{\gamma}/d\dot{\gamma}^2 > 0$ справедлив без ограничений на ММР и строение макромолекул

В растворах полимеров узкого ММР присутствие молекул растворителя создает предпосылки для расслоения раствора, для превращения гомогенного раствора в гетерогенную среду по достижении скоростей сдвига, при которых $d^2\dot{\gamma}/d\dot{\gamma}^2$ становится отрицательной. Расслоение растворов под влиянием гидродинамического поля наблюдалось в / 63, 451,452 /. В растворах и расплавах полимолекулярных полимеров расслоение начинается с высокомолекулярной части ММР, а низкомолекулярные фракции служат матрицей. Эти высокомолекулярные фракции образуют кластеры, которые можно схематизировать эмульсией частиц в упруговязкой матрице. Энтропия в полимолекулярном расплаве при заданном $\dot{\gamma}$ снижается у высокомолекулярной фракции в большей степени, чем у низкомолекулярной, что вызывает гетерогенность в концентрации высокомолекулярной фракции и для расслоения расплавов не обязательна неоднородность поля скоростей или напряжений сдвига, как это предполагалось в / 72 /, а достаточна неоднородность по молекулярным массам.

Разделение графика $\gamma_y - \lg b_{12}$ на три области / 27 / (пунктирные линии на рис.7.6) является попыткой определения границ между областями устойчивого течения, переходной областью вихревого тече-

ния и областью развитой турбулентности как изменение знака $d^2\sigma_{12}/d\dot{\gamma}_y^2$, т.е. по экстремуму дифференциального модуля сдвига. Однако анализ результатов опытов / 27 /, отображенный на рис.7.6 сплошными линиями, и наши исследования растворов полиизобутилена в петане /453/ свидетельствуют об отсутствии первого из экстремумов зависимости $d\sigma_{12}/d\dot{\gamma}_y$. В растворах полимеров начало кластерного течения, выражающееся в виде вихревого течения, совпадает с $d^2\sigma_{12}/d\dot{\gamma}_y^2 = 0$ и реализуется при $\dot{\gamma}_y^*$, когда экстремумов $d\sigma_{12}/d\dot{\gamma}_y$ еще нет. Удовлетворительная аппроксимация зависимости $\eta/\eta_0 = f(\dot{\gamma}_y\theta)$ достигается уравнением.

$$\left(\eta/\eta_0 \right) = [1 + (\dot{\gamma}_y\theta)^\alpha]^{-1} \quad (7.29)$$

Если $\alpha > 1$, то (7.29) описывает кривую течения, типичную для "сверханомалии" вязкости. Такая неоднозначная кривая течения используется в / 127 / при рассмотрении потери устойчивости ("срыва") и автоколебательного режима течения. Для полимеров узкого ММР $\alpha > 1$, а при широком ММР $\alpha < 1$.

Исследование расплавов ПЭВП / 454 / привело к эмпирической зависимости

$$\alpha = K \sqrt[5]{\bar{M}_w/\bar{M}_n} \quad (7.30)$$

Если принять в (7.30) $K = 2$, то $\alpha = 1$ реализуется при $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 32$. Экспериментально неоднозначность функции $\sigma_{12}(\dot{\gamma}_y)$ для ПЭВП наблюдалась / 455 / до $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 30$. Однако, по нашим данным, для ПЭВП значение $K = 1,35$ и сверханомалия имеет место до $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 5$. В / 127,454 / потеря устойчивости трактуется как изменение знака $d\sigma_{12}/d\dot{\gamma}_y$, которое реализуется при скоростях сдвига, существенно больших, нежели $\dot{\gamma}_y^*$ если $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 5$. Выводы / 455 / основываются на результатах опытов по течению в насадках капиллярных реометров, которому присущи особенности, частично отмеченные в п.п. I.I.I и I.5.

7.1.5. Влияние наполнения на устойчивость течения.

При определении $\dot{\gamma}^*$ использовались результаты аппроксимации материальных функций $G_{12}(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$ матрицы П0 - 8% раствора ПИБ-200 в петане и композиций П1, П2 и П3 с 5, 10 и 15% концентрацией по объему химически осажденного мела (см.табл.2, I), нелинейной моделью интегрального типа с общей нелинейностью (таблица 3.3, модель 5).

Значения параметров a , b и c модели 5 для П0, П1, П2 и П3 приведены в таблице 3.4. Модель описывала $G_{12}(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$ в пределах, близких к точности их экспериментального определения, что и предопределило выбор указанной модели.

Производная накопленной энергии по скорости сдвига для модели 5 выразится

$$\frac{d^2 \mathcal{E}_y}{d\dot{\gamma}} = G_{12} \frac{d\gamma_y}{d\dot{\gamma}} = \eta \dot{\gamma} \frac{d}{d\dot{\gamma}} \left(\frac{\alpha \dot{\gamma}}{\eta} \right) = \dot{\gamma} \left(\alpha + \dot{\gamma} \frac{d\alpha}{d\dot{\gamma}} + \frac{\dot{\gamma} \alpha}{\eta} \frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} \right), \quad (7.31)$$

$$\text{где } \frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} = -2ba^b \dot{\gamma}^{2b-1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\theta^{2b-1}}{[1+(a\theta^2 \dot{\gamma}^2)^b]^2} H(\theta) d \ln \theta ;$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{d\dot{\gamma}} = & 2c \dot{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(1+\theta^2 \dot{\gamma}^2)^{c-1}}{[1+(a\theta^2 \dot{\gamma}^2)^b]^2} H(\theta) d \ln \theta - \\ & - 4ba^b \dot{\gamma}^{2b-1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(1+\theta^2 \dot{\gamma}^2)^c \theta^{2b+a}}{[1+(a\theta^2 \dot{\gamma}^2)^b]^3} H(\theta) d \ln \theta \end{aligned}$$

Результат расчета по (7.31) приведен на рис.7.12. Как видно, наполнение, особенно при переходе к высоконаполненному композиту (П3), существенно снижает скорость деформирования $\dot{\gamma}^*$, при которой $d^2 \mathcal{E}_y / d\dot{\gamma}$ меняет знак. Для высоконаполненного композита П3 эта скорость более чем в 10 раз ниже, нежели для матрицы (П0). В наполненных композициях снижение значений $\dot{\gamma}^*$ обусловлено большей локальной скоростью сдвига в матрице и потерей связей частиц наполнителя с высокомолекулярными фракциями ММР.

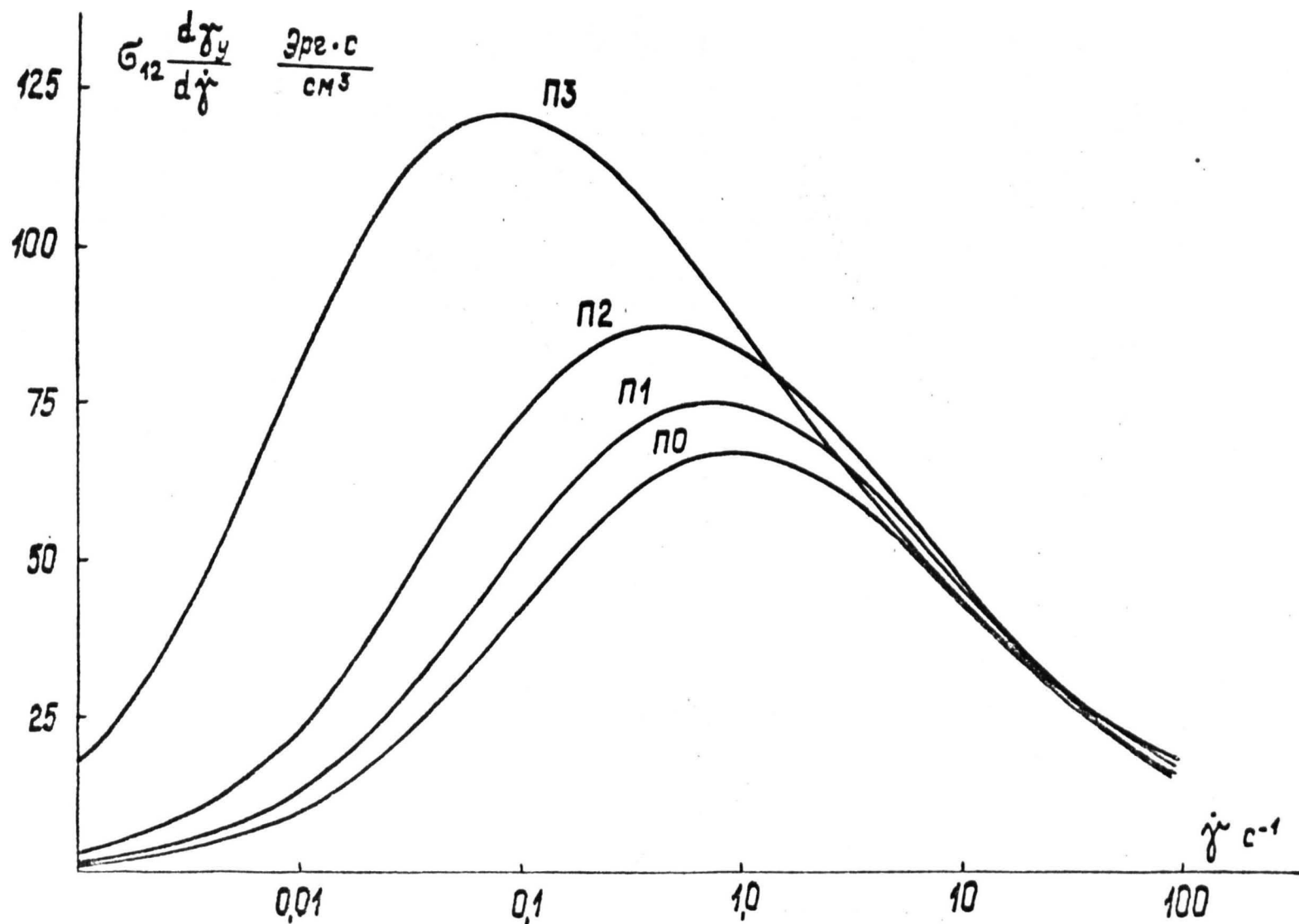


Рис. 7.12. $\frac{d\sigma_y}{d\dot{\gamma}} = \sigma_{12} \frac{d\gamma_y}{d\dot{\gamma}}$ для матрицы П0 и композитов П1, П2, П3 с объемным наполнением мелом соответственно 5, 10 и 15 %.

7.2. Эластическая турбулентность при течении через насадки. Неустойчивость, зарождающаяся в насадках.

7.2.1. Расплавы мономолекулярных полимеров.

Неустойчивость при течении через цилиндрические насадки может зарождаться либо в области входа в насадок, либо в самом насадке. В расплавах мономолекулярных полимеров с линейным строением молекул турбулентность зарождается в насадке / 32 /, причем, как уже отмечалось, наблюдается "срыв" при $\bar{\sigma}_{12} \approx G''_{max}$. Однако появление шероховатости экструдата, по данным / 16 /, начинается, когда $\bar{\sigma}_{12} = \bar{\sigma}_{12}^* \approx 0,2 G''_{max}$, при котором $d^2\Delta y/d\dot{\gamma}^2 = d^2\rho_w/d\dot{\gamma}^2 = 0$. Отмечалось, что у практически мономолекулярных расплавов полимеров "срыв" потока в ротационном вискозиметре происходит при более низких значениях $\bar{\sigma}_{12}$, чем при течении через капилляр, причем критическое напряжение, регистрируемое в опытах с коаксиальными цилиндрами, совпадает с напряжениями, которым соответствует появление искажений поверхности выходящего из капилляра экструдата / 30 /. Таким образом, подтверждено, что при однородном сдвиге условие ламинарного течения определяется $d^2\Delta y/d\dot{\gamma}^2 > 0$. Если $\bar{\sigma}_{12} > \bar{\sigma}_{12}^*$, то образец разрушается, так как "срыв" связывается с "изменением объемных свойств полимера под влиянием приложенного к нему напряжения сдвига, а не с изменением характера его взаимодействия с поверхностью металла" / 30 /.

Этот же критерий ламинарности течения сохраняется и при течении расплава в насадках. Однако при пуазейлевском течении имеется диапазон напряжений и скоростей сдвига у стенки насадка ($\bar{\sigma}_{12c}^* < \bar{\sigma}_{12c} < \bar{\sigma}_{12c}^{**}$; $\dot{\gamma}_c^* < \dot{\gamma}_c < \dot{\gamma}_c^{**}$) в котором реализуется установившееся турбулентное (кластерное) течение без разрыва сплошности материала. Возможность установившегося кластерного течения предопределяется перепадом напряжений и скоростей сдвига вдоль радиуса, благодаря которому

образовавшиеся при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^*$ у стенки кластеры, как лобные деформируемые частицы в вязкой жидкости, мигрируют от стенки к оси насадка / 456 /. На расстояниях от стенки насадка, где $\delta < \delta^*$, кластеры частично или полностью релаксируют, а у стенки образуются вновь.

При течении дисперсий деформируемых частиц в вязкой жидкости в трубах кругового сечения происходит радиальная миграция частиц от стенки. То же относится к твердым сферам, стержням и дискам в вязкоупругой жидкости / 456 /.

При $\delta_{12} > \delta_{12}^{**}$ и $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}^{**}$ механизм "срыва" связан с разрушением сплошности расплава в прилегающих к стенке насадка слоях.

7.2.2. Влияние ММР.

Проявления эластической турбулентности детально изучались на примере расплавов ПЭВП. Кривые течения ПЭВП характеризуются четырьмя выраженными участками / 134 /: 1 - низкие скорости сдвига - кривые течения инвариантны к изменению диаметра капилляра; поверхность экструдата матовая; 2 - участок эластической турбулентности, искажения поверхности экструдата, пульсации давления ($\dot{\gamma}_c > \dot{\gamma}^*$). С повышением температуры граница между первым и вторым участком смещается в область больших значений $\dot{\gamma}_c$, а входовой угол не влияет на $\dot{\gamma}^*$ и на амплитуду пульсаций δ_{12} , которая пропорциональна давлению в капилляре; 3 - стержневое течение с пристенным вязким слоем - пульсации прекращаются, струя гладкая - кажущаяся кривая течения не инвариантна к диаметру капилляра D : чем меньше D , тем больше $\dot{\gamma}_c$ при одинаковых δ_{12c} . Третий участок кривой течения удается удовлетворительно описывать, если предположить существование пристенного слоя вязкой жидкости / 457 / толщиной 0,02 мм (для условий / 128 /). Гипотеза сухого трения отвергается; 4 - область крупных дефектов экструдата, которые, как предполагается в / 128 /, зарождаются в области входа из накопителя в капил-

ляр.

Наступление эластической турбулентности в расплавах полимолекулярного ПЭВП, очевидно, обусловлено тем же механизмом, что и при пуазейлевском течении мономолекулярных линейных полимеров. Различие между течением расплавов полимолекулярных и мономолекулярных полимеров выражается в том, что по мере увеличения расхода в кластеры объединяются фракции в убывающей по молекулярной массе последовательности, которые мигрируют от стенки к оси насадка, а в пристенной области образуется обедненный высокомолекулярной фракцией слой меньшей вязкости и, естественно, более узкого ММР по сравнению с поступившим в насадок расплавом. Капсулирование более вязкого расплава менее вязким при течении через насадки механических смесей двух полимеров / 458 / относится к тем же эффектам. Фракционирование расплава полимера широкого ММР вдоль радиуса капилляра при снижении молекулярной массы в пристенных слоях описано в / 459 /. Для реализации пристенного маловязкого слоя и стержневого течения требуется, чтобы в ММР содержалась достаточно большая доля низкомолекулярной фракции. Практическим отсутствием таковой следует объяснить то, что у полимеров узкого ММР не обнаруживается закритическая область устойчивого стержневого течения (определенную роль в образовании пристенного слоя может иметь и механодеструкция макромолекул в пристенном слое / 460 /).

Область дробления расплава при скоростях сдвига, превышающих область стержневого течения, по-видимому, обусловлена турбулентным течением в пристенном слое, которая может определяться рейнольдсовской турбулентностью (когда в пристенном слое $M < M_c$ и $Re > Re^*$).

Таким образом, для реализации кластерного течения достаточной является либо неоднородность полимера по молекулярной массе, либо перепад скоростей сдвига по сечению потока. При пуазейлевом течении расплавов полимолекулярных полимеров и растворов полимеров наклады-

ваются оба фактора. Если полимер содержит достаточную долю низкомолекулярных фракций, то может осуществляться стержневое течение в закритической области.

7.2.3. Влияние наполнения.

Сферические твердые частицы в текущей по трубам вязкоупругой жидкости, как уже отмечалось, мигрируют от стенки /456/, т.е. в том же направлении, что и вязкоупругие частицы. Этот эффект ускоряется когда, по-видимому, начиная с тех значений $\dot{\gamma}_c$ и σ_{12c} , при которых физические связи макромолекул матрицы с частицей наполнителя не успевают восстанавливаться в потоке. Для наполненных полимеров это и есть кластерное течение, причем частицы наполнителя с граничным слоем и становятся первичными кластерами. Кластерное течение начинается, когда $d^2\sigma_y/d\dot{\gamma}^2 = 0$, что в наполненных системах происходит при тем меньших $\dot{\gamma}_c$, чем выше наполнение. По достижении у стенки насадка $\dot{\gamma}_c^*$ поверхность экструдата перестает быть гладкой. При достаточно больших скоростях, как и у ненаполненных расплавов, возможна вторая область выдавливания гладкого экструдата. Такой режим течения можно реализовать при относительно малой концентрации наполнителя, когда радиальная миграция частиц от стенки (вдоль радиуса) происходит достаточно быстро.

Разрывы потока и искажения экструдата приводят к снижению накопленной при продавливании обратимой деформации, к уменьшению разбухания экструдата. Ими объясняются максимумы величины разбухания экструдата от напряжения или скорости сдвига /251, 338/. При продавливании каучуков по мере увеличения перепада давления наблюдались два экстремума разбухания /461/.

7.3. Неустойчивость, зарождающаяся у входа в насадок.

У расплавов многих полимеров визуализацией потока установлена локализация неустойчивости у входа в насадок, когда происходят "выбросы" расплава от циркулирующего в застойных зонах материала. Такой вид локализации зарождения неустойчивости присущ преимущественно полимерам, макромолекулы которых имеют длинноцепные ответвления. Однако четкой связи наступления такой неустойчивости с особенностями молекулярного строения, ММР, либо с материальными функциями не установлено. Одним из разумных подходов представляется рассмотрение течения на входе в насадок как предстационарного сдвигового течения, хотя для последнего еще нельзя сформулировать столь определенные и проверенные экспериментально критерии, как для стационарного установившегося течения. Отвлекаясь от усложняющих факторов, можно скоростью сдвига в накопителе пренебречь ($\dot{\gamma} \sim R^3$) и свести задачу к ступенчатому заданию $\dot{\gamma}_c$. В / 462 / было установлено, что в предстационарной области изменение знака \bar{b}_{12} предсказывается моделью ЗФД при $\dot{\gamma}_c$, примерно в два раза превышающей $\dot{\gamma}^*$, наблюдаемую на опыте. Для модели ЗФД (уравнения (7.22) при $N = 1$) отражает рис.7.13а, из которого следует, что $\dot{\gamma}^* \theta = 3,75$, а изменение знака \bar{b}_{12} происходит при $t/\theta = 1,25$.

Представляет интерес развитие в предстационарной области обратимых деформаций. Стесненный полный возврат из установившегося течения для модели ЗФД рассмотрен в / 38 /.

Для полного стесненного возврата после сброса \bar{b}_{12} в момент t , следуя / 38 /, можно записать:

$$\dot{\gamma}_y(t) = \int_t^{\infty} \frac{\theta \bar{b}_{12}(t') 2 \delta(t-t')}{\eta_0 - 0,5 P_w(t') e^{(t-t')/\theta}} dt', \quad (7.32)$$

где δ - дельта-функция Дирака. После подстановки в (7.32) значений $\bar{b}_{12}(t)$ и $P_w(t)$, из (7.22) (при $N = 1$) и произведя инте-

грирование

$$\gamma_y(t) = \frac{\theta \dot{\gamma}}{1 + \theta^2 \dot{\gamma}^2} \frac{1 - (\cos \dot{\gamma} t - \theta \dot{\gamma} \sin \dot{\gamma} t) e^{-t/\theta}}{1 - \theta^2 \dot{\gamma}^2 (1 + \theta^2 \dot{\gamma}^2)^{-1} [1 - \cos \dot{\gamma} t + \theta \dot{\gamma}^{-1} \sin \dot{\gamma} t] e^{-t/\theta}} \quad (7.33)$$

При полном стесненном возврате из установившегося течения ($t \rightarrow \infty$) $\gamma_y(\infty) = \theta \dot{\gamma}$.

Построенные по (7.33) зависимости $\bar{\sigma}_{12}(\gamma_y)$ для некоторых $\dot{\gamma} \theta$ приводятся на рис. 7.13 б. Они по характеру повторяют результаты опытов /22, 463/. Как видно из рис. 7.13 а и 7.13 б, если $\dot{\gamma} \theta \geq 0,5$, может создаться ситуация, когда в некотором сечении насадка у стенки $\gamma_{yc} < \gamma_{yz}$ - обратной деформации на некотором расстоянии от стенки ($0 < z < R$), которую можно, следуя /464/, трактовать как "гидродинамическую несовместимость" - возможную причину зарождения неустойчивости.

Пунктир на рис. 7.13 б отражает последовательность установившихся состояний. От темпа достижения заданного $\dot{\gamma}$ зависит $\max \bar{\sigma}_{12}(\gamma_y)$. Материал до достижения $\max \bar{\sigma}_{12}$ течет устойчиво, причем длительность устойчивого течения зависит от $\dot{\gamma} \theta$ и от режима его достижения. В ряде процессов переработки течение через насадок может завершиться в области предстационарного течения. Для таких процессов плавность входа в формирующий насадок имеет существенное значение.

7.4. Кластеры, индуцированные сдвиговым течением /465/.

Исследовался полиэтиленоксид ($\bar{M}_w = 4 \cdot 10^6$) производства "Полисайнс", который предварительно растворяли в дихлорметане, фильтровали, а затем растворитель удаляли отгонкой. Образец помещали в кювету для измерения светорассеяния - рабочий узел ротационного реометра "плоскость-плоскость" с дисками, изготовленными из кварца (рис. 7.14). Расстояние между дисками - 0,2 мм. Скорость

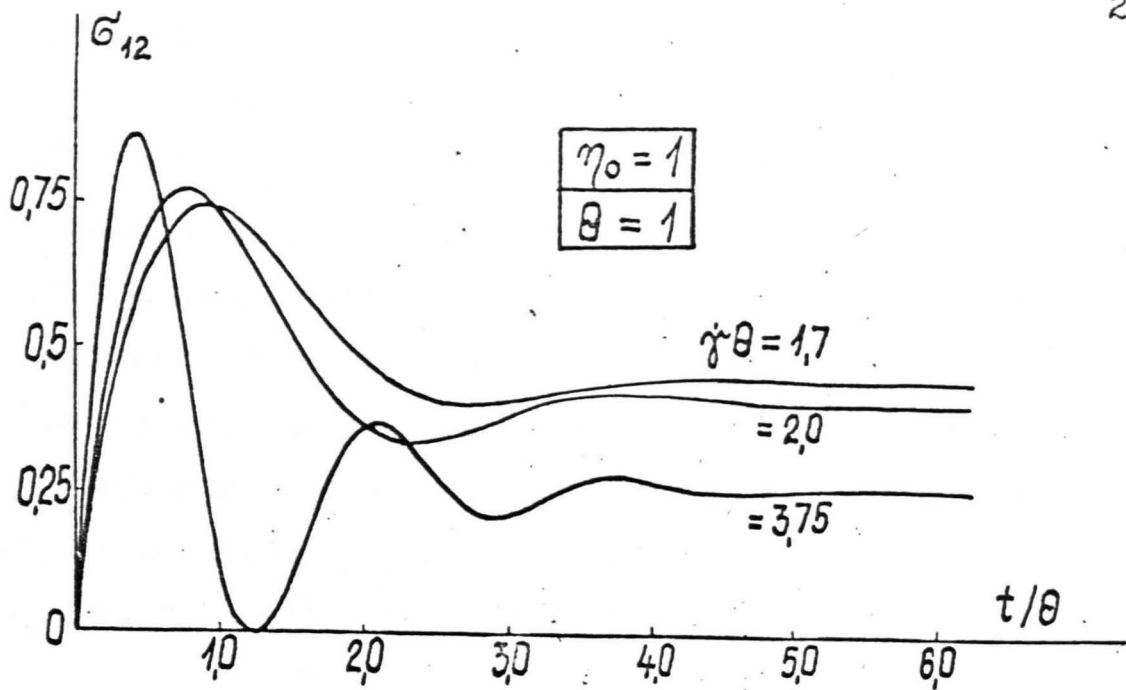


Рис. 7.13. Модель ЗФД: Развитие касательных напряжений во времени при мгновенном задании $\dot{\gamma}\theta$, указанных на рисунке.

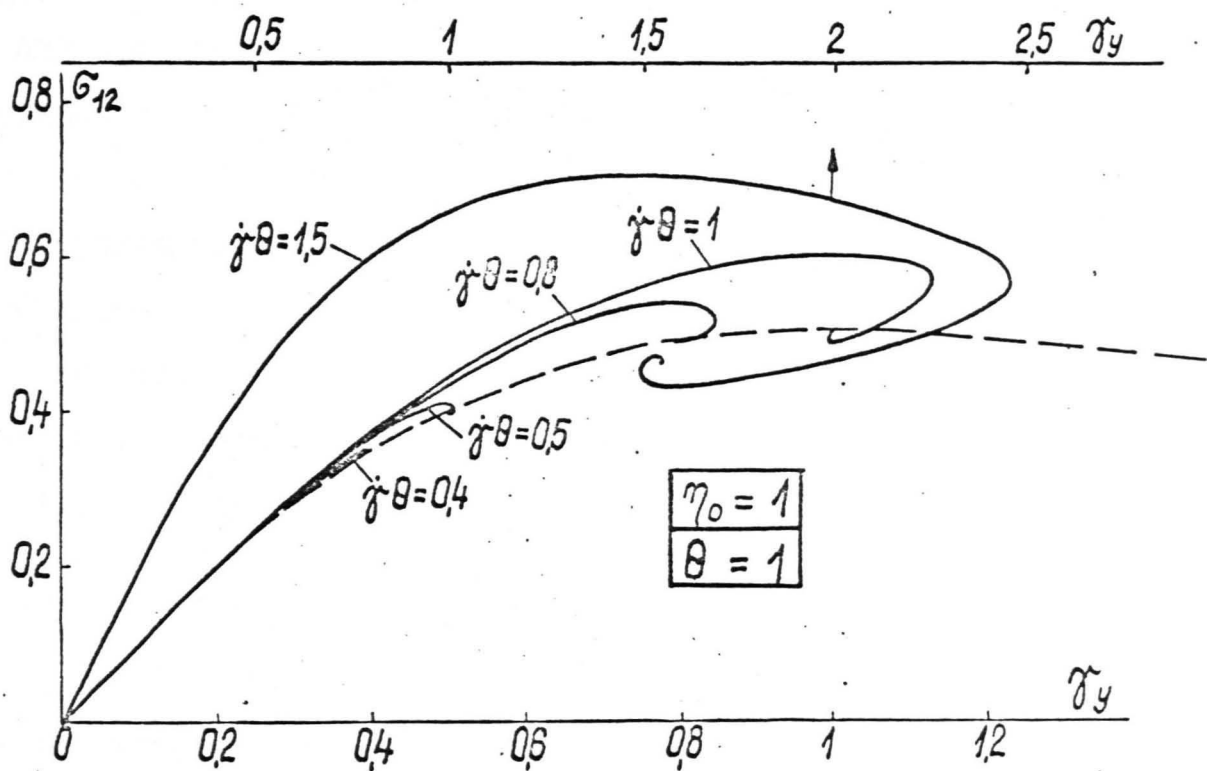


Рис. 7.136. $\sigma_{12}(\gamma_y)$ в предстационарной области при мгновенном задании $\dot{\gamma}\theta$, указанных на рисунке. --- $\sigma_{12}(\gamma_y)$ при $t \rightarrow \infty$.

сдвига в образце изменялась от 0,5 до 10 с⁻¹. Источником света служил гелий - неоновый лазер. Картины V_v и H_v от текущего в зазоре между дисками расплава регистрировались на фотопластинке.

При анализе картин интенсивности распределения рассеяния использовались статистический / 466 / и модельный / 467 / подходы. Статистический подход рассматривает объект рассеяния как флуктуацию плотности и молекулярной ориентации.

Флуктуации описываются соответствующими корреляционными функциями. Корреляционная функция может быть определена / 466 / по распределению интенсивности вертикально рассеянного света картин V_v и H_v , используя обратное преобразование Фурье:

$$g(z) = \frac{C_1}{z} \int_0^{\infty} (I_{V_v} - \frac{4}{3} I_{H_v}) h \sin(hz) dh ; \quad (7.34)$$

и

$$f(z) = \frac{C_2}{z} \int_0^{\infty} I_{H_v} h \sin(hz) dh , \quad (7.35)$$

где $g(z)$ - функция корреляции флуктуации плотности; $f(z)$ - функция корреляции ориентации флуктуаций; $\mu(z)$ - для рассматриваемой системы практически равна 1, $h = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, λ - длина волны рассеиваемого света; θ - вертикальный угол рассеяния, C_1 и C_2 - константы, характеризующие оптические свойства расплава.

Модельный подход основывается на рассеянии света параллелепипедом размерами L_x , L_y , L_z и поляризуемостями α_x , α_y и α_z , помещенным в изотропную среду с поляризуемостью α_0 . Размеры L_y и L_z , если падающий луч света распространяется вдоль оси X , будут:

$$L_y = \lambda / \sin \theta_1 , \quad L_z = \lambda / \sin \theta_2 , \quad (7.36)$$

где θ_1 и θ_2 - вертикальные углы, при которых I_v становится равным нулю для азимутальных углов $\pi/2$ и 0 соответственно.

Зависимость вязкости от скорости сдвига показана на рис.7.15.

Жирной линией на оси абсцисс указан исследованный диапазон скоростей сдвига, при которых определялись корреляционные функции. При всех, использованных для определения светорассеяния j^* , течение приводит к помутнению расплава и резкому увеличению светорассеяния. Помутнение расплава предопределяют вихревые образования, так как эти образования имеют ограниченный объем и перемещаются медленнее, чем угловая скорость вращения, что наблюдалось через увеличительный микроскоп. Картины V_v , а также H_v (менее интенсивно выражено) были ромбического очертания с осями, ориентированными в направлении вращения (рис.7.16).

Статистический подход, примененный к длинной и короткой осям ромбической картины рассеяния, приводит к корреляционным функциям плотности и ориентации, показанным на рис.7.17. Корреляционные функции, рассчитанные по картинам светорассеяния для других скоростей сдвига, не обнаруживают существенных отличий, т.е. резкое падение обоих видов корреляционных функций происходит на тех же расстояниях, независимо от скорости сдвига. Все ориентационные корреляционные функции убывают на больших расстояниях, нежели корреляционные функции плотности. Отсюда следует, что объект рассеяния является флуктуацией плотности, окруженной слоем ориентированного расплава, причем обе флуктуации анизометричны по форме, как это видно на рис.7.18

Модельный подход приводит к заключению, что объект рассеяния имеет продольные размеры, возрастающие с увеличением скорости сдвига от 20 до 34,8 мкм и в перпендикулярном направлении, независимо от скорости сдвига примерно 7,5 мкм. Число макромолекулярных клубков, которые могут быть размещены в центральном ядре, как следует из объема кластера, имеет порядок 10^5 , а во всем кластере 10^6 . Кластеры скорее всего вытянутые образования, ориентирующиеся с учетом вращения радиально, с небольшим отклонением под действием кориолисовых сил. С радиального направления кластер представляется вра-

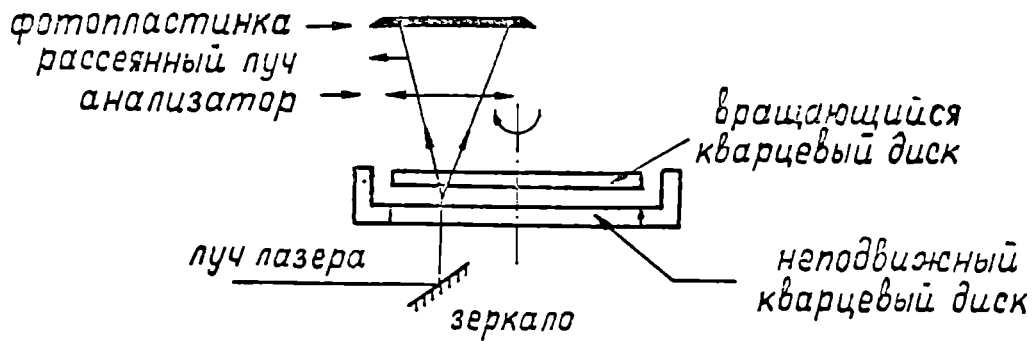


Рис.7.14. Схема установки малоуглового светорассеяния при сдвиговом течении.

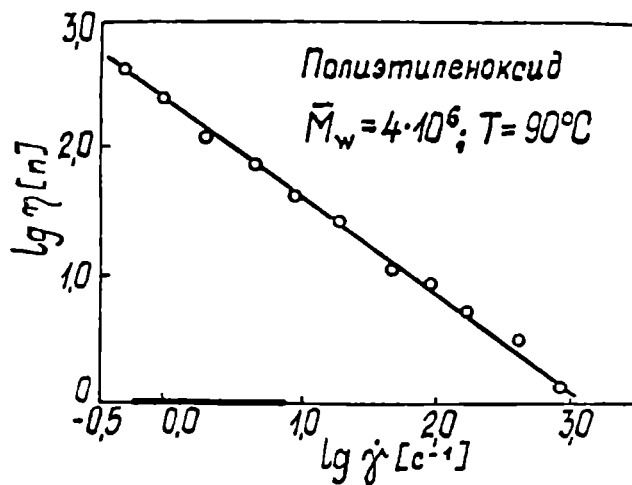


Рис.7.15. Вязкость в зависимости от скорости сдвига. Жирная линия на оси $\dot{\gamma}$ -область, в которой определялось светорассеяние.

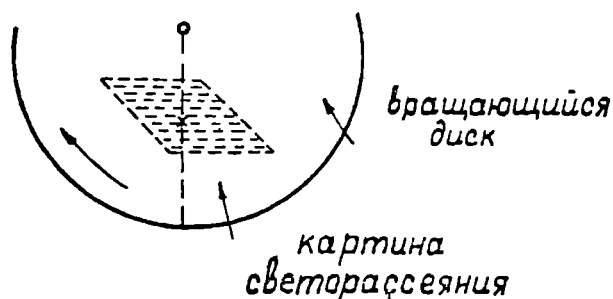


Рис.7.16. Картина светорассеяния.

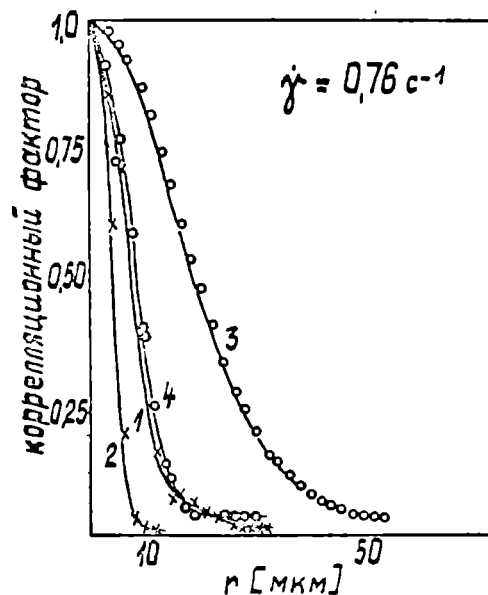


Рис.7.17. Корреляционные функции флуктуации плотности по короткой (2) и длинной (4) осям картины светорассеяния. Корреляционные функции флуктуации ориентации по короткой (1) и длинной (3) осям картины светорассеяния.

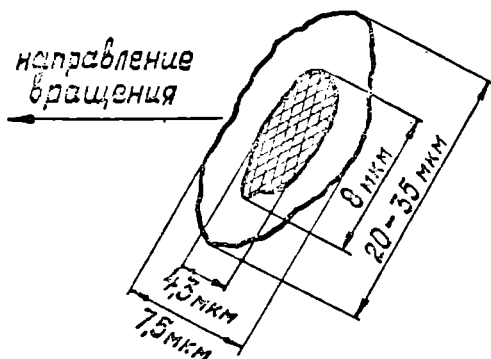


Рис.7.18. Вероятные размеры кластера (вихря) исходя из результатов опыта. Затрихована - флуктуация плотности; незатрихованная область - ориентированные макромолекулы.

щающимся цилиндром. Вращение флуктуации плотности в центральной части кластера является причиной ориентации окружающих его макромолекул. Это отражает корреляционная функция ориентации. Большие размеры кластеров позволяют утверждать, что они являются нарушениями ламинарного потока.

7.5. Выводы по главе.

1. Установлен критерий устойчивости изотермического стационарного установившегося сдвигового течения – положительность второй производной накопленной упругой энергии по скорости сдвига, – подтвержденный результатами ротационной реометрии расплавов ПЭНП и ПЭВП; возникновением вихрей при сдвиговом течении водных растворов полиакриламида и растворов полистирола в декалине.

2. Скорость установившегося сдвигового течения, начиная с которой действительная составляющая реакции на периодическое сдвиговое деформирование малыми амплитудами в направлении течения при низких по отношению к скорости стационарного сдвига частотах отрицательна ($\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \mathcal{R}'(\omega, \dot{\gamma}_0) = 0$), совпадает со скоростью, соответствующей изменению знака второй производной накопленной энергии по скорости сдвига.

3. Сопротивление течению расплавов практически мономолекулярных линейных полимеров описывается коротационной моделью Максвелла, обобщенной на спектр времен релаксации.

4. Установлено удовлетворительное предсказание предложенным критерием предела установившегося течения в однородном сдвиговом течении расплавов мономолекулярных полимеров.

5. В однородном сдвиговом течении для реализации кластерного течения необходима полимолекулярность расплава; при неоднородном простом сдвиговом течении расплав может быть и мономолекулярным, чем

объясняется интервал $j^* < j < j^{**}$, определяющий начало проявления эластической турбулентности и "срыв" при продавливании мономолекулярных полимеров через насадки.

6. Неустойчивость, зарождающаяся в капилляре, может анализироваться, исходя из рассмотрения последовательности состояний установившегося течения. Неустойчивость, зарождающаяся у входа в насадку, целесообразно рассматривать, исходя из предстационарного режима течения.

7. Наполнение снижает критические скорости сдвига и накопленные упругие деформации и увеличивает критические напряжения сдвига.

8. Кластеры - крупные надмолекулярные флуктуации плотности - определены методом малоуглового светорассеяния в текущем в ротационном приборе диск-диск расплаве полиэтиленоксида.

Г л а в а 8.

ЭКСТРУЗИОННАЯ ГОЛОВКА С ВИБРИРУЮЩИМ ДОРНОМ.
КОНСТРУКЦИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ
ИСПЫТАНИЙ.

Вибротиксотропия расплавов наполненных и ненаполненных полимеров в настоящее время используется в процессах переработки. Созданы приставки к экструзионным и литьевым машинам, а также новые типы машин, имеющие технологические преимущества и позволяющие управлять качеством формуемых изделий за счет регулирования анизотропии, снижения технологических напряжений в литьевых изделиях за счет ускорения релаксационных процессов при периодических воздействиях, прилагаемых на стадии выдержки под давлением / 468 /.

Обстоятельный обзор соответствующих исследований, конструкции машин и приставок, методов расчета параметров процесса содержится в / 370 /. По-видимому, первыми публикациями по использованию периодических воздействий в перерабатывающих машинах — экструдерах и литьевых машинах, являются работы / 469—471 /, хотя публикации и патенты по использованию ультразвуковых колебаний отдельных элементов насадок и оформляющих устройств (форм) имелись и ранее.^{х)}

Опыт производства труб из наполненных полиэтиленов на серийном экструдере "ШП-63 Большевик", оснащенном типовой трубной головкой, показал, что производительность экструдера ограничена мощностью привода и дроблением расплава при высоких скоростях переработки, что

х) Ультразвуковые колебания, как показано в / 472 /, воздействуют только на граничные слои, быстро затухают в расплаве с удалением от источника. Механизм технологического эффекта при их использовании специфичен и поэтому далее не рассматривается.

на пути потока расплава основное сопротивление оказывает формирующая головка / 473 /. Отсюда следовало, что для интенсификации процесса целесообразно периодическое воздействие на расплав локализовать в формирующей насадке или непосредственно перед ним.

8.1. Конструкция экструзионной трубной головки.

За основу принята угловая трубная головка с регулированием неравномерности профиля скоростей потока путем изменения взаимного положения двух эксцентричных вкладышей, направляющих поток расплава / 474 /.

Периодический сдвиг в расплаве создается цилиндрическим дорном, приводимым в колебательное движение генератором механических колебаний (вибратором). Диаметр дорна 20 мм, ширина зазора между дорном и стенкой головки (матрицей) равна 1,5 мм, длина участка периодического деформирования расплава 50 мм. Частоту колебаний можно регулировать в пределах от 10 до 50 гц, амплитуду смещения дорна - от 0,1 до 2,0 мм. Дорн сопрягается с вибратором через муфту . Головка оснащена тремя участками обогрева. Контроль и регулирование температуры по зонам головки и экструдера производится автоматическими термометрами и регулирующими приборами логометрического типа.

Привод вибратора - от двигателя постоянного тока, связанного клиноременной передачей с эксцентричным валом. На валу, в свою очередь, имеется эксцентричная втулка, соединенная с муфтой на дорне головки. Амплитуда смещения дорна в указанных выше пределах задается взаимным положением вала и втулки. Таким образом, дорн связан с вибратором кинематической связью. Частоту колебаний дорна можно изменять плавно, меняя обороты двигателя. Амплитуда смещения дорна задается дискретно.

Опытной головкой был оснащен промышленный экструдер Э-45 (диа-

метр шнека $D = 45$ мм, отношение длины к диаметру $L/D = 15$). Скорость вращения шнека можно было изменять от 15 до 50 об/мин. Для силовой компенсации вибрационных нагрузок на цилиндр и станину экструдера рама вибратора жестко соединена с головкой.

Внешний вид вибратора показан на рис.8.1, экструзионной установки – на рис.8.2, продольный разрез головки – на рис.8.3.

8.2. Учет влияния периодического деформирования расплава на производительность установки.

Для расчета изменения производительности головки в результате наложения на поток экструдированного расплава периодического деформирования "большими амплитудами" посредством активного (вибрируемого) участка дорна используются характеристики червяка и головки / 475 /, схематически приведенные на рис.8.4.

Агрегат при расходе F_0 развивает давление P_0 . Наложение периодического сдвигового деформирования на расплав при его продавливании через головку изменяет характеристики головки так, что давление снижается от P_0 до P_B , а производительность повышается от F_0 до F_B . Если давление поддерживать неизменным и равным P_0 , то производительность повысится до F_1 . Если же расход поддерживать постоянным, то в результате вибрирования дорна давление понизится с P_0 до P_A . При открытом затворе (снятой головке) производительность агрегата равна F_{max}

Измеряемыми в процессе опыта величинами являются F_0 , F_B и F_{max} , а подлежат определению

а) коэффициент снижения давления

$$K_p = P_B / P_0, \quad (8.1)$$

б) коэффициент увеличения массовой производительности головки при

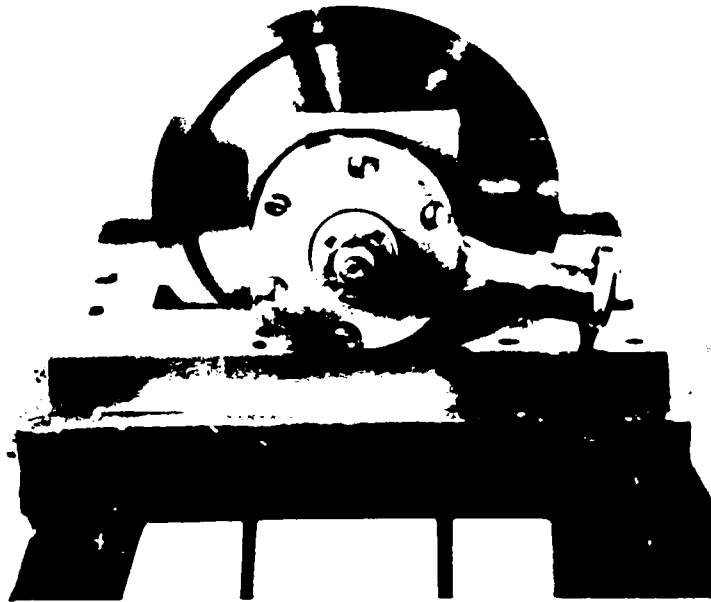


Рис.8.1. Вибратор.

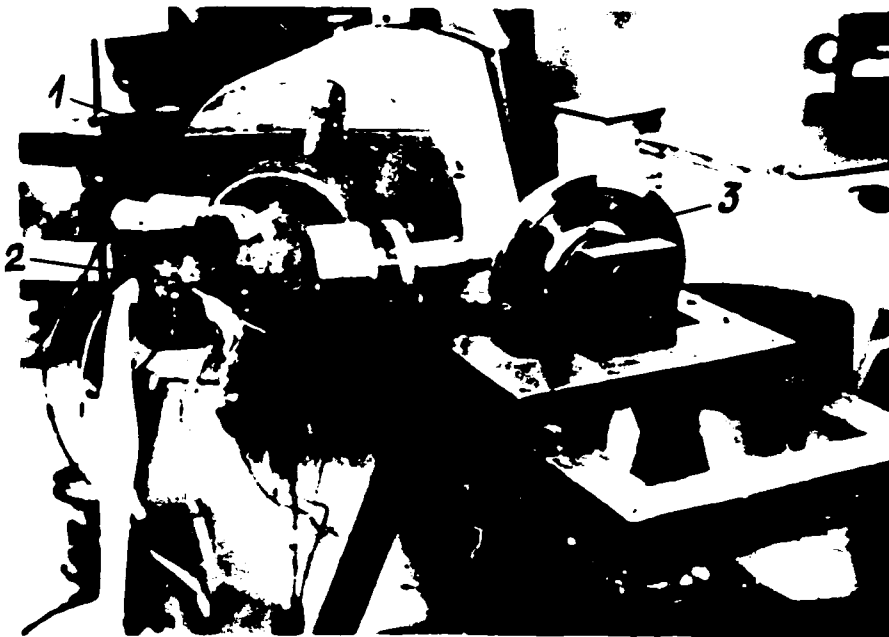


Рис.8.2. Экструдер с трубной головкой.
1 - экструдер; 2 - трубная головка;
3 - вибратор.

постоянном давлении

$$C_B = F_x / F_D, \quad (8.2)$$

в) коэффициент уменьшения давления при постоянном расходе

$$C_p = P_x / P_0. \quad (8.3)$$

Обозначив отношения $F_B / F_0 = K_B$; $F_{max} / F_0 = A$, в предположении линейной характеристики головки, можно, исходя из построения на рис.8.4, записать:

$$P_B = P_0 (F_{max} - F_B) / (F_{max} - F_0), \quad (8.4)$$

$$K_p = P_B / P_0 = (A - K_B) / (A - 1).$$

В случае использования другого экструдера, оснащенного другой головкой, имеющей характеристику A_1 , можно пересчитать результаты опыта для другого агрегата:

$$K_{B1} = C A_1 / (A_1 + C - 1), \quad (8.5)$$

где K_{B1} - относительное увеличение массовой производительности второго агрегата при наложении на стационарный поток периодического сдвига в головке с прежним соотношением участков периодического деформирования расплава и участков, в которых такое деформирование отсутствует (в случае поддержания давления постоянным относительное увеличение производительности экструдера $K_{B1} = C_B$).

Если обозначить сопротивление цилиндра (при отсутствии головки) Z_4 , сопротивление головки Z_2 , сопротивление экструдера $Z_3 = Z_4 + Z_1$,

$$\text{то } F_{max} = P / Z_4 ; F_3 = P / (Z_4 + Z_2) ; F_2 = P / Z_2,$$

$$\text{Тогда можно записать: } F_2 = F_{max} \cdot F_3 / (F_{max} - F_3) ; F_3 = F_{max} F_2 / (F_{max} + F_2).$$

Производилась интегральная оценка фактора разбухания по изменению произведения толщины стенки на средний диаметр трубы (по сопоставлению с экструзией без наложения периодического сдвига)

$$K_{dh} = h' d' / h d, \quad (8.6)$$

где d' и h' - средний диаметр трубы и толщина ее стенки в совме-

щенном режиме деформирования; d и h - то же при отсутствии периодического деформирования.

Интегральный фактор разбухания можно определить, зная коэффициенты увеличения линейной K_L и массовой K_B производительности экструдера:

$$K_{dh} = K_B / K_L ; \quad K_L = \ell' / \ell , \quad (8.7)$$

где ℓ' - длина экструдруемой в единицу времени трубы при совместном стационарном и периодическом деформировании; ℓ - то же при стационарном деформировании.

8.3. Исследуемые материалы и режимы переработки.

Объектами исследования были композиции полиэтилена низкой плотности, наполненные: а) метасиликатом кальция - 20% по объему и б) сажей ПМ-70 в количестве 30% по объему. Средневязкостная молекулярная масса ПЭНП - $2,5 \cdot 10^4$; ПТР = 6,2 г/10 мин; начальная вязкость при 130°C, $\eta_s \approx 4 \cdot 10^5$ пуаз. Наполнение повысило начальную вязкость примерно в 100 раз. Экструдировались также трубы из ненаполненного ПЭНП с ПТР = 0,3 г/10 мин. Влияние периодического сдвига на производительность экструдера и разбухание экструдата определялось при одной скорости вращения шнека - 15 об/мин. На этой скорости (при отсутствии колебаний дорна) выбирались оптимальные с точки зрения качества изделия температурные режимы экструзии по зонами экструдера и головки и определялась производительность экструдера с открытым затвором (таблица 8.1). Влияние скорости вращения шнека на производительность экструдера при постоянных параметрах колебательного сдвига расплава в головке определялось в отдельном опыте.

Таблица 8.1

Температурные режимы экструзии

Композиция	Температура в цилиндре, °С		Температура головки, °С	F_3 г/мин	F_{max} г/мин	А
	Транспорт. зона	Дозир. зона				
I	90-110	130	115	54	75,6	1,40
II	а	90-110	130	54	75,6	1,40
	б	90-110	150	56	76,6	1,37
III	90-110	150	150	37	52,5	1,42

Примечание. I ПНП ПТР = 6,2 г/10 мин + $CaSiO_3$ (20% по объему)
 II ПНП ПТР = 6,2 г/10 мин + ПМ-70 (30% по объему)
 III ПНП ПТР = 0,3 г/10 мин.

8.4. Результаты опытов и их обсуждение.

8.4.1. Постоянная скорость вращения шнека.

Исходные результаты опытов – увеличение массовой и линейной производительности экструдера в зависимости от режима периодического деформирования. На рис.8.5 приведена массовая производительность экструзии композиции I в зависимости от частоты колебаний дорна f и амплитуды деформирования расплава ξ . Как видно, K_B возрастает с увеличением частоты для каждой отдельно взятой амплитуды. Рассчитанная по (8.2) массовая производительность головки в зависимости от значения ξ представлена на рис.8.6. Во всем исследованном диапазоне амплитуд и частот деформирования композиции I наблюдается увеличение производительности головки от периодического деформирования, что объясняется малым значением ξ_A композиций с метасиликатом кальция (менее 1%).

Об изменениях коэффициента разбухания экструдата K_{dn} в зави-

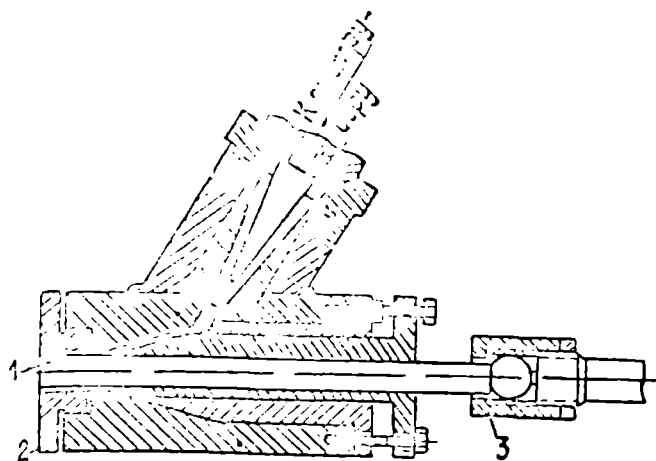


Рис.8.3. Угловая трубная головка с вибрируемым дорном.
1 - дорн; 2 - матрица; 3 - муфта соединения дорна с вибратором.

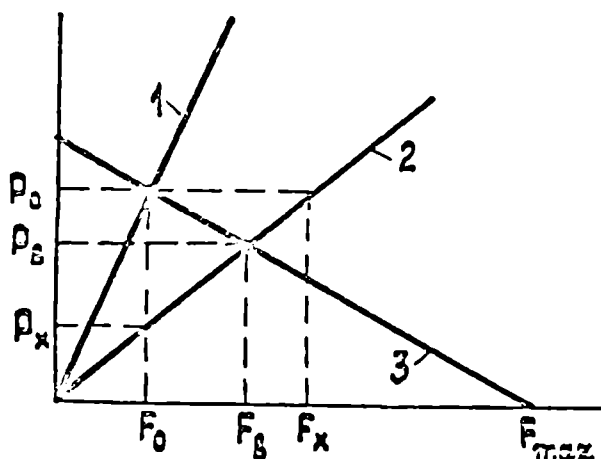


Рис.8.4. Характеристики червяка и головки (схема).
1 - характеристика головки при отсутствии вибрации дорна;
2 - то же при вибрации дорна;
3 - характеристика червяка.

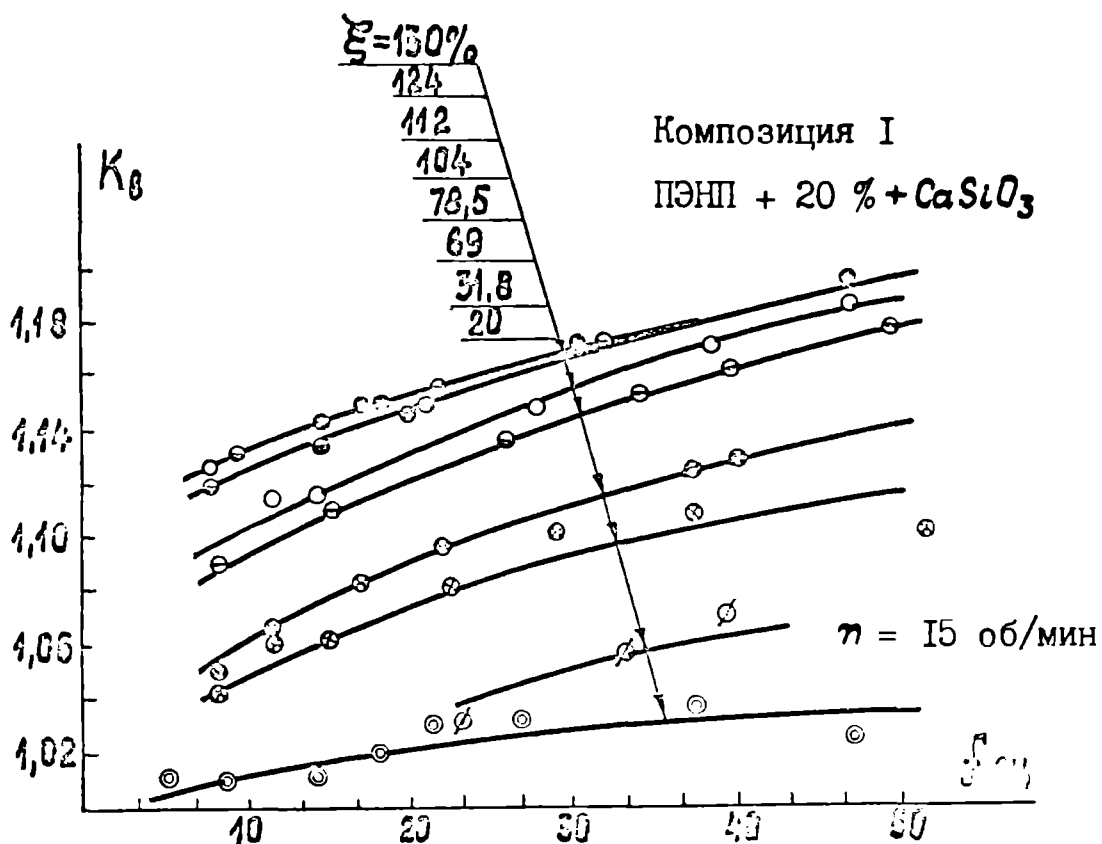


Рис.8.5. Увеличение массовой производительности экструдера K_b при $\eta = 15 \text{ об/мин} = \text{const}$ в зависимости от параметров периодического сдвига.

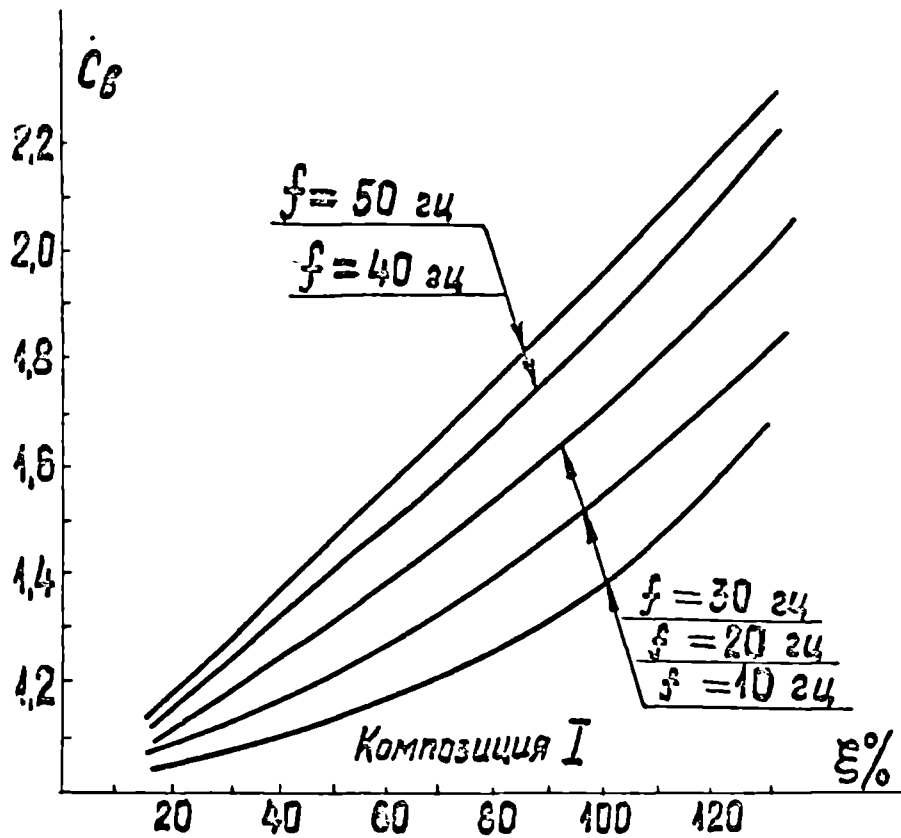


Рис.8.6. Коэффициент увеличения массовой производительности головки C_B в зависимости от амплитуды деформации ξ при частотах, указанных на рисунке.

симости от амплитуды скорости деформации $\dot{\xi} = 2\pi f \xi$, налагаемой на стационарный поток, можно судить по рис.8.7а и 8.7б, где приведены результаты, ошибки которых достоверностью 0,95 не превосходят $\pm 10\%$ от среднего значения K_{dh} . С ростом амплитуды скорости деформаций уменьшение K_{dh} замедляется и геометрические размеры сечения экструдата приближаются к размерам формирующей щели. Было установлено, что колебательный сдвиг практически устраняет отклонения в толщине стенки и овальность трубчатого сечения из-за углового расположения головки по отношению к оси экструдера, что объясняется превращением материала при больших $\dot{\xi}$ в неупругую жидкость с относительно низкой вязкостью.

Температурная зависимость массовой производительности головки при наложении периодического сдвига исследовалась на композиции II, для которой изменение температурного режима экструзии мало влияет на качество экструданта. Увеличение массовой производительности в зависимости от частоты для ряда дискретных значений ξ показано на рис.8.8. Амплитудные зависимости для частот деформирования 10 и 20 гц приведены на рис.8.9. Из графиков 8.8 следует, что повышение температуры расплава в головке снижает эффективность периодического деформирования, особенно в области малых амплитуд и частот. С ростом ξ и f коэффициент C_v приближается к своему асимптотическому значению, обусловленному максимальным снижением вязкости расплава, и влияние температуры уменьшается.

Введение сажи предопределяет повышенную способность расплава к обратимой деформации в сравнении с расплавом, содержащим метасиликат кальция. Именно поэтому периодическое деформирование композиции III с амплитудой деформации $\xi < 20\%$ не влияет на производительность головки (рис.8.9).

Частотные зависимости относительной массовой производительности трубной головки экструдера при различных амплитудах деформирования расплава ненаполненного ПЭНП (материал II в табл.8.I) показаны

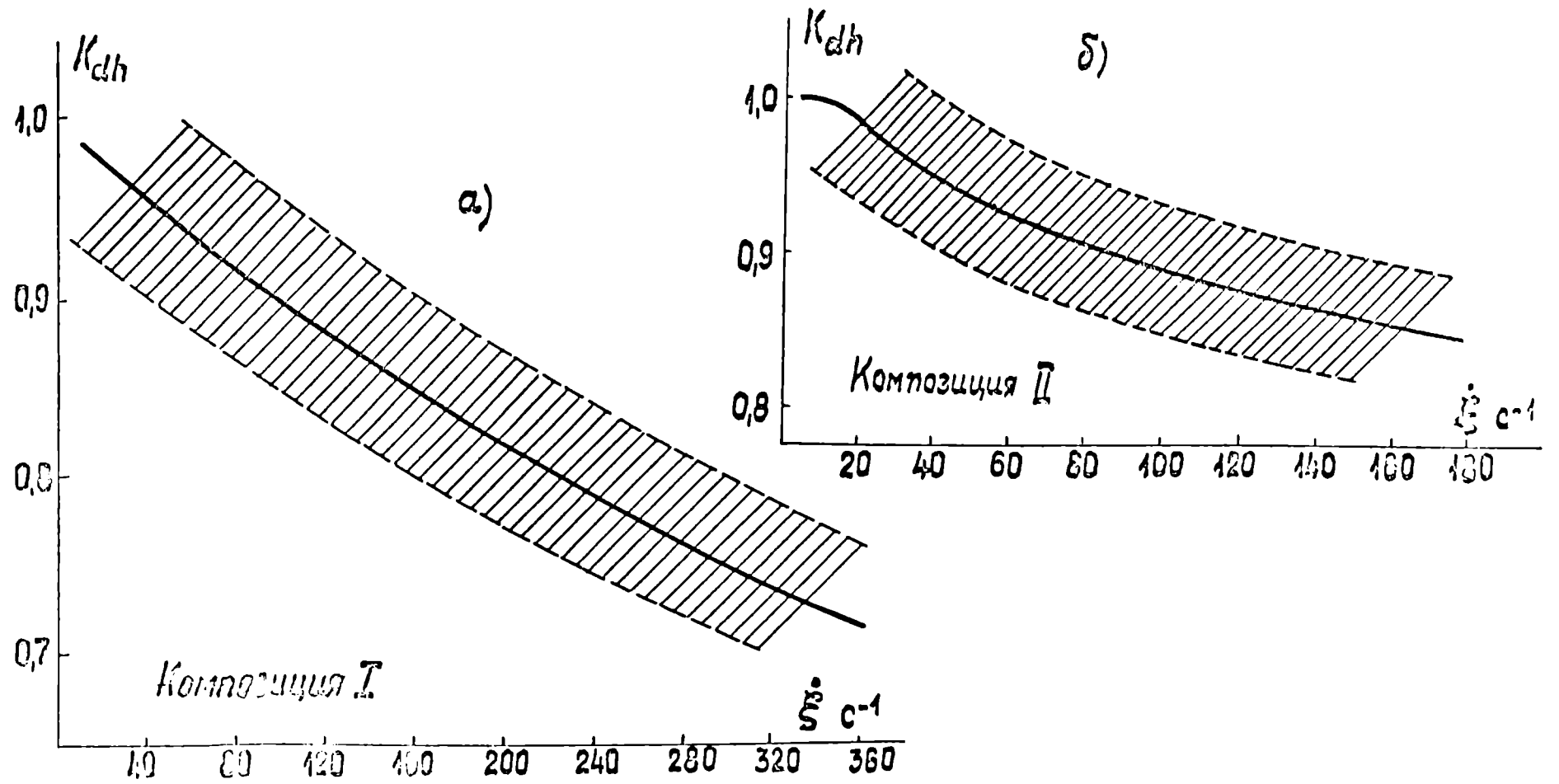


Рис.8.7. Коэффициент разбухания K_{dA} в зависимости от амплитуды скорости деформации $\dot{\epsilon}$.

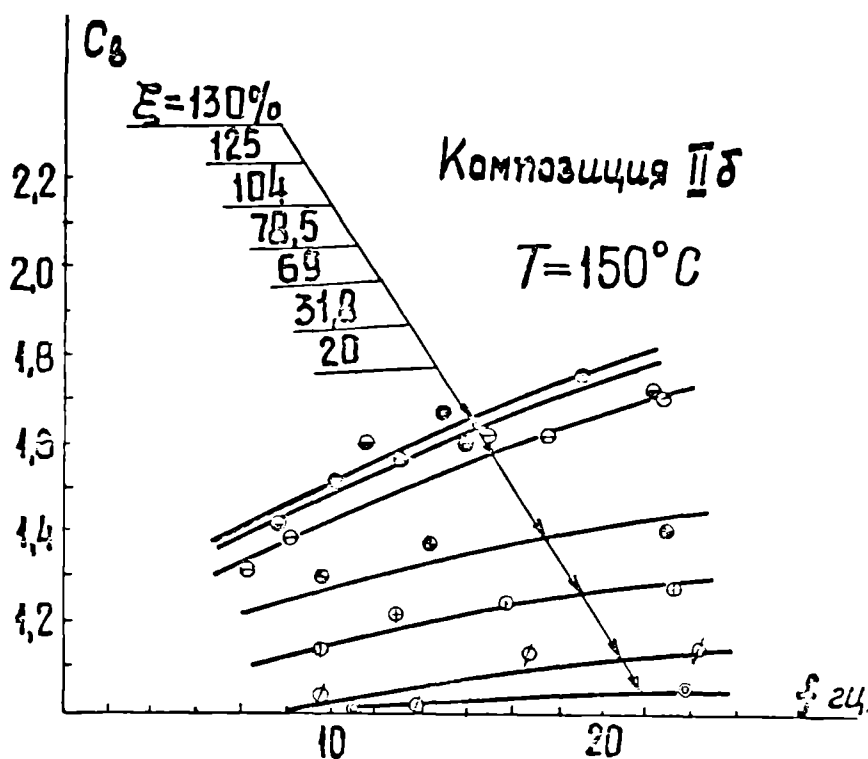
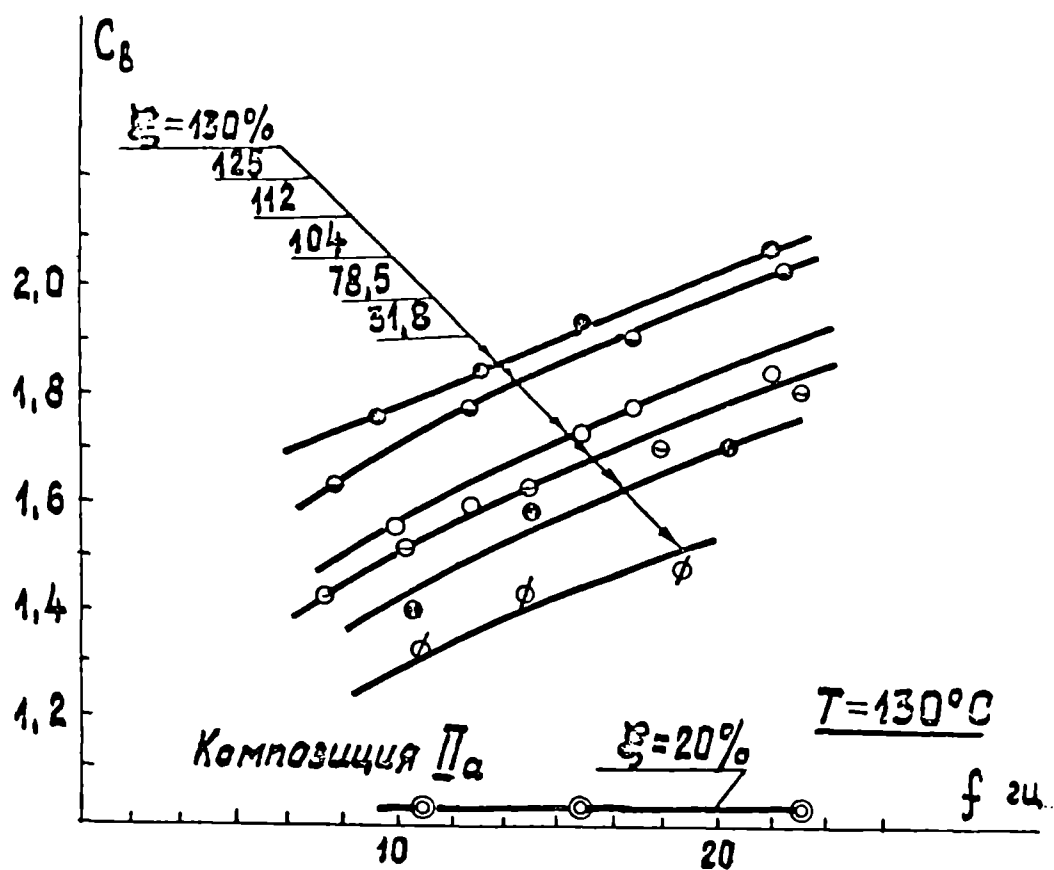


Рис.8.8. Коэффициент массовой производительности головки в зависимости от частоты при амплитудах деформации ξ , указанных на рисунке.

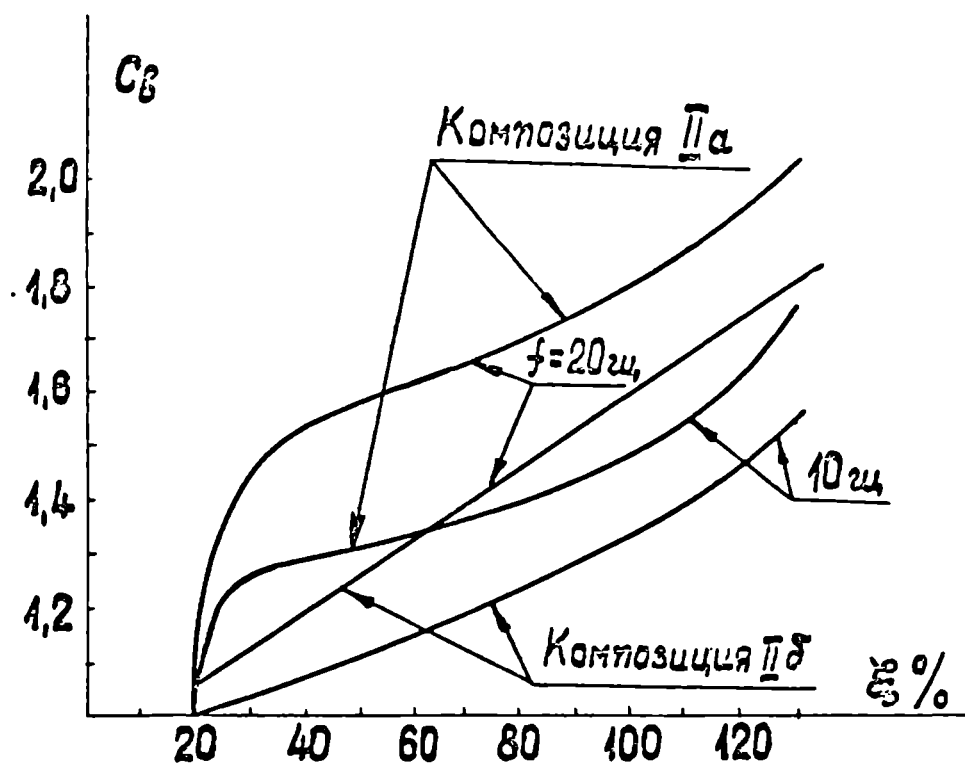


Рис.8.9. Амплитудные зависимости коэффициента массовой производительности головки.

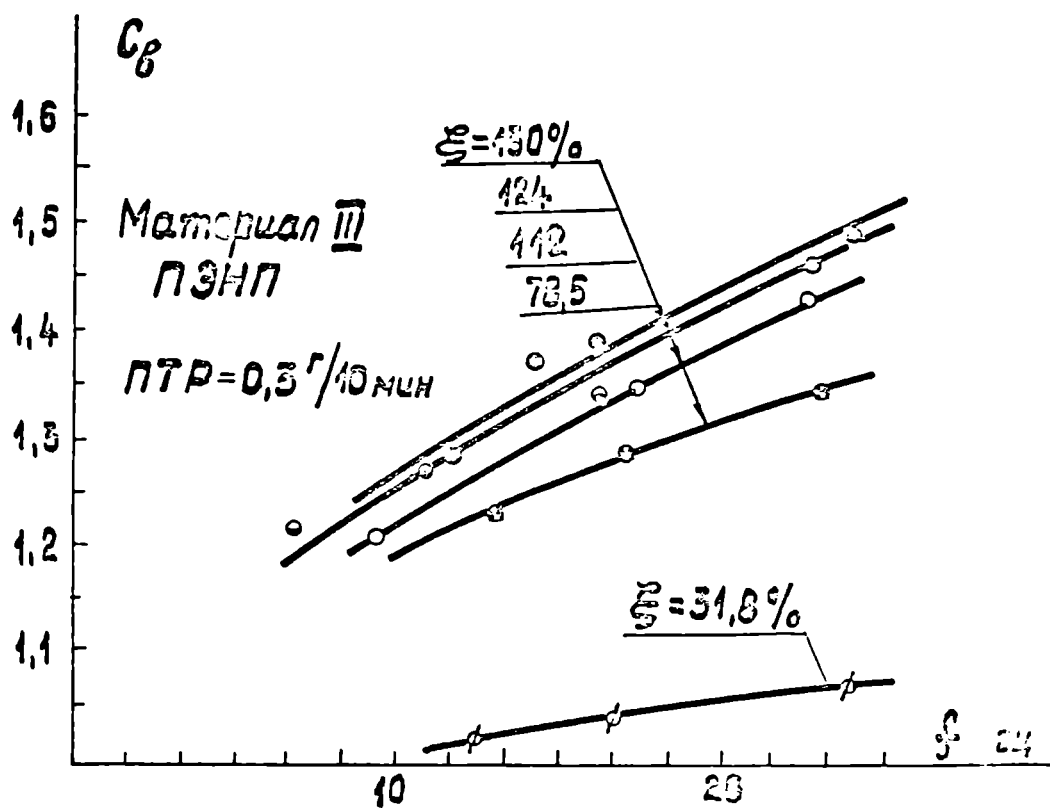


Рис.8.10. Частотная зависимость коэффициента массовой производительности головки при амплитудах деформации, указанных на рисунке.

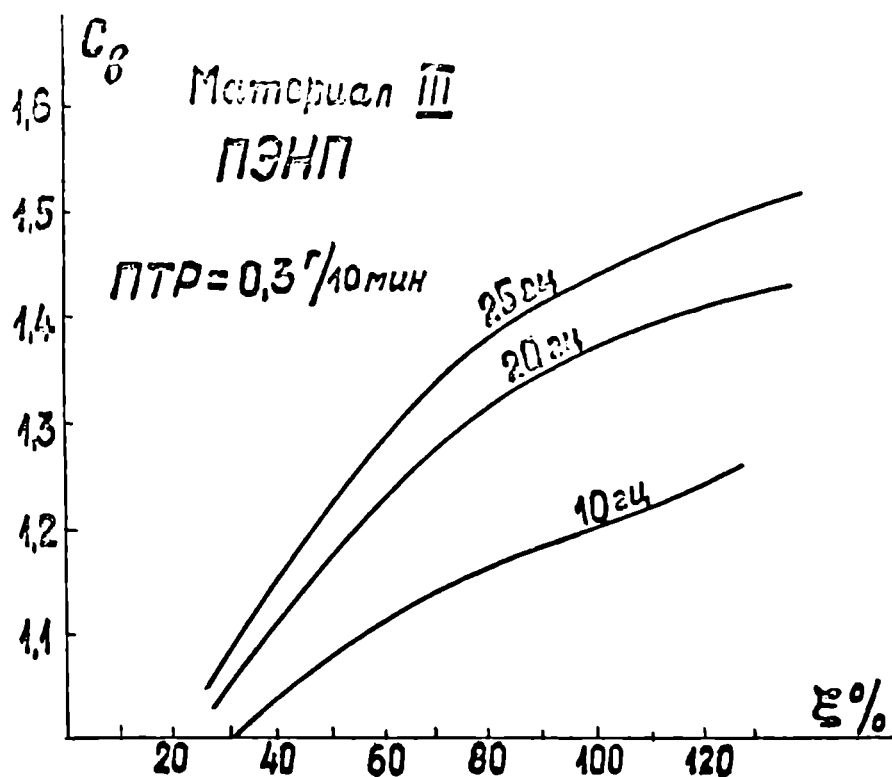


Рис.8.11. Амплитудные зависимости коэффициента массовой производительности головки.

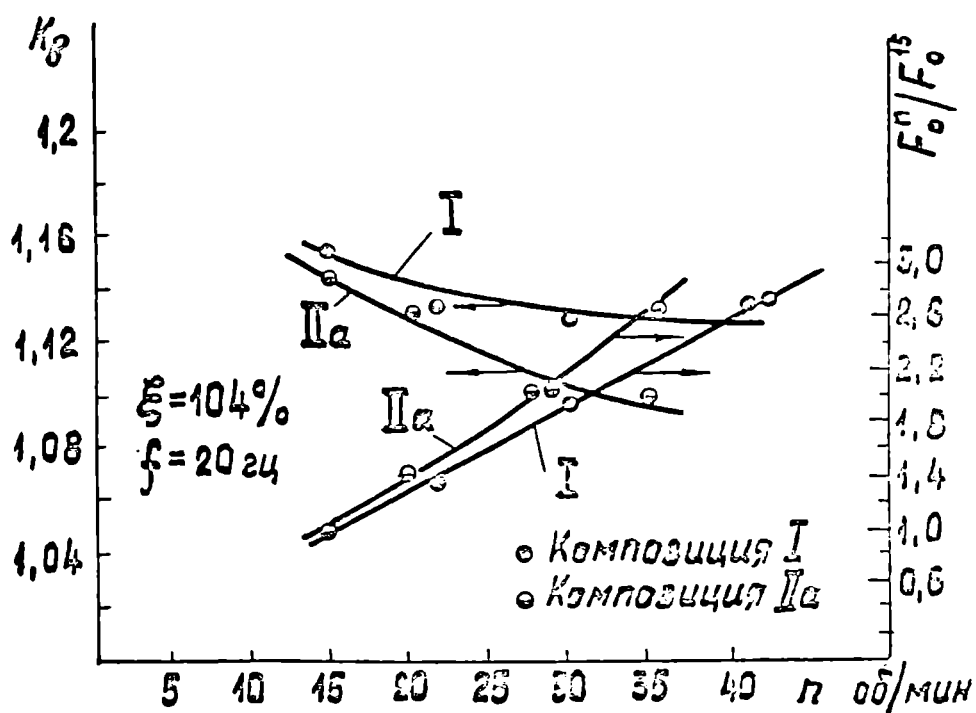


Рис.8.12. Влияние скорости экструзии на коэффициент массовой производительности экструдата при параметрах периодического сдвига, указанных на рисунке.

на рис.8.10. Эффект повышения производительности по сравнению с наполненными материалами несколько ниже. Из зависимостей $C_b(\xi)$ (рис.8.11) следует, что с уменьшением частоты увеличивается область амплитуд, в которой периодическое деформирование неэффективно. Эта область линейности периодического деформирования для расплава полиэтилена (материал III) составляет по амплитуде от 20 до 30%, что выше значений, наблюдаемых для композиций II (рис.8.9 и кривая I на рис.8.6).

8.4.2. Влияние скорости вращения шнека.

Скорость стационарного течения определялась скоростью вращения шнека. Из рис.8.12 следует, что увеличение скорости вращения шнека снижает эффективность периодического сдвига, особенно для композиции, содержащей сажу (композиция IIa).

Из рассмотрения зависимостей отношения производительности экструдера при скорости вращения шнека n к производительности экструдера при скорости вращения шнека 15 об/мин $- F_0^n / F_0^{15}$ от числа оборотов шнека n следует, что для композиции I (с метасиликатом кальция) $F_0^n / F_0^{15} = f(n)$ линейна в пределах исследованных значений n , а для композиции IIa эта зависимость отклоняется от линейной в сторону относительного увеличения производительности. Это свидетельствует о большом снижении вязкости композиции IIa в зоне дозирования шнека, причем, очевидно, вязкость IIa не успевает существенно восстановиться за время прохождения расплава от конца шнека до зоны периодического сдвига.

8.5. Выводы по главе.

I. Экспериментально показано, что эффект снижения вязкости и упругости расплавов полимеров при наложении на стационарное тече-

ние конечных периодических деформаций может быть использован для увеличения производительности экструзионного агрегата, облегчения условий калибровки и вытяжки изделий.

2. Трубные экструзионные головки с вибрирующим дорном целесообразно применять при экструзии высоковязких расплавов, когда повышение температуры либо мало снижает вязкость, либо ограничено из-за термодеструкции или структурирования. К таким материалам относятся литьевые и экструзионные термореактивные материалы, жесткие поливинилхлориды, высоконаполненные активным наполнителем расплавы.

3. Наложение периодического деформирования конечных амплитуд на стационарное течение позволяет изменять высокоэластичность расплава и, следовательно, управлять анизотропией материала в изделиях.

Г л а в а 9.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ СДВИГ ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

Изучение релаксационных процессов в отверждающихся полимерных системах необходимо как для понимания кинетических особенностей при переходе из текучего, растворимого состояния в твердое, нерастворимое, так и для технологических целей (см.п.1.6).

Изменение релаксационных свойств в процессе отверждения оценивалось по изменению частотной зависимости составляющих комплексного модуля сдвига.

Амплитудно-частотная спектрометрия использовалась для выявления возможности воздействовать на процесс отверждения и регулирования живучести композиции. Подобные исследования относятся к экспериментальной кинетореологии / 476 /.

Судя по / 477 / и обзору / 478 /, охватывающему 132 источника, приводимые в п.9.3 результаты были первыми в указанном направлении. Они примыкают к результатам по твердофазной полимеризации под влиянием сжатия со сдвигом без существенного повышения температуры, где эффект достигался, если давление на таблетку-образец (в наковальнях Бриджмена) предотвращало скольжение по границе образца и материал подвергался простому сдвигу. В твердых образцах решающей была величина деформации сдвига (ее амплитуда), а влияние скорости деформации было слабым. Предполагалось, что сдвиг вызывает "столкновение активных центров, возникающих из-за разрыва связей или иным путем с молекулами мономера" / 479-481 /.

9.1. Эпоксидные композиции.

9.1.1. Составы композиций и методика проведения опыта.

Исследовалась широко распространенная композиция холодного отверждения - эпоксидная смола ЭД-6: полиэтиленполиамин (ПЭПА):

дибутилфталат (ДБФ) = 10:1:1. Кроме того, исследовалась композиция горячего отверждения ЭД-6: ДБФ:метилтетрагидрофталеый ангидрид (МТГФА) = 100:10:69 при температуре 140°C. Таким образом, опыты с системой ЭС - ДБФ - ПЭПА проводились ниже, а с системой ЭС - ДБФ - МТГФА - выше температуры стеклования отвержденной композиции. Обе композиции отверждаются по механизму поликонденсации / 482 /. Функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ определялись на реогониометре R-18 / 483 / и реометре, изготовленном на базе ротационного вискозиметра ВР-2 (см.приложение 7), конструкция которого позволяет легко извлечь и очистить рабочий узел прибора, что снимает ограничения на допустимую длительность отверждения образца в приборе, налагаемые, например, реогониометром R-18. Возможность практически мгновенно изменять амплитуду является вторым преимуществом этого прибора.

Измерения проводились на частотах от 0,0316 до 70 гц.

9.2. Линейная вязкоупругость / 484 /.

9.2.1. Композиция ЭС-ДБФ-ПЭПА.

Температура опыта $27,5^{0\pm 0,5}C$. Нижняя частота ограничивалась условием чтобы за период деформирования изменение абсолютного значения комплексного модуля сдвига $|G^*|$ не превышало 3%.

Частотные зависимости составляющих комплексного модуля сдвига и тангенса угла потерь при различной длительности отверждения t показаны на рис.9.1.

Спектр времен релаксации сетки с тетрафункциональными шивками, следуя / 485,486 /, выражается:

$$H(\theta) = (\nu RT/2)(\theta_1/\theta)^{1/2} \quad \text{при } \theta \leq 2,4 \theta_1, \quad (9.1)$$

$$H(\theta) = 1,56(\nu RT/2)(\theta_1/\theta) \quad \text{при } \theta > 2,4 \theta_1, \quad (9.2)$$

где ν - плотность эффективных цепей сетки (число молей в единице

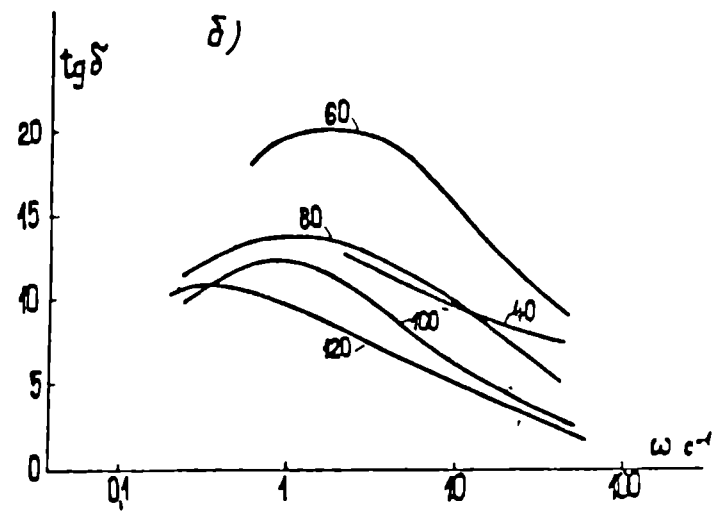
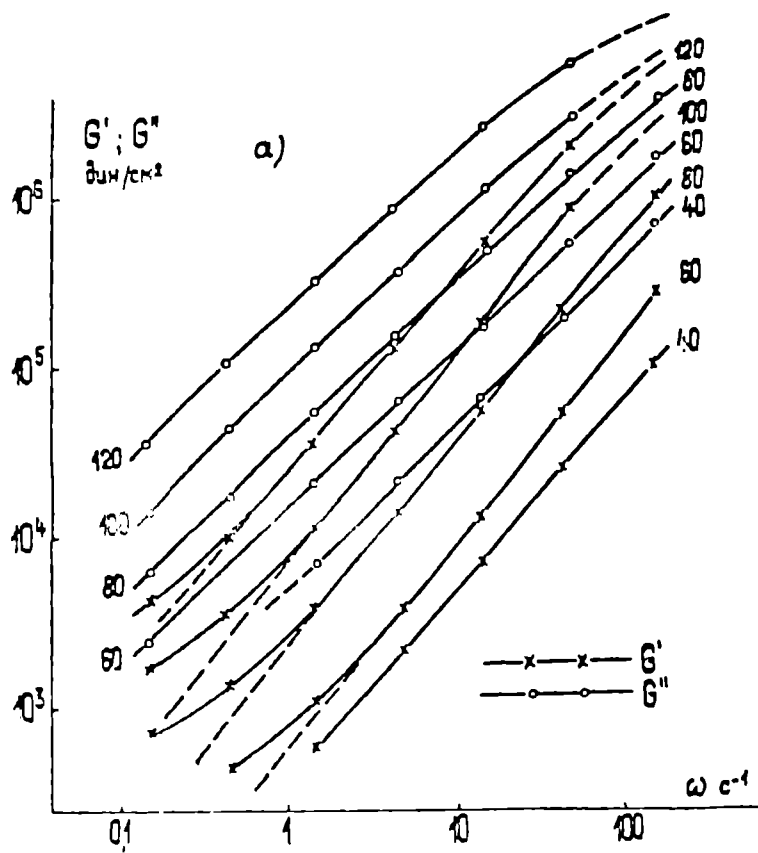


Рис.9.1. а) Частотные зависимости составляющих комплексного модуля сдвига; б) тангенса угла потерь. Цифры у кривых - длительность отверждения в минутах.

объема сетчатого полимера); θ_1 - наибольшее время релаксации цепи между сшивками; R - газовая постоянная; T - температура, °К. Движения единичной цепи характеризует (9.1), уравнение (9.2) - больших участков, содержащих ряд сшивок. В реальной системе сетка дефектна, имеются свободные концы макромолекул, что должно изменить $d \ln H / d \ln \theta$. Поэтому на ЭЦВМ были рассчитаны $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, соответствующие спектрам времен релаксации с наклонами $(\lg H / \lg \theta) = -1/2$, а также - 0,6 и -0,7 для коротковременной области и - 1,0, а также - 1,1, - 1,2 и -1,3 для длинновременной области. Совмещением полученных экспериментальных результатов (точки на рис.9.1) с расчетными зависимостями (линии на рис.9.1) подбирались спектры времен релаксации при длительностях отверждения $t = 40, 60, 80$ и 120 минут и определялись точки пересечения длинновременной и коротковременной областей спектра (рис.9.2). При $t = 60, 80$ и 100 значение $(\lg H / \lg \theta) = -1,3$ в области больших времен релаксации; -0,7 и -0,6 - для $t = 80$ и 100 мин соответственно в области малых. На 120 минуте отверждения $(\lg H / \lg \theta) = -0,5$ в области малых θ и -1,2 - в области больших θ . Отклонения $\lg H / \lg \theta$ от рассчитанных по / 486 / значений (-1,0) в длинновременной области спектра следует объяснять дефектностью сетки, наличием свободных концов, которые, по / 487 /, увеличивают абсолютные значения $d \lg H / d \lg \theta$. Изменение плотности эффективных цепей ν и эффективной молекулярной массы между узлами сетки M_c в области критического ветвления (гелеобразования) рассчитывалось по (9.1) исходя из допущения, что изменению $\lg H / \lg \theta$ соответствует $\theta = 2,40 \theta_1$. Результаты расчета ν отображает рис.9.3, а M_c и θ_1 - таблица 9.1.

Эффективное значение M_c можно определить и из предположения, что θ_1 близко раузовскому наибольшему времени релаксации свободной цепи / 486 / и, следовательно:

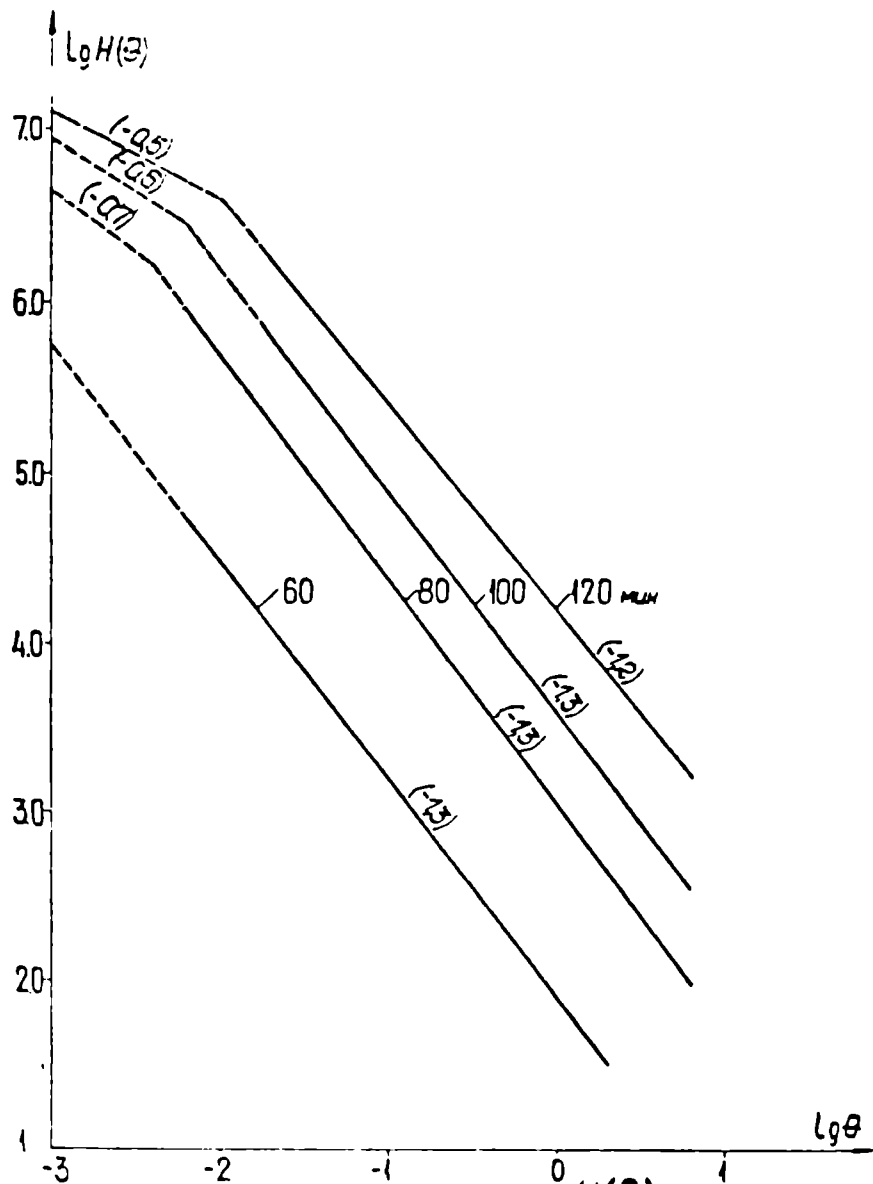


Рис.9.2. Спектры времен релаксации $H(\theta)$ при длительностях отверждения, указанных на рисунке. В скобках - углы наклона $\lg H / \lg \theta$.

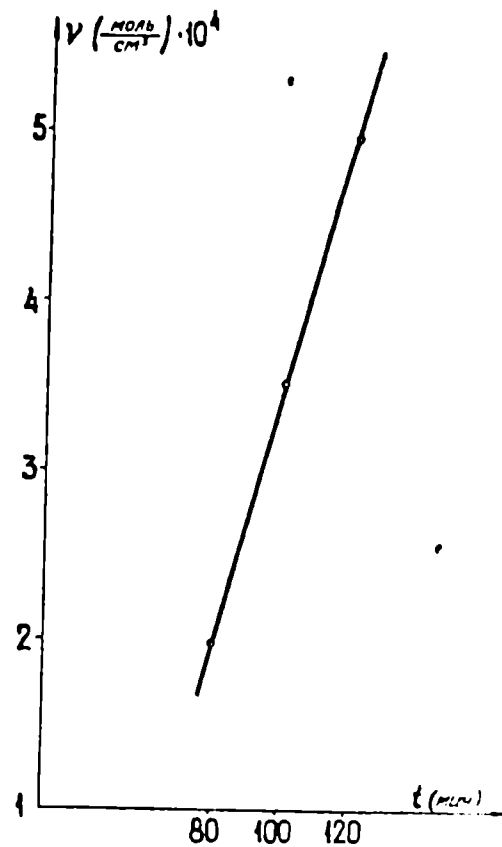


Рис.9.3. Плотность эффективных цепей в зависимости от длительности отверждения.

$$\theta_1 \approx \theta_p = M_e \eta / \pi^2 \rho R T \quad (9.3)$$

M_c , определенная из (9.3), при экстраполяции $\eta'(\omega)$ к $\omega \rightarrow 0$ также приводится в таблице 9.1 (столбец б).

Таблица 9.1

Изменение эффективной молекулярной массы между сшивками в процессе отверждения (в области критического ветвления)

Длительность отверждения, мин	Наибольшее время релаксации θ_1, c	$T, ^\circ C$	M_c		Конверсия эпоксидных групп (общая)
			а	б	
80	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$27,5 \pm 0,5$	$5,90 \cdot 10^3$	$2,10 \cdot 10^3$	19,5
100	$2,64 \cdot 10^{-3}$		$3,30 \cdot 10^3$	$1,41 \cdot 10^3$	22,5
120	$4,17 \cdot 10^{-3}$		$2,84 \cdot 10^3$	$0,75 \cdot 10^3$	25,0

Примечание. Конверсия эпоксидных групп рассчитывалась по данным ИК спектроскопии (см. / 488 /).

Изменение в процессе отверждения конверсии эпоксидных групп, количества нерастворимого продукта (определялось экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета в течение 10 ч), $G' |_{\omega=0,157}$ и $G_e(t)$ показано на рис.9.4. G_e оценено по разности экспериментально определенных и расчетных значений $G'(\omega)$ в области малых частот.

Из экстраполяции G_e в область малых длительностей отверждения можно полагать возникновение на 40-х минутах отверждения сплошной сетки, характеризующей заключительный этап гелеобразования. Это подтверждает также изменение частотной зависимости $\text{tg } \delta$ во времени (рис.9.1б): при $t \leq 40$ мин функция $\text{tg } \delta(\omega)$ — убывающая; при $t > 40$ мин — в измеренном интервале частот возникает $\text{max tg } \delta$. Гипотетически изменения вязкоупругих функций, например $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, в процессе отверждения отражает рис.9.5. При

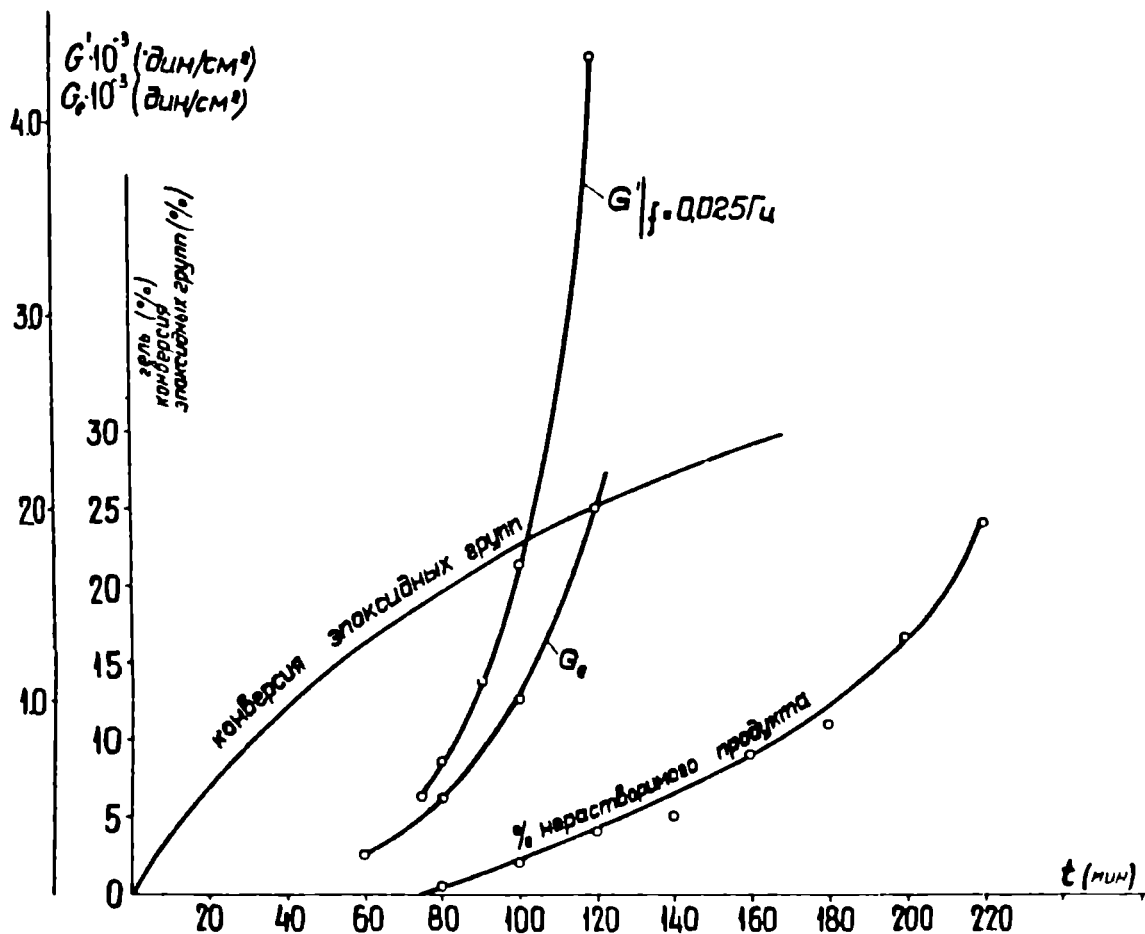


Рис.9.4. Модуль сдвига G' при частоте деформирования 0,025гц, псевдоравновесный модуль сдвига G'' доля нерастворимого продукта и конверсия эпоксидных групп в зависимости от длительности отверждения. $T = 27,5^{\circ}\text{C}$.

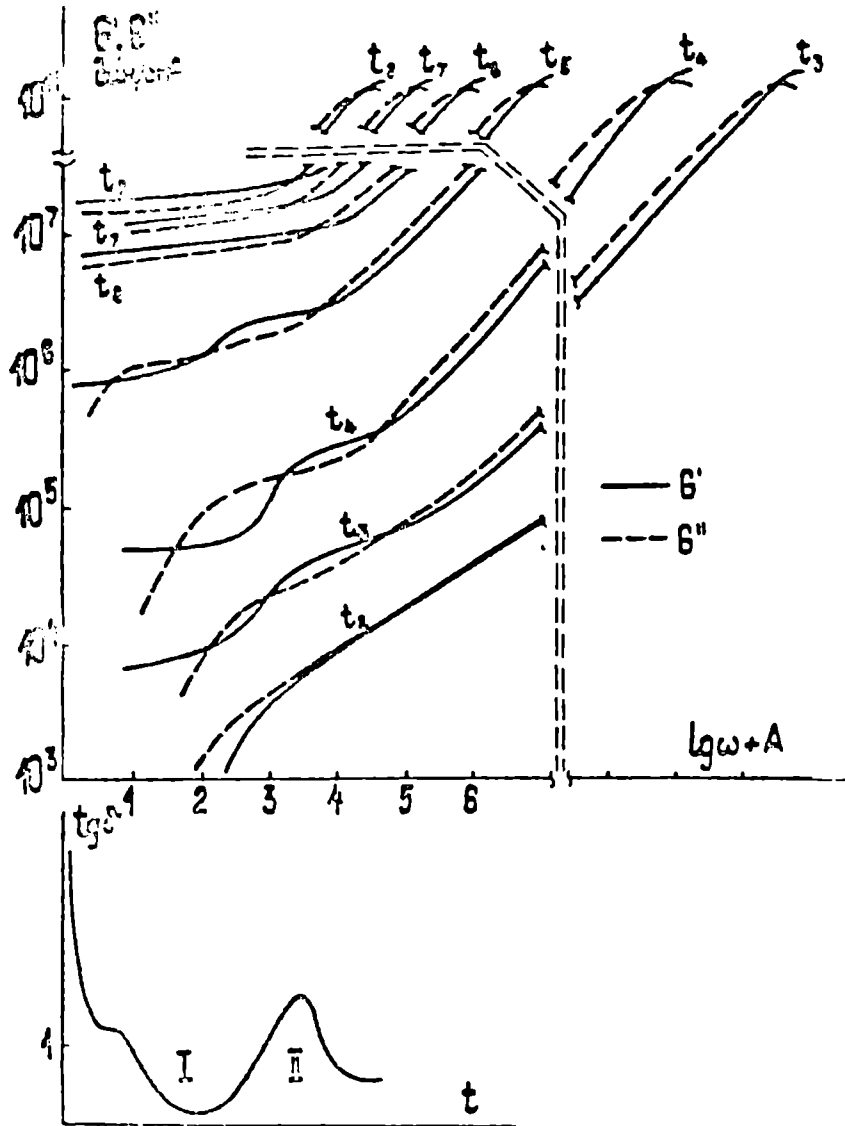


Рис.9.5. Частотные зависимости составляющих комплексного модуля сдвига и $\operatorname{tg} \delta$ при некоторой фиксированной частоте в зависимости от длительности отверждения t . $T > T_{g\infty}$. (Схема).

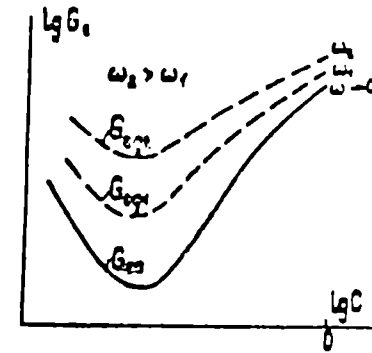


Рис.9.6. Концентрационная зависимость псевдоравновесного модуля сдвига G_{e0} и $G_{e0} = G'' \operatorname{tg} \delta$ при ω_1 и ω_2 , причем $\omega_2 > \omega_1$. (Схема).

$t \rightarrow 0$ в весьма широком частотном диапазоне $\delta = 90^\circ$. За этим этапом (t_2) при гетерогенном росте M возникает вязкоупругость, сменяющаяся (t_3) возникновением плато гелеобразования и т.д. При $t \rightarrow 0$ значение $\operatorname{tg} \delta \rightarrow \infty$, затем переходит через минимум при $\operatorname{tg} \delta < 1$ и максимум при $\operatorname{tg} \delta > 1$. Резкость и значение второго максимума зависят от ω и T , причем различие в области больших t и малых ω будет зависеть от неравенства $T > T_g$ или $T < T_g$, где T_g - температура стеклования отвержденной системы; T - температура опыта. В / 142,489 / первая (падающая) ветвь $\operatorname{tg} \delta$ не зарегистрирована. На схеме (рис.9.5) не учтено снижение G' по мере увеличения густоты сетки в области стеклования / 490,491 /.

Обращаясь к таблице 9.1, следует отметить, что в / 492 / для модельной системы (ЭС и отвердитель амин) в области критического ветвления, определенное по температурной зависимости $G' |_{\omega=69,1}$ значение M_c было от $3 \cdot 10^3$ до $2,5 \cdot 10^3$, а определенное по смещению T_g - от $1,05 \cdot 10^3$ до $0,857 \cdot 10^3$.

M_c , вычисленные по (9.1), соответствуют определенным в /147/ по температурной зависимости $G' |_{\omega=69,1}$; вычисленные по (9.3) - изменению T_g в зависимости от глубины превращения. Различия в значениях M_c объясняются / 147, 150 / разбавляющим влиянием свободных концов сетки на характеристики, определяемые по $G'(T)$ и $H(\theta)$. Четко отделить истинные значения ν , обусловленные только химическими сшивками, и учесть влияние 10% ДБФ не удастся / 151 /. Приведенные значения ν и M_c следует рассматривать как эффективные величины, характеризующие всю композицию в целом. Учет в (9.3) влияния пластификатора ($C = 0,9$) приводит к снижению M_c на 25%. Подобное разбавляющее действие пластификатора отмечалось в / 493 /.

Таким образом, по изменению $H(\theta)$ в процессе отверждения, используя (9.1) и (9.3), можно с достаточной достоверностью определять ν и M_c в области критического ветвления не только модельных систем, но и используемой на производстве композиции. Для даль-

нейшего существенно, что в компаунде холодного отверждения ЭД-6-ДБФ-ПЭПА сплошная трехмерная сетка образуется при $t \approx 40$ мин.

9.2.2. Композиция ЭД-6-ДБФ-МТФА (горячее отверждение)

Композиции горячего отверждения в начальном состоянии имеют вязкость в 1000 ÷ 10000 раз меньшую, нежели композиции холодного отверждения. На фоне низкой исходной вязкости возникновение стерических и диффузионных ограничений должно сказаться на механических свойствах более рельефно, нежели при холодном отверждении. Утвердившиеся в последние годы представления привели к пересмотру понятия о точке гелеобразования как о мгновенном качественном изменении свойств реакционной системы и как о переломном моменте реакции. Современные представления исходят из наличия периода гелеобразования, который начинается с возникновения первых сшитых частиц пространственного строения и завершается образованием сшитой системы, лишенной способности вязко течь, т.е. "классической" точки гелеобразования / 494 /. Методика определения "классической" точки гелеобразования излагается, например, в / 495 /.

Распространен метод определения точки желатинизации по первому максимуму логарифмического декремента затухания пропитанной реакционной системой нити. Наиболее полно результаты этого направления отражает работа / 496 /. Однако, исходя из современного подхода к кинетике реакций отверждения / 140,494 /, представляется целесообразным и необходимым, как это следует из дальнейшего, для анализа кинетики отверждения применить результаты / 497 /.

В эпоксидных компаундах начальное состояние системы (олигомер-пластификатор-отвердитель) – вязкая жидкость с ньютоновскими свойствами, по крайней мере, в пределах использованных нами частот деформирования. До завершения периода гелеобразования материал в целом остается плавким и текучим. Период гелеобразования характери-

зается увеличением молекулярной массы, возникновением и размножением микрогелевых частиц, увеличением степени их "внутричастичного" сшивания и завершается превалированием процессов межчастичного сшивания. Эта схема, вытекающая из / 494,498 /, позволяет использовать критерии, наиболее четко разделяющие наполненные полимеры от высоконаполненных / 249,271 / и разбавленные растворы от концентрированных / 497 /, а именно; - изменение псевдоравновесного модуля сдвига G_e в данном случае от длительности отверждения. Для этого из частотных зависимостей $G^*(\omega)$ вычисляется спектр времен релаксации при каждой длительности отверждения и из него определяется G_{e0} по зависимостям (2.27). Такой подход предполагает экспериментальное определение $G^*(\omega)$ в достаточно широком диапазоне частот при каждой длительности отверждения. Можно пойти на некоторое упрощение и определять не G_{e0} , а $G_{eq} = (\eta')^2 \omega^2 / G' = G'' t_g \delta$, причем $\lim_{\omega \rightarrow 0} G_{eq} = G_e$. По своей структуре G_{eq} является "динамическим" аналогом модуля $G_e = 26_{12}^2 / P_w$. С увеличением ω резкость переходов снижается. Например, если для ^{растворов} линейных полимеров G_{e0} от концентрации отображается сплошной линией (рис.9.6), то G_{eq} будет отображаться пунктирными графиками, причем G_{eq} тем ближе к G_{e0} , чем ниже частота деформирования.

Для исследованных эпоксидных композиций уже при первом измерении $\delta < 90^\circ$, что говорит о бурном образовании макромолекул. В процессе отверждения повторялись циклы деформирования последовательно на частотах 0,01; 0,03; 0,1; 0,316; 1,0; 3,16 и 10 гц, т.е. частота изменялась в 1000 раз. В течение 140 минут отверждения можно было реализовать 9 циклов. После 140 минут отверждения $|G^*| = 3,5 \cdot 10^5$ дин/см². Малые значения δ не могли при использованном торсионе быть надежно определены и поэтому в интервале 140 < t < 380 мин определялось лишь $|G^*|$.

Результаты опытов отражает рис.9.7а,б,в,г. $G''(t)$ или пропор-

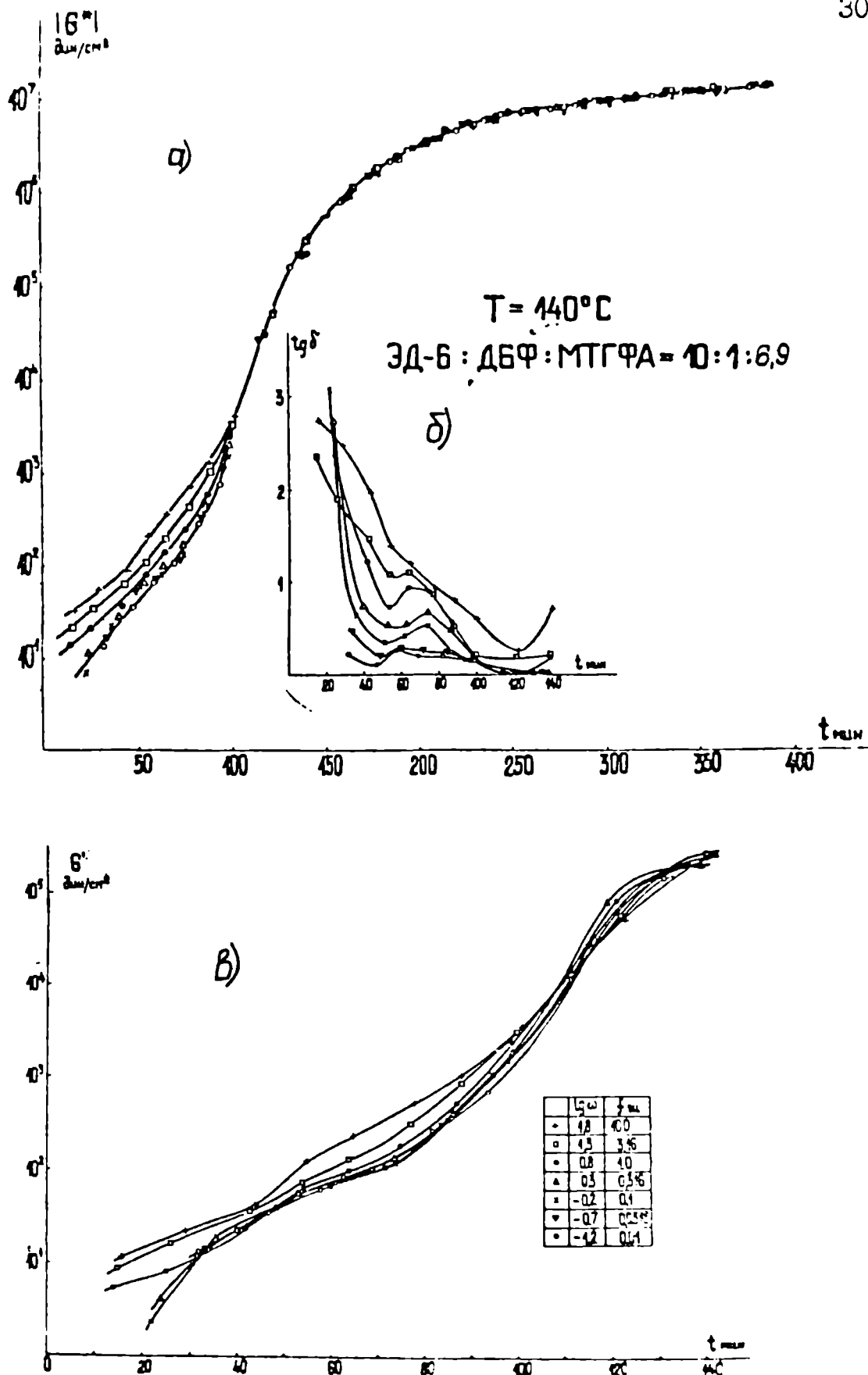


Рис.9.7. Зависимость вязкоупругих характеристик от длительности отверждения t . а)-абсолютное значение комплексного модуля сдвига; б)-тангенса угла потерь; в)-действительной составляющей комплексного модуля сдвига.

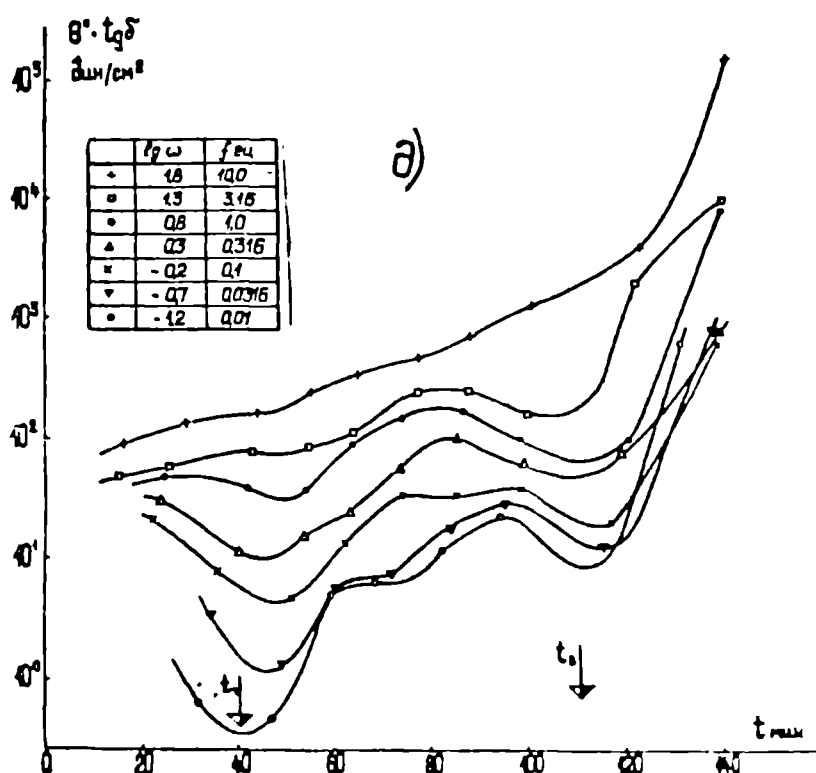
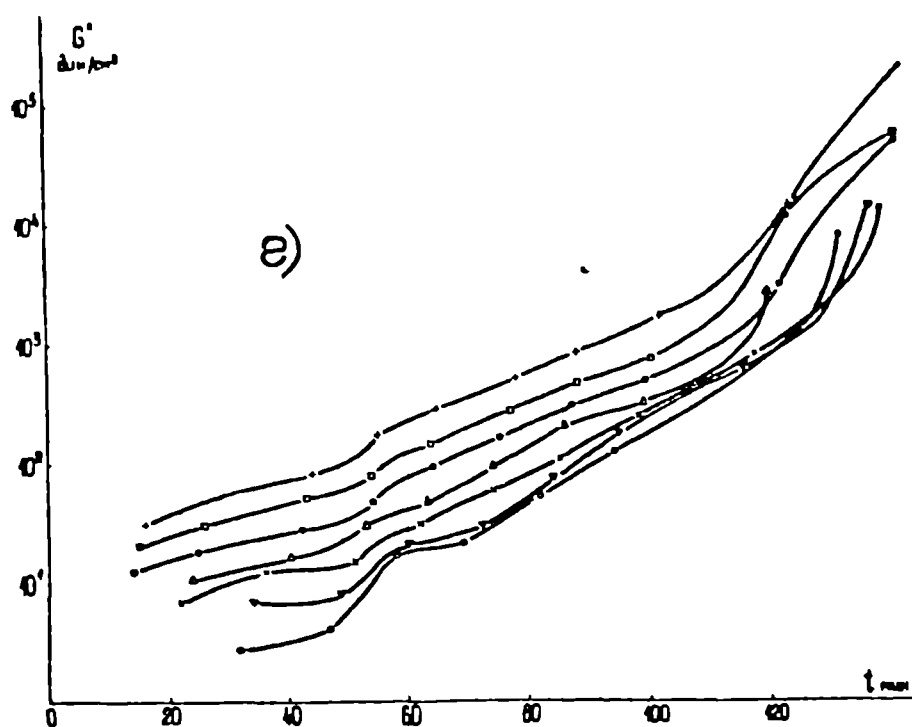


Рис.9.7. Продолжение г)-мнимой составляющей комплексного модуля сдвига; д)- $G'' \cdot tg \delta$. t_1 - переход от преобладания увеличения числа разветвленных молекул к внутриглобулярной сшивке; $t > t_2$ - преобладание межглобулярного сшивания.

циональную ей величину $\eta'(t)$ при каждой из частот можно с известным приближением аппроксимировать тремя экспонентами, границы между которыми определяются $\min G'' t g \delta$. Исходя из / 140,484,494,498/, при $t \approx 40$ мин завершается образование концентрированного раствора преимущественно линейных макромолекул; при $40 < t < 110$ мин образуются преимущественно разветвленные макромолекулы (микрогелевые частицы) и доминирует сшивание внутри глобулярных структур. При $t > 110$ мин доминирующим фактором становится межглобулярное сшивание, которое замедляется при $t \approx 130$ мин из-за диффузионных и стерических препятствий. Таким образом удается расчленить отдельные стадии гелеобразования, ранее считавшиеся трудно/разделимыми / 494 /. Последнее необходимо при выявлении возможности физическими и химическими методами регулировать в ходе синтеза структуру. Использование механических воздействий достаточно большой интенсивности на определенных стадиях отверждения позволяет, как это показано в п.9.3, в определенных пределах влиять на гетерогенность возникающей структуры сетчатого полимера и его упругие характеристики.

9.3. Влияние конечных амплитуд деформирования в процессе отверждения на механические характеристики.

9.3.1. Эпоксидные композиции.

Влияние конечных амплитуд деформирования в процессе отверждения на составляющие комплексного модуля сдвига определялось по следующей методике: 1) линейный периодический сдвиг (малые амплитуды); 2) линейный периодический сдвиг, прерываемый на различных стадиях отверждения большими амплитудами сдвига продолжительностью от 3 до 15 минут. Исследовалась композиция ЭД-6:ДФ:ПЭПА = 10:1:1 по массе при T от 18 до 22^oC на реометре, описанном в приложении. В качестве примера приводятся (рис.9.8) зависимости составляющих G^* от длительности отверждения при частотах деформирования 10,40

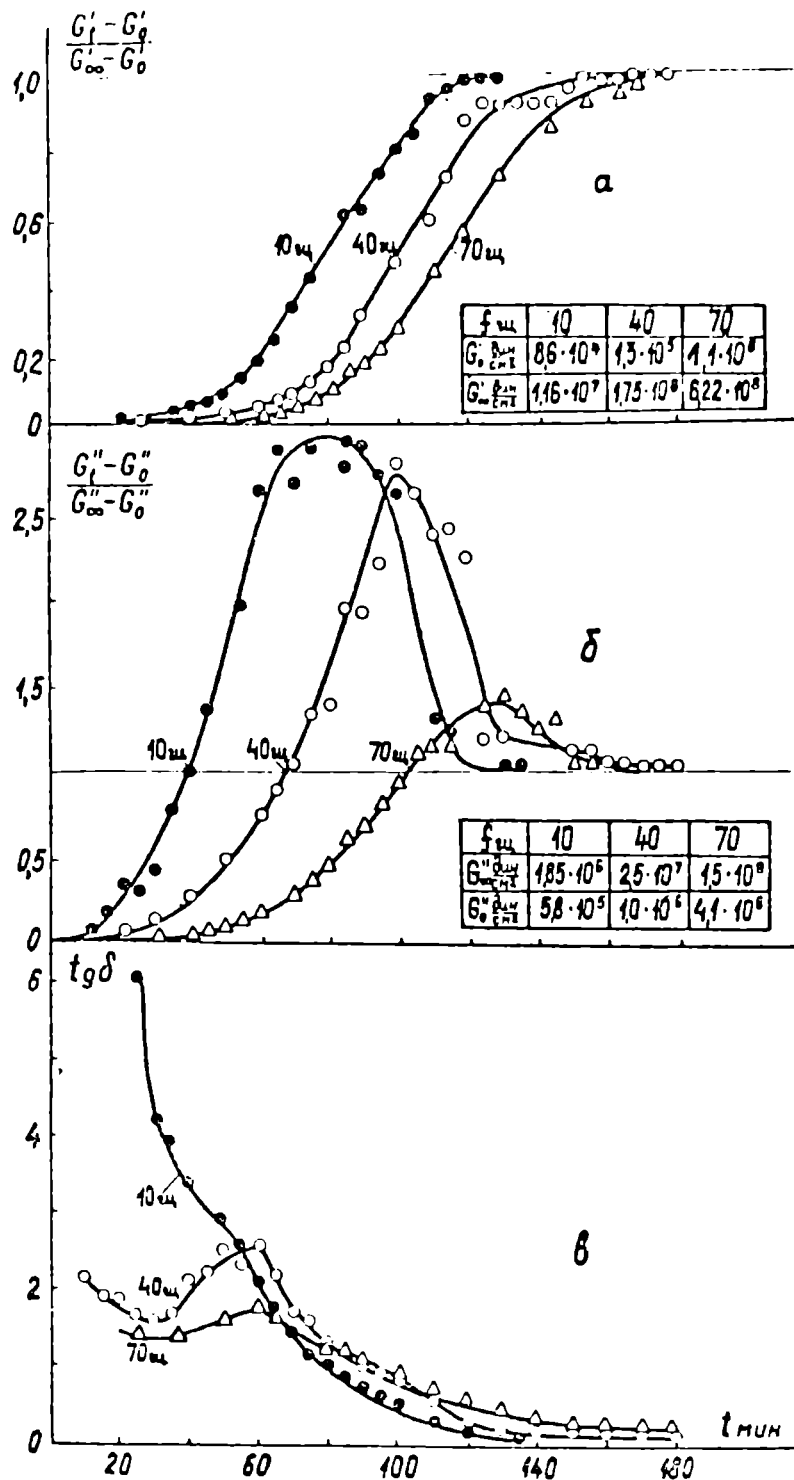


Рис.9.8. G' , G'' и $\text{tg} \delta$ в зависимости от длительности отверждения при частоте деформирования $f = 10, 40$ и 70 гц. $T = 21 \pm 2^\circ \text{C}$.

и 70 гц (малые амплитуды). Данная система проявляет вязкоупругость уже при $t \approx 5$ мин. Приведенные в п.9.2.2 результаты охватывали длительность отверждения примерно до $\max(dG^*/dt)$. Этот критерий характеризует на низких частотах деформирования физическую точку геля, так как при t , соответствующих $\max(dG^*/dt)$, композиция теряет (при $|\dot{\epsilon}_L| \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$) способность течь. Это следует, например, из анализа результатов / 499 /, где приводятся функции $\eta(\dot{\gamma})$ и $|G^*|$ от t .

Во всех опытах сдвиг большими амплитудами влиял на кинетику отверждения, если до его воздействия $\text{tg} \delta < 1$.

При длительностях отверждения 30, 60 и 80 минут исследовались пределы линейности деформирования. Результаты (рис.9.9а) свидетельствуют, что ξ_L с увеличением t сокращается; до $t \leq 30$ мин, при задаваемых ξ и ω нелинейность не достигалась. Параметром, характеризующим линейность деформирования и мало зависящим от частоты, является амплитуда скорости деформации $\dot{\xi}_L$ (рис.9.9б).

Исходя из схемы гелеобразования (рис.9.7б) можно было предположить, что если $t < t_1$, то воздействие колебаний "больших" (нелинейных) амплитуд деформации не будет сказываться на кинетике отверждения и существенного снижения вязкости (в разумных пределах ξ) ожидать не следует. Если длительность $t_1 < t < t_2$, то следует ожидать в основном тиксотропного снижения составляющих G^* , как и при деформировании любого концентрированного раствора полимера. В области $t_{m2} > t > t_2$ (обозначив t_{m2} длительность отверждения, при которой $\text{tg} \delta|_{\omega \rightarrow 0} = 1$), когда композиция перестает течь и модуль сдвига реагирующей системы начинает резко возрастать, очевидно, целесообразно большими амплитудами деформации снизить тиксотропно вязкость и этим создать условия для формирования и последующего закрепления менее дефектной "межглобулярной" структуры. Для проверки указанного предположения проводилась серия опытов. При $t = a$ (значение $\text{tg} \delta \approx 3$) амплитуда деформации ξ постепенно (в течение 3 минут)

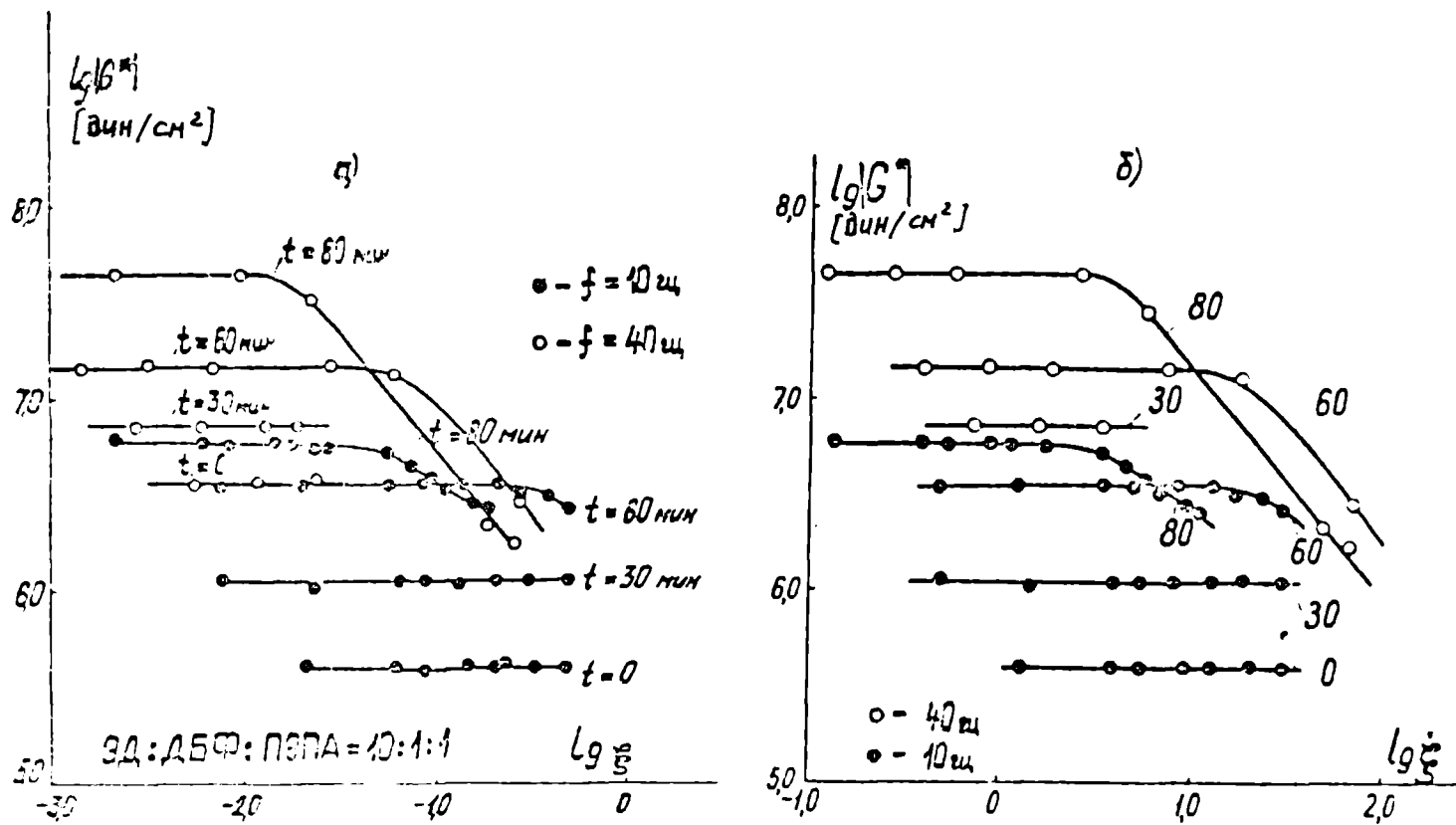
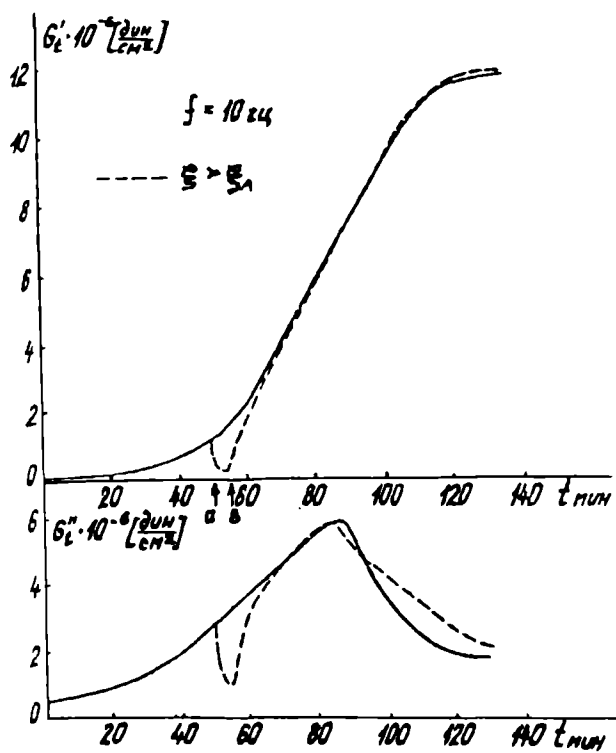
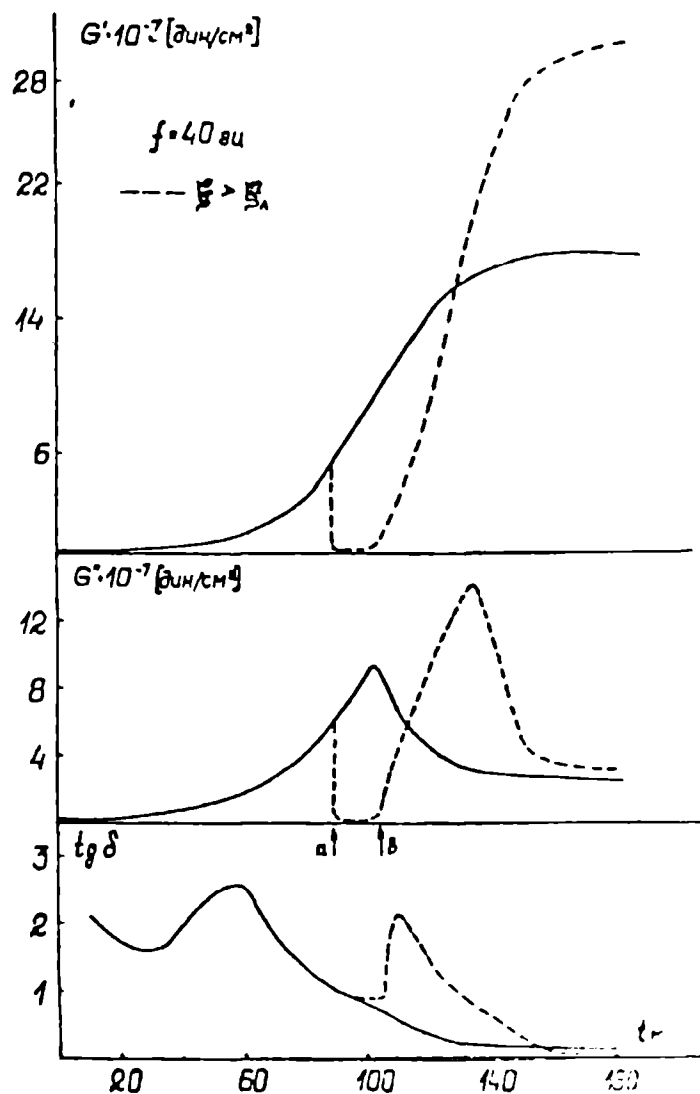


Рис.9.9. Комплексный модуль сдвига в зависимости от амплитуды деформации ξ и амплитуды скорости деформации $\dot{\xi}$. Цифры у кривых - длительность отверждения t .

была увеличена с 0,002 до 0,55, что привело к снижению G' с $1 \cdot 10^6$ до $3 \cdot 10^5$ дин/см², а G'' - с $2,7 \cdot 10^6$ до $9,5 \cdot 10^5$ дин/см². Последней минуте нелинейного деформирования ξ снижалось в течение 3 минут ($t = b$) до исходного значения 0,002 и дальнейшие измерения проводились в линейной области деформирования (малыми амплитудами). Как видно из рис.9.10а, снижение G' и G'' в пределах точности опыта было полностью тиксотропным - G' и G'' после прекращения деформирования "большими амплитудами" вливаются в исходные кривые. Повторное деформирование большими амплитудами по той же программе (рис.9.10б) осуществлялось от $t = a$ до $t = b$, причем a соответствовало t_{δ}^I . В этом случае G' снизилось с $7,5 \cdot 10^6$ до $5,1 \cdot 10^4$ дин/см², а G'' - с $6,6 \cdot 10^6$ до $2,6 \cdot 10^5$ дин/см². Функции $G'(t)$ и $G''(t)$ при $t > b$ свидетельствуют об изменении (пунктирная линия) кинетики отверждения: $G'(t)$ имеет тенденцию превышать исходное значение, а $G''(t)$ вторично проходит через максимум. Следует полагать, что при $a < t < b$ возникшие стерические препятствия разрушились. Снижение G'' и, следовательно, вязкости, ускорило диффузионные процессы, а большие амплитуды деформирования препятствовали образованию "межглобулярных" сшивок, что способствовало углублению реакции отверждения, снижению нежелательных начальных напряжений. Нельзя предполагать (учитывая низкие частоты деформирования материала) разрушения микрогелевых частиц. Однако значительное снижение вязкости системы в целом должно в области $t > a$ способствовать реакции внутри микрогелевых частиц. Эмпирическая проверка изложенных предположений проводилась при частоте 40 гц при практически мгновенном переходе от малых амплитуд к большим и наоборот. Варьировали длительность деформирования большими амплитудами и реализовали повторное разрушающее воздействие в течение одного опыта. Результаты измерений (рис.9.10) подтвердили возможность повысить воздействием конечных амплитуд деформаций мо-



а



б

Рис.9.10. а). Тиксотропное разжижение под влиянием конечных амплитуд деформации при $\tau = 50$ мин.

б). Тиксотропное разжижение и увеличение жесткости образца под влиянием деформирования конечными амплитудами при $\tau = 90$ мин.

дуль в области плато высокоэластичности, а также удлинить "живучесть" отверждающейся системы.

Таким образом, периодическим сдвигом в нелинейной области можно обратимо снизить вязкость и упругость, достигнуть более высоких значений G' в области плато высокоэластичности.

Одним из целесообразных прикладных областей применений периодического сдвига большими амплитудами следует считать прикатку при намотке изделий из армированных пластиков. Регулируя прижим прикатывающих валков и их число, определяющее при заданной скорости вращения оправки частоту деформирования ω , можно реализовать периодический сдвиг матрицы по отношению к арматуре и использовать при намотке и прикатке усиление матрицы и ее связи с арматурой в композите. Усиление армированных композитов за счет прикатки предопределяется, очевидно, не только упорядочением расположения арматуры / 500 /, но и изложенными эффектами.

9.3.2. Периодический сдвиг конечными амплитудами в процессе прессования фенольных прессматериалов / 501 /.

Не меньшее значение, чем снижение вязкости и упругости, удлинение "живучести" эпоксидных компаундов при периодическом сдвиге имеет использование деформирования конечными амплитудами при прессовании реактопластов. Актуальность интенсификации формования прессованием обусловлена большой удельной трудоемкостью процесса и значительными объемами производства / 502 /.

Для исследования были взяты широко применяемые в технике фенольные прессматериалы: I) К-18-2 - композиция на основе новолачной фенол-формальдегидной смолы и органического наполнителя /503/;

2) АГ-4В - композиция на основе модифицированной фенол-формальдегидной смолы и стекловолокна / 504 /.

В прессованных изделиях плотность материала неравномерна по высоте и по сечению / 505,506 /, причем особо существенная неоднородность отмечается в изделиях, прессуемых в условиях, когда происходит перетекание материала в форме / 507 /.

Фенольные прессматериалы проявляют в вязко-текущем состоянии сверханомалию вязкости / 508,509 / и чрезвычайно малую по скоростям сдвига область ньютоновской вязкости, что позволило предположить пренебрежимо малую область линейного периодического сдвига.

В текучем состоянии фенопласты можно отнести к мягким полимерным материалам, объемный модуль которых примерно на три порядка больше сдвигового. Поэтому компрессионное вибропрессование, в отличие от вибропрессования с перетеканием материала в форме, не может быть достаточно эффективным в пределах реально осуществимых при формовании постоянных и переменных давлений.

Формовалось изделие - стакан квадратного сечения 50x50 мм с толщиной стенок и дна 10 мм, высотой 80 мм. Распределение плотности и предела прочности при изгибе материала по высоте изделия определяли на вырезанных из стенок стакана образцах - брусках 10x10x50 мм. Прессование производилось на 50-ти тонном прессе; вибропрессование - на 20-ти тонном гидравлическом прессе, движение поршня которого передавалось скрепленной с плитой пресса матрицей. Пуансону, скрепленному со станиной пресса, через опорные пружины передавались электро-механическим вибратором с регулируемой возмущающей силой вертикально направленные колебания с частотой 50 гц. Амплитуду смещения пуансона контролировали пьезоэлектрическим датчиком, прикрепленным к пуансону. Схема виброформирующей установки показана на рис.9.II, где II - пуансон, I - матрица прессформы, III - формируемое изделие.

Материал закладывали в форму, предварительно нагретую до 110 -

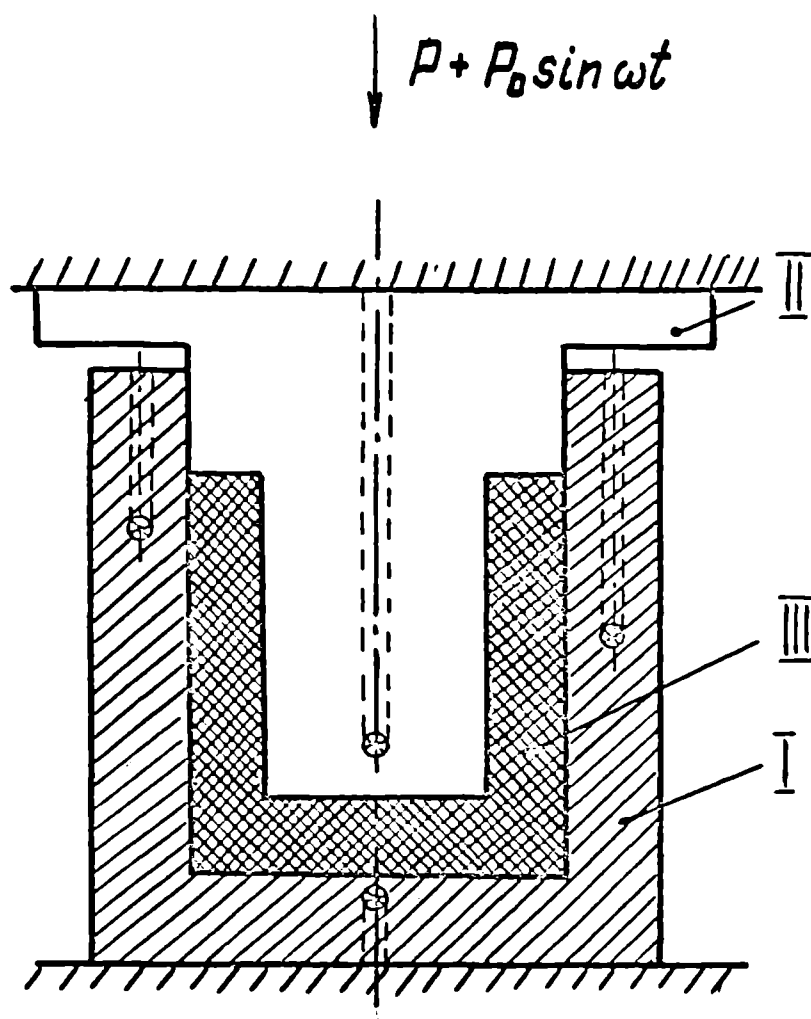


Рис.9.II. Схема формы для прессования стакана из материалов АГ-4В и К-1В-2.

120°C. Навеску К-18-2 загружали в форму без подпрессовок; АГ-4В - с двумя подпрессовками. После загрузки формы, следуя / 505,510 /, производился ее нагрев до 150°C при прессовании К-18-2 и до 140°C при прессовании АГ-4В. Обогрев прессформы электрический, отдельный для матрицы и пуансона. Температура контролировалась четырьмя термопарами, из которых одна была расположена в пуансоне и три - в матрице. Размещение термопар показано на рис.9.II. Средняя скорость смыкания формы 2,5 мм/сек.

При вибропрессовании материал предварительно уплотнялся в нагретой форме при давлениях, указанных в таблице 9.2, после чего пуансон подвергался колебаниям по режиму, указанному в той же таблице. После остановки вибратора давление, которое за время вибрирования пуансона уменьшилось, повторно повышали до исходного и материал выдерживали при этом давлении. Распрессовка прессформы производилась в горячем состоянии.

Максимальная скорость деформации в формуемом материале рассчитывалась как для стакана в форме кругового цилиндра с теми же толщиной стенки и площадью сечения внутреннего цилиндра, что и у призматического стакана по зависимости / 5II /:

$$\max \dot{\gamma}_{\text{уч}} = V \frac{R_n^2 - R_b^2}{R_b [(R_n^2 + R_b^2) \ln(R_n/R_b) - (R_n^2 - R_b^2)]}, \quad (9.4)$$

где V - средняя скорость смыкания формы; $R_n = 2,76$ см - наружный радиус стакана; $R_b = 2,26$ - внутренний радиус стакана.

$\dot{\gamma}_{\text{уч}}$ определяли по (9.4), подставляя $V = A\omega$, где A - амплитуда смещения пуансона.

Результаты расчета, приведенные в табл.9.2, свидетельствуют, что в результате вибротиксотропии прессматериала давление (квазистационарное усилие) прессования может быть снижено в 10 и 6 раз при виброформовании изделия из АГ-4В и К-18-2 соответственно, причем достигаются несколько более высокие характеристики прочности на из-

гиб и однородности материала в изделии (таблица 9.2 и рис.9.12).

Таблица 9.2

Параметры процесса	АГ-4В		К-18-2	
	квазистационарное прессование	с наложением периодического деформирования	квазистационарное прессование	с наложением периодического деформирования
Давление прессования, кг/см ²	500	32	350	60
Температура прессования, Т°С	130	130	140	140
Длительность выдержки, мин	20	20	20	20
Средняя амплитуда смещения пуансона, мм	-	0,3	-	0,3
Частота колебаний, гц	-	50	-	50
Продолжительность вибрирования, мин	-	3	-	1,5
Скорость квазистационарной деформации сдвига $\dot{\gamma}_{\text{сдв}}$, с ⁻¹	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
Средняя амплитуда скорости деформации сдвига $\dot{\xi}_{\text{сдв}}$, с ⁻¹	-	2,02	-	2,02
Количество образцов, шт.	16	32	32	32
Средняя плотность, г/см ³	1,616	1,649	1,364	1,37
Среднее квадратич.отклонение, % по плотности	2,35	2,5	1,5	0,54
Предел прочности на изгиб $\sigma_{\text{и}}$, кг/см ²	926	960	678	709
Среднее квадратич.отклонение по $\sigma_{\text{и}}$, %	29,7	29,2	17	12

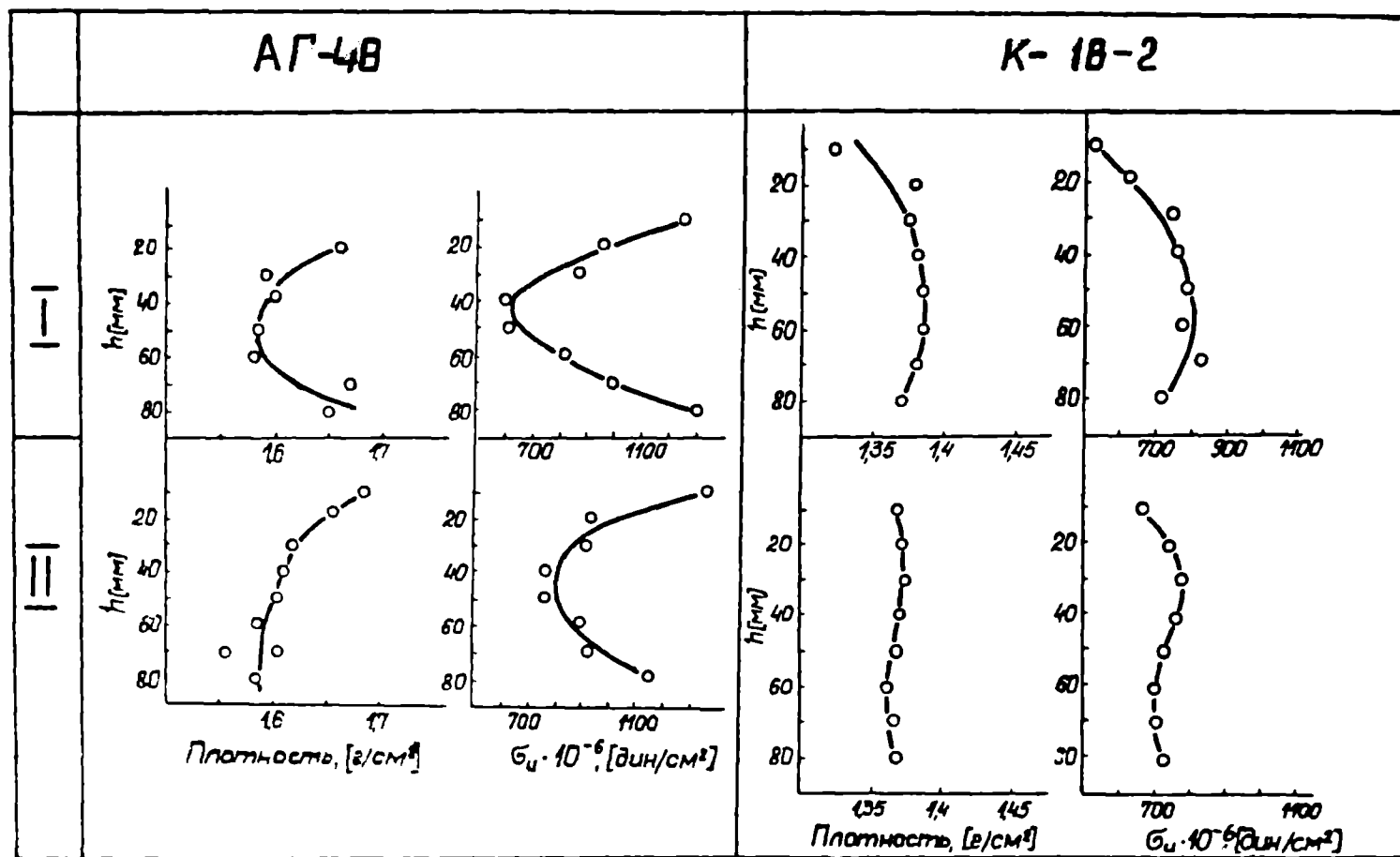


Рис.9.12. Распределение плотности и прочности на изгиб σ_u по высоте стенок стакана.
 I - квазистатическое прессование (давление: 500кг/см^2 для АГ-4В; 350кг/см^2 для К-1В-2)
 II - вибропрессование (постоянная составляющая давления 32кг/см^2 для АГ-4В и 60кг/см^2 для К-1В-2).

Таким образом, оснащение прессов пульсаторами либо вибрирующими устройствами позволяет на том же оборудовании формировать существенно большие изделия или увеличить число одновременно формируемых изделий.

9.3.3. Сопротивление сдвигу кремнеорганического прессматериала / 388 /.

Для изделий электро- и радиотехнического назначения, работающих в широком интервале температур, используются кремнеорганические прессматериалы, в частности, ТП-ИЮ рМ - композиция кремнеорганической смолы, кремнеземной нити и добавок / 512 /. Для обоснованного назначения режимов вибропрессования исследовалось влияние параметров периодического сдвига на вязкоупругие характеристики ТП-ИЮ рМ.

Исходный прессматериал в виде нитей разрезался до длины 4 - 6 мм. Навеску разрезанного материала помещали в герметически закрытый сосуд и нагревали до $T = 60^{\circ}\text{C}$. До этой же температуры прогревали матрицу и пуансон прессформы. Прессовали таблетку диаметром 25 мм и толщиной 3 мм. Давление $P = 600 \text{ кг/см}^2$ выдерживали в течение 10 мин.

Сопротивление периодическому сдвигу при $f = 5, 10$ и 15 гц определялось в реогониометре Р-18 с рабочим узлом "плоскость-плоскость" (рис.9.13). Рабочий узел прибора прогревали до $T = 170^{\circ}\text{C}$, устанавливали таблетку и после 5 минут выдержки начинали измерение. При каждой частоте деформирования испытывали новый образец. Длительность измерения с последовательно увеличивающейся амплитудой колебаний составляла 5 минут. По завершении такого цикла испытаний амплитуду снижали до ее первоначального значения и проводили измерения при этой амплитуде с интервалами 2 мин в течение ≈ 10 мин. Интервал между окончанием деформирования большими амплитудами и первыми



Рис.9.13. 1 -поверхности рабочего узла реометра; 2 - образец.

измерениями при низкой амплитуде составлял ≈ 1 мин.

Сопротивление образца в зависимости от амплитуды сдвиговой деформации в крайнем волокне образца ($z = R$) определяли, задавая амплитуду угла одного из оснований цилиндрического образца и измеряя амплитуду угла торсиона заданной крутильной жесткости ($11,05 \cdot 10^3$ дин см/рад), связанного со вторым основанием образца.

$$\text{Амплитуда напряжений в образце } |\sigma_{12}| = |G^*| \xi$$

Амплитуда скорости деформации $\dot{\xi} = \Omega z / z_0$, где Ω — амплитуда угловой скорости колебаний нижней пластины рабочего узла по отношению к верхней ($\Omega = \psi_0 \omega$), где ψ_0 — амплитуда угла закручивания образца; z — расстояние между плоскостями; z_0 — текущий радиус.

$$\xi = \psi_0 z / z_0 ; \quad \dot{\xi} = \psi_0 \omega z / z_0.$$

Большой вклад в общее сопротивление вносят наиболее удаленные от центра слои и поэтому для оценки сопротивления образца условно принимается, что $|G^*| = K |M| / \xi_R$, где $K = 16 / \pi d^3$ — формфактор; $|M|$ — амплитуда крутящего момента. Действительное снижение $|G^*|$ с увеличением ξ будет несколько более резким, нежели рассчитанное.

Зависимости $|G^*|$ от ξ_R показаны на рис.9.14а,б,в. Угол сдвига фаз $\delta = 2^\circ$ по мере увеличения ξ_R повышается до $\delta = 70^\circ$ при $\xi_R = 0,1$, что свидетельствует о резком снижении вклада упругой составляющей сопротивления. Снижение $|G^*|$ при амплитудах деформации $2 \cdot 10^{-2} < \xi < 10^{-1}$ в двойных логарифмических координатах характеризуется тангенсом угла наклона большим, чем -1 , что приводит к зависимости $\sigma_{12} \sim \xi$, отображенной на тех же графиках на врезке. Из этого схематического графика видно, что амплитуда деформации ξ по достижении $\max |\sigma_{12}|$ увеличивается примерно в 10 раз. Изменение абсолютного значения комплексной вязкости от ξ_R при трех частотах деформирования иллюстрирует рис.9.15.

Измерения при малых ξ по истечении 1 мин после окончания деформирования большими амплитудами с интервалом в 2 мин (рис.9.14б)

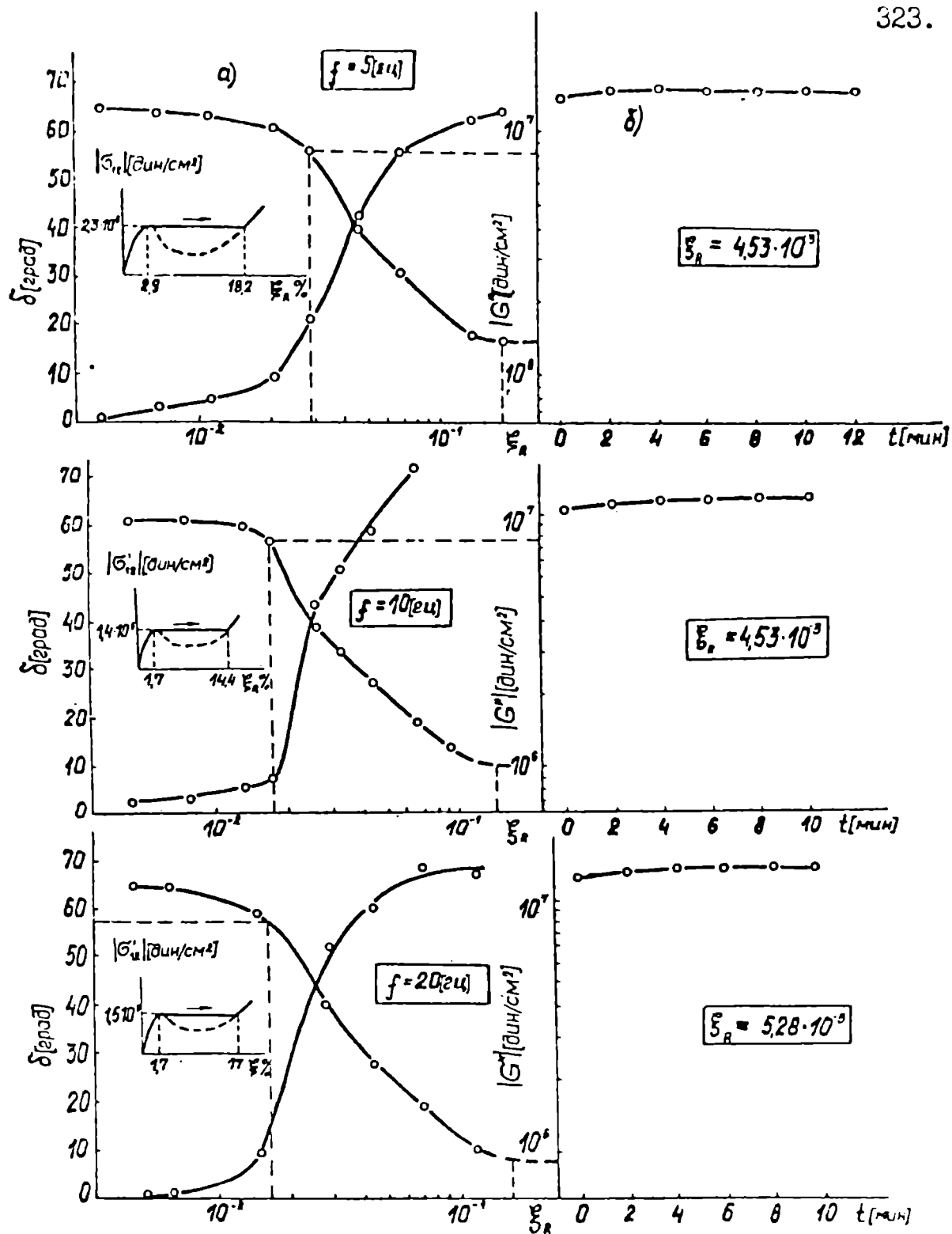


Рис.9.14. а) изменение модуля $|G^*|$ и угла сдвига фаз δ с увеличением амплитуды деформации ξ_R ; б) $|G^*| = f(t)$ при деформировании малыми амплитудами после прекращения деформирования большими. На врезках – зависимость амплитуды напряжения $|\sigma_{12}|$ от амплитуды деформирования.

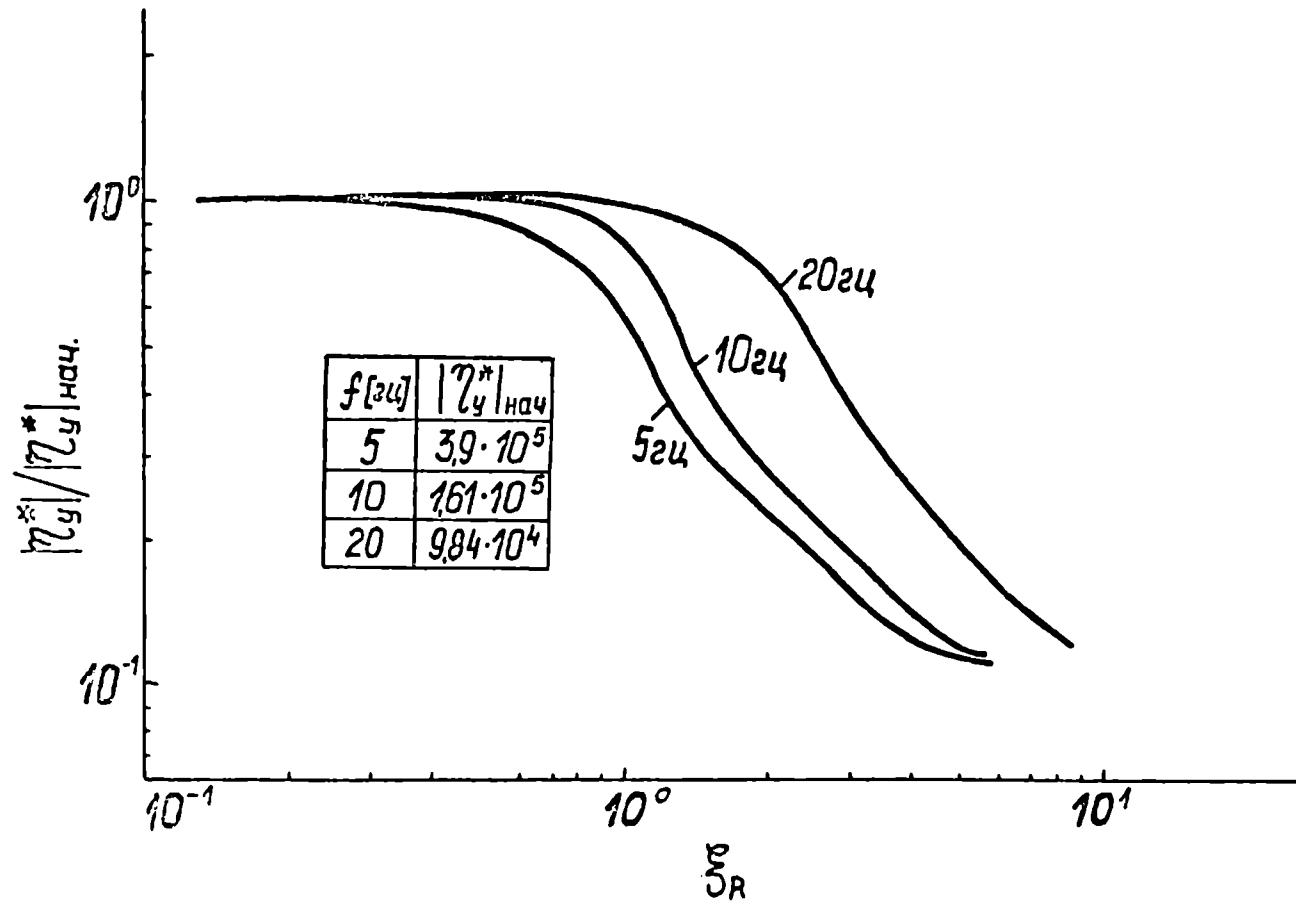


Рис.9.15. Влияние амплитуды деформирования γ_R на комплексную вязкость $|\eta_y^*| = |G^*|/\omega$ [пуаз].

показали, что исходные характеристики материала не только восстановились, но и несколько превысили начальные. Таким образом, периодическое деформирование конечными амплитудами не задержало протекание химических процессов, определяющих механические характеристики материала.

9.4. Выводы по главе.

1. До точки "физического" гелеобразования информативной характеристикой, расчленяющей отдельные доминирующие механизмы гетерогенного гелеобразования на этапы, является функция $G''_{tg\delta} - t$, определенная при низких частотах деформирования.

2. Конечными амплитудами деформации отверждающейся системы достигаются: а) полное тиксотропное снижение вязкости и упругости и улучшение формуемости изделий из эпоксидных компаундов на начальных стадиях гелеобразования; б) на конечных этапах гелеобразования увеличение модуля накопления и снижение модуля потерь в области высокоэластического состояния.

3. Наложение периодического сдвига позволяет до 10 раз снизить квазистатическое давление при прессовании фенольных и кремнийорганических прессматериалов.

Г л а в а 10.

ВИБРИРОВАНИЕ БЕТОНА.

10.1. Сопротивление цементного теста периодическому сдвигу.

Опыты по определению составляющих комплексного модуля сдвига цементного теста ($V/C = 0,39$, портландцемент Броценского завода М 400) от амплитуды деформации на частоте 10 гц / 166,513 / проводились на реогониометре с рабочим узлом конус-плоскость. Жесткость торсиона превышала более чем в 20 раз жесткость образца при малых амплитудах деформации. Резонансная частота измерительной системы составляла 400 гц. Сигналы напряжения и деформации, записанные на магнитную ленту двухканального магнитофона *FENLOW SRT* анализировались спектрометром инфранизких частот (СИЧ), позволяющим определять амплитудные значения высших гармоник. Результаты опытов приведены на рис.10.1, где показаны также отношения амплитуд третьей и пятой гармоник к первой. Как видно, по мере увеличения амплитуды деформации действительная и мнимая составляющие модуля снижаются, причем темп снижения действительной составляющей модуля опережает темп снижения мнимой составляющей; вклад высших напряжения, гармоник проходит через максимум, что свидетельствует о линеаризации среды. Максимумы третьей и пятой гармоник наблюдаются при одинаковых ξ ; при достаточно больших амплитудах деформации ($\xi > 0,1$) снижение модуля замедляется и при амплитудах деформации, несколько больших, нежели реализованные в эксперименте, следует ожидать достижения области постоянства модуля, соответствующего предельно разрушенной структуре, которая является второй областью линейности деформирования. Таким образом, при достаточно больших амплитудах деформации для описания сопротивления бетона периодическому воздействию может применяться линейная теория вязкоупругости.

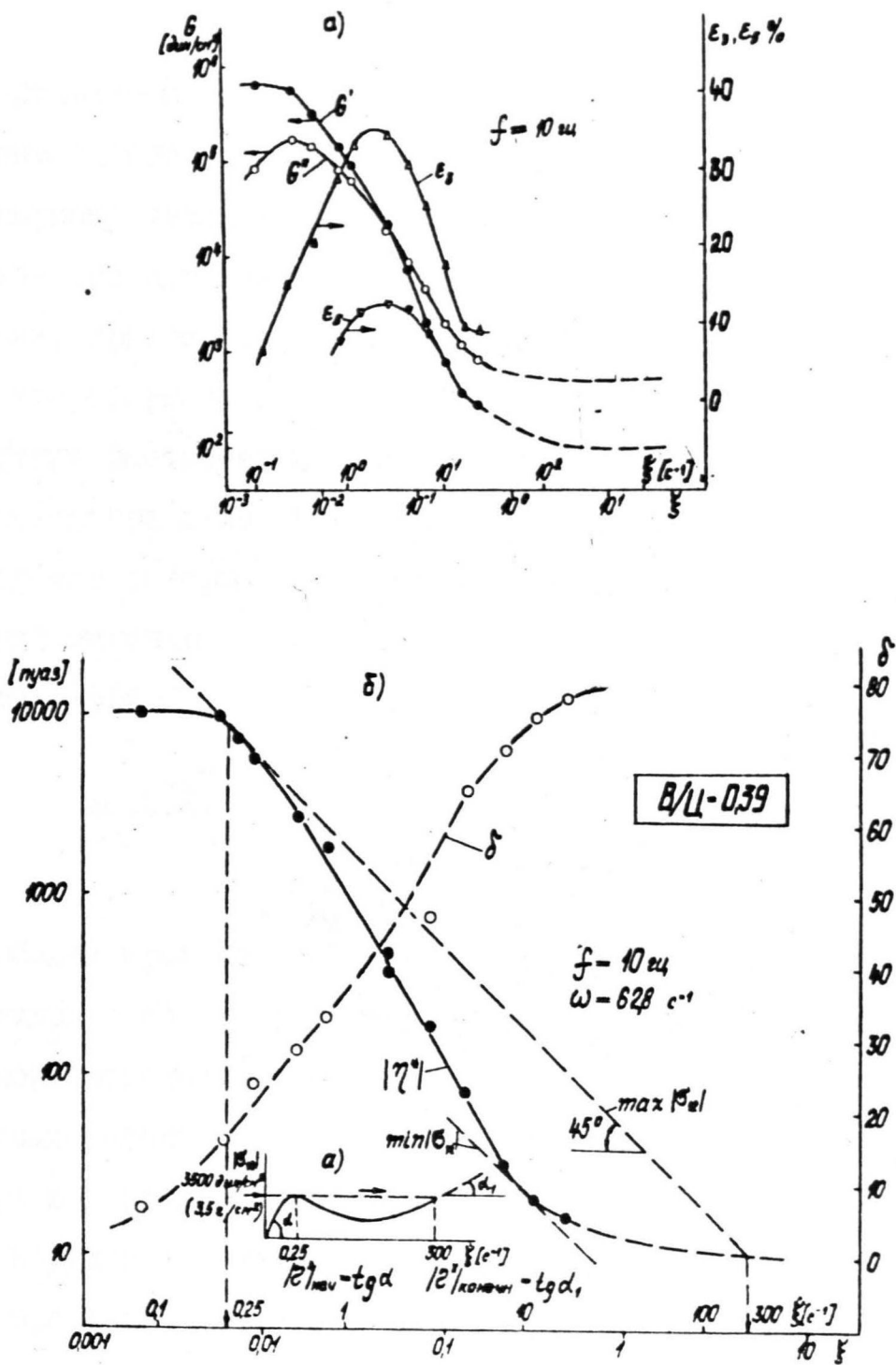


Рис.10.1.а) Зависимость составляющих комплексного модуля сдвига от амплитуды деформации ξ и амплитуды скорости деформации $\dot{\xi}$. $\varepsilon_3, \varepsilon_5$ - третья и пятая гармоники амплитуды напряжения в % к основной гармонике в зависимости от амплитуды деформации.

б) Абсолютное значение комплексной вязкости $|\eta^*|$, угол сдвига фаз δ в зависимости от амплитуды скорости деформации. Изменение амплитуды напряжения с увеличением скорости деформации (на врезке).

10.2. Влияние амплитуды периодического сдвига на сопротивление цементного теста стационарному течению.

Ставилась задача экспериментальной оценки изменения периодическим сдвигом больших амплитуд сопротивления установившемуся стационарному течению при малых значениях постоянной составляющей касательного напряжения. Такой режим деформирования является, во-первых, практически адеструктивным и, во-вторых, моделирует условия виброформования бетона, когда бетонная смесь под действием вибрации растекается по форме. Опыты выполнялись в ротационном вискозиметре с коаксиальными цилиндрами, у которого наружный цилиндр мог совершать колебательное движение вдоль своей оси, а внутренний цилиндр - вращательное движение под действием заданного момента / 514 /.

10.2.1. Вязкость в зависимости от амплитуды скорости сдвига.

Опыты проводились: а) при заданной частоте с возрастающей амплитудой и б) при заданной амплитуде с возрастающей частотой. Для каждой частоты измерялась скорость вращения ротора при десяти дискретных значениях амплитуды. Вращающий момент на роторе вискозиметра подбирался таким, чтобы при отсутствии колебательного движения наружного цилиндра вращение ротора не регистрировалось. Заметное вращение ротора отмечалось начиная с определенной, зависящей от частоты, амплитуды смещения наружного цилиндра. На рис.10.2 приведена зависимость вязкости от амплитуды сдвиговой деформации, а на рис.10.3 - от частоты при постоянной амплитуде. С увеличением ξ или ω вязкость снижается и, начиная с определенных амплитуд деформации, достигается постоянство вязкости, соответствующее предельному разрушению структуры на данной частоте. Получена степен-

ная зависимость вязкости от амплитуды скорости деформации (рис. 10.4). Вязкость от $\dot{\xi}$ удовлетворительно аппроксимируется выражением $\eta = 4800 \dot{\xi}^{-0,18}$. Коэффициент корреляции $\gamma = 0,963$ позволяет утверждать, что количественная характеристика близка к функциональной. Пределы применимости этой зависимости $\dot{\xi}_1 < \dot{\xi} < \dot{\xi}_p$, где $\dot{\xi}_1$ - отражает начало заметного разрушения структуры; $\dot{\xi}_p$ - достижение предельного разрушения структуры. На рис.10.5 полученные результаты (кривая III) сопоставлены с результатами / 159 / по зависимости вязкости от скорости стационарного сдвига: прямые участки имеют примерно одинаковый наклон к осям координат, а смещение их по вертикали не превышает влияния 0,3% добавки ССБ к массе цемента, т.е. $\dot{\xi}$ влияет на вязкость примерно так же, как и скорость стационарного сдвига $\dot{\gamma}$. Из $\eta(\dot{\xi})$ вытекают следующие практические выводы: для каждой частоты вибрирования существует предельная амплитуда скорости деформации, увеличение которой не приводит к сколь-либо существенному ускорению процесса формирования; существует такая амплитуда, ниже которой даже длительное вибрирование неэффективно / 515 /.

10.3. Схема виброуплотнения бетона.

Исторический обзор развития теории и практики вибрирования бетона приводится в / 516 /.

Виброформование расчленяется обычно на два условных этапа: первый - кратковременный, в течение которого происходит резкое уменьшение объема пористой насыпной среды и превращение ее в свежий бетон, и второй - растекание свежего бетона и принятие им конфигурации изделия. На втором этапе плотность бетона изменяется относительно мало. Но именно второй этап предопределяет однородность и прочность бетона, так как небольшое снижение плотности по отношению к расчетной существенно влияет на прочность / 517 /. Представляется более правильным рассматривать три этапа виброформа-

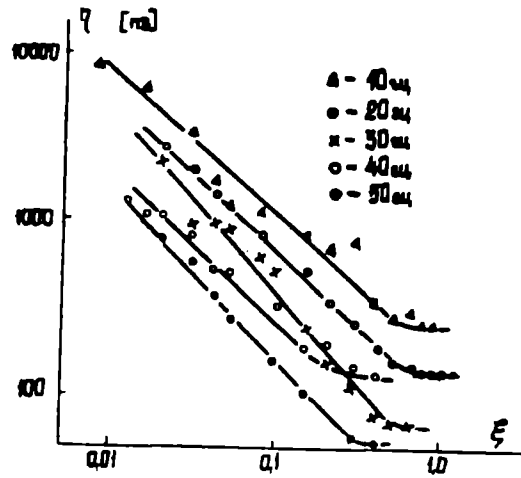


Рис.10.2.

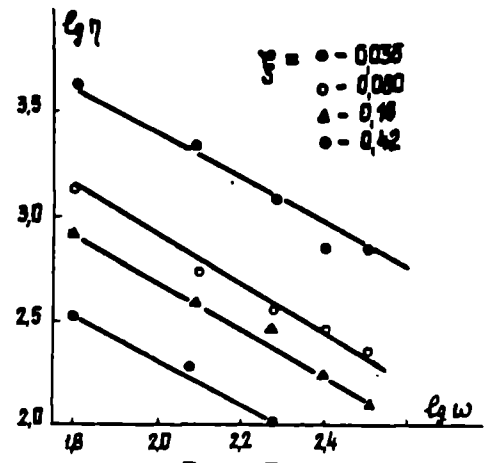


Рис.10.3.

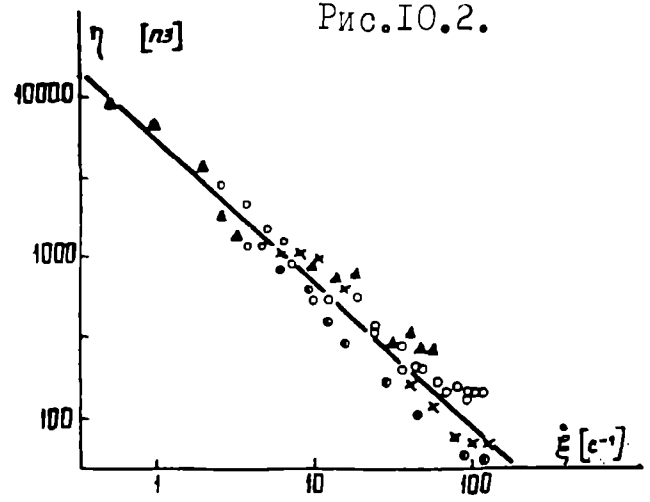


Рис.10.4.

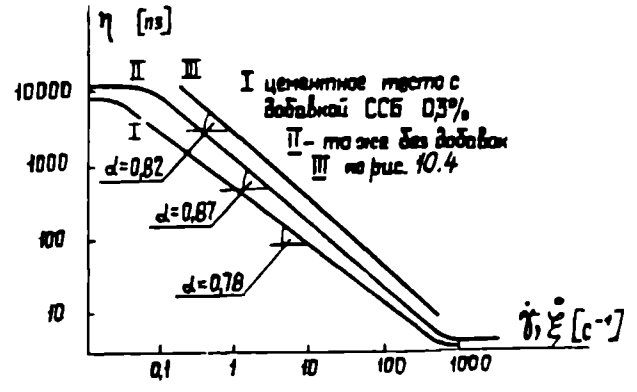


Рис.10.5.

Рис.10.2. Эффективная вязкость η в зависимости от амплитуды деформации ξ при частотах, указанных на рисунке. Рис.10.3.- То же в зависимости от частоты, при амплитудах деформации, указанных на рисунке. Рис.10.4.- То же в зависимости от амплитуды скорости деформации. Рис.10.5. Сопоставление зависимостей эффективной вязкости цементного теста от скорости стационарного сдвига $\dot{\gamma}$ (I;II) и амплитуды скорости периодического деформирования $\dot{\xi}$ (III).

ния, что поясняется моделью / 518 /.

Бетонная смесь (или раствор) представляется состоящей из сферических зерен наполнителя усредненного диаметра $2(\gamma - \delta)$. Смесь после загрузки в форму представляет насыпную массу с рыхлой упаковкой сферических частиц с небольшой долей рабочих контактов (в которых возникают реактивные силы, определяющие устойчивость системы) по отношению к общему числу контактов, т.е. структуру такой системы можно легко изменить. Вибрирование такой среды приводит к разрушению имеющихся слабых контактов и образованию новой структуры наиболее плотнейшей упаковки (для такого процесса применимы, с известными оговорками, теории уплотнения зернистых сред, например / 519 /).

Центры единичного объема, образованного из восьми зерен, образуют ромбаэдр с углом грани ромба $\mathcal{Y} = 60^\circ$ (рис.10.6). Объем такого элементарного ромбаэдра (с вершинами в центрах восьми соприкасающихся шаров) $V = 8\gamma^3(1 - \cos \mathcal{Y})\sqrt{1 + 2\cos \mathcal{Y}}$. Объем всех восьми частей шара, входящих в элементарный ромбаэдр, равен объему шара радиуса γ и $V = 4\pi\gamma^3/3$. Отсюда пористость $m = 1 - \frac{V}{V} = 2 - \frac{\pi}{6(1 - \cos \mathcal{Y})\sqrt{1 + 2\cos \mathcal{Y}}}$ - формула Слихтера для модели идеального грунта. При $\mathcal{Y} = 60^\circ$ пористость $m = 0,259$. Предполагается, что зерна и оболочка раствора несжимаемы, но зерно недеформируемо, а оболочка деформируема (использована модель пористого грунта / 520 /).

По завершении первого этапа начинается деформация оболочек зерен в точках касания шаров. Если при недеформированных оболочках длина ребра элементарного ромбаэдра равна 2γ , то в случае деформированной пленки $2(\gamma - \delta')$, где δ' - деформация пленки по линии, соединяющей центры контактирующих шаров (рис.10.6б). Объем элементарного ромбаэдра с деформированной пленкой $V_1 = 8(\gamma - \delta')^3(1 - \cos \mathcal{Y})\sqrt{1 + 2\cos \mathcal{Y}}$. Так как суммарный объем зерен заполнителей с оболочкой при деформации последней не изменяется и, следовательно, равен $V = 4\pi\gamma^3/3$, то по аналогии с предыдущим пористость выразится $m = 1 - \frac{\pi}{6(1 - \cos \mathcal{Y})\sqrt{1 + 2\cos \mathcal{Y}}}$

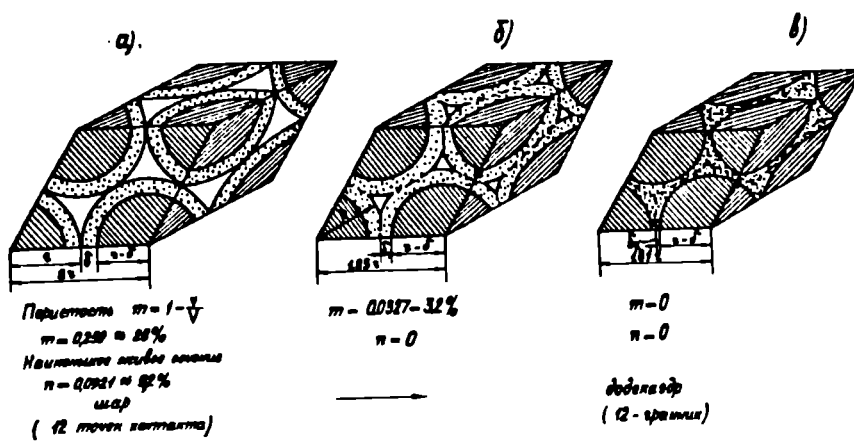


Рис.Ю.6. Схема изменения пористости и живого сечения при уплотнении плотной упаковки твердых сферических частиц с деформируемой оболочкой.

$$\times \frac{1}{1 + \Delta V/V} \quad , \quad \text{где} \quad (\Delta V/V) = \frac{V_1 - V}{V} = \left(\frac{z - \delta'}{z} \right)^3 - 1$$

При $\psi = 60^\circ$ (плотная упаковка) последняя формула упростится:

$$m = 1 - (\pi \sqrt{2}/6)(1 + \Delta V/V)^{-1} \quad (10.1)$$

Наименьшая проницаемость между зернами будет в плоскости, проходящей через центры соприкасающихся шаров (рис.10.6). Доля живого сечения в этой плоскости характеризуется просветом $n = S_1 \cdot S_2 / S_3$, где $S_1 = 2\sqrt{3}(z - \delta')^2$ - площадь ромба, образующего грань элементарного ромбаэдра с ребром, равным $2(z - \delta')$, S_2 - площадь сечения зерен с деформированными оболочками раствора в грани того же ромбаэдра; R - радиус сферы вне области контакта оболочек. Отсюда

$$n = 1 - \sqrt{3} \left\{ \sqrt{\zeta^2 - 1} + [(\pi/6) - \operatorname{arctg} \sqrt{\zeta^2 - 1}] \zeta^2 \right\}, \quad (10.2)$$

где $\zeta = R/(R - \delta')$ (при отсутствии деформации оболочки $R = z$; $\delta' = 0$ и $\zeta = 1$). Тогда $n = 0,0971$. Связь ζ с V определяется (из принятого предположения о несжимаемости материалов) зависимостью $(9 - 5\zeta)\zeta^2 - 3 = 1/[1 + (\Delta V/V)]$. Проницаемость становится равной нулю, когда $\zeta = 2/\sqrt{3}$ и когда параметр $\psi = S_k/S_3$, характеризующий долю, занятую проекцией на некоторую плоскость площадок контакта S_k по отношению к проекции на эту же плоскость поверхности зерен с оболочкой S_3 , равен 0,715, отношение $\Delta V/V = 0,235$, а пористость $m = 0,0327$. Начиная с объема пор $\approx 3,3\%$ пористость становится замкнутой (непрерывная воздушная фаза отсутствует). Эта пористость близка к нижнему пределу пористости $m = 2 \div 3\%$, достигаемому при виброформовании. При такой пористости смесь превращается в свежий бетон. По достижении пористости модели 3,3% завершается второй этап виброформования и начинается третий, когда плотность модельной среды изменяется незначительно - на 1 - 1,5%. На этом этапе бетон в основном растекается, приобретая конфигурацию опалубки, а снижение пористости на 1 - 1,5% достигается за счет

всплытия воздушных пузырьков в тиксотропно разжиженном вибрированием цементном тесте. Скорость всплытия воздушных пузырьков и растекание бетона зависят от эффективной вязкости цементного теста. Быстротечность первого этапа обусловлена малым числом рабочих контактов, а относительная кратковременность второго – возможностью фильтрации воздуха, проницаемостью вибрируемой среды. Именно третий этап виброформования рассматривается в дальнейшем – на этом этапе плотность свежего бетона изменяется незначительно.

На третьем этапе уплотнения просвет $n = 0$, ψ будет возрастать. В пределе, если пористость равна нулю, ψ станет равным единице и зерно с оболочкой из шара превратится в ромбаэдр.

Снижение вязкости при "объемном" вибрировании свежего бетона связано с периодическим сдвигом цементного теста. Третий этап формирования должен наступать постепенно, начиная с нижележащих слоев. В противном случае эвакуация (фильтрация) воздуха становится невозможной. Подобное явление может наблюдаться при преждевременно приложенном пригрузе. Поэтому предложено формировать изделия послойно / 521 /.

10.4. Механизм снижения вязкости свежего бетона при "объемном" вибрировании.

Вязкость цементного теста при периодическом сдвиге, как это следует из п. 10.2, можно рассматривать как функцию амплитуды скорости деформации / 160 /. Возникает естественный вопрос о механизме разжижения свежего бетона при распространении не сдвиговой волны, а волны сжатия, что соответствует основным приемам виброформования изделий.

Амплитуды скорости продольной деформации, возникающие в свежем бетоне при станковом и поверхностном вибрировании, рассмотрены в / 522 /. Исходя из результатов исследования минимальной амплитуды

смещения виброплощадки при различных частотах, необходимой для " полного проявления тиксотропных свойств бетона" в формах высотой 20 см / 178 /, в / 523 / произведена оценка минимальных амплитуд скорости продольных деформаций и установлено, что она имеет, независимо от частоты, значение порядка $0,3 \text{ сек}^{-1}$.

Сжимаемость обычных свежих бетонов определяется сжимаемостью материала компонент смеси. Свежий бетон, как отмечалось в п.10.3, содержит 2 - 3% по объему газообразной фазы - воздуха. Вибрирование диспергирует воздушные поры, улучшает их распределение в объеме бетона по сравнению с прессованием / 524 /.

При объемном вибрировании амплитуда периодической составляющей давления имеет значения не более $0,4 - 0,5 \text{ кг/см}^2$ / 525 /, что позволяет рассматривать твердую и жидкую фазы (по сопоставлению с газообразной фазой) несжимаемыми. Существенное различие в сжимаемости частиц заполнителя и цементного теста с диспергированной в нем газообразной фазой приводит к сдвиговому деформированию цементного теста при нагружении свежего бетона. Таким образом, свежий бетон можно рассматривать как двухкомпонентную среду, состоящую из: а) цементного теста и диспергированных в нем воздушных пор и б) жестких несжимаемых зерен заполнителей. По приближенной оценке, возникающие в цементном тесте амплитуды скорости сдвига примерно на три порядка больше амплитуды скорости продольных деформаций в бетоне. Минимальное значение $\dot{\epsilon}$ для полного проявления тиксотропных свойств свежего бетона равно примерно $0,3 \text{ с}^{-1}$ / 523 /, чему в цементном тесте бетона, применяемого для тонкостенных сборных железобетонных конструкций, соответствует $\dot{\epsilon} \approx 3 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$. Как видно из рис.10.1, при такой амплитуде скорости сдвиговых деформаций цементное тесто переходит во вторую линейную область - область предельно разрушенной структуры. Таким образом, сжимаемость свежего бетона приводит к полному проявлению тиксотропных свойств

цементного теста при прохождении волн сжатия в свежем бетоне.

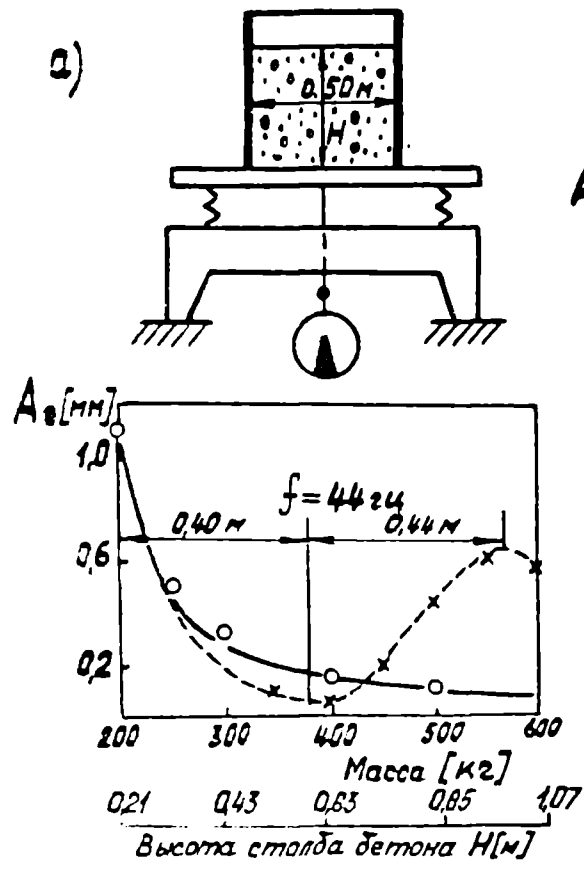
Как показано в / 184, 185 / для виброформования бетонных смесей резонанс частиц отдельных фракций заполнителей не может иметь существенного значения и не должен учитываться при назначении частоты вибрирования в диапазоне частот генерируемых механическими электромеханическими вибраторами.

10.5. Вибрирование слоя свежего бетона конечной высоты.

Скорость распространения колебаний в бетоне определялась в / 526 /. К виброплощадке (с вертикально направленными колебаниями) крепились гири или форма, в которую загружалась смесь. При частоте колебаний 44 гц были получены показанные на рис.10.7 результаты. Скорость распространения колебаний $c = 44 \cdot 0,8 = 35 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Рис. 10.7 отображает результаты такого же опыта при $f = 95 \text{ гц}$ (на поверхность вибрируемого бетона был уложен пригруз). В среднем длина волны 0,45 м и скорость $c = 95 \cdot 0,45 = 43 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Данные отраженные на рис. 10.7, свидетельствуют о необходимости совместного рассмотрения системы вибратор-вибрируемый бетон, в которой последний является подсистемой с ^с распределенными параметрами. К такому подходу приводят и данные / 527 /, когда в блоках высотой 20 см при частоте вибрирования 50 гц уплотнялась преимущественно верхняя зона блока, а при частоте вибрирования 100 гц и выше - нижняя часть блока. Для повышения однородности уплотнения предлагалось использовать двухчастотную вибрацию / 179 /. Установлено также, что амплитуды смещения датчиков при частотах вибрирования 25 и 50 гц, в отличие от более высоких частот, были на некотором удалении от виброплощадки больше, чем амплитуда смещения виброплощадки / 528 /.

При виброформовании изделия высотой 240 см также установлены



x - Свежий бетон той же массы
 o - Известко скрепленные с вибростолем гири

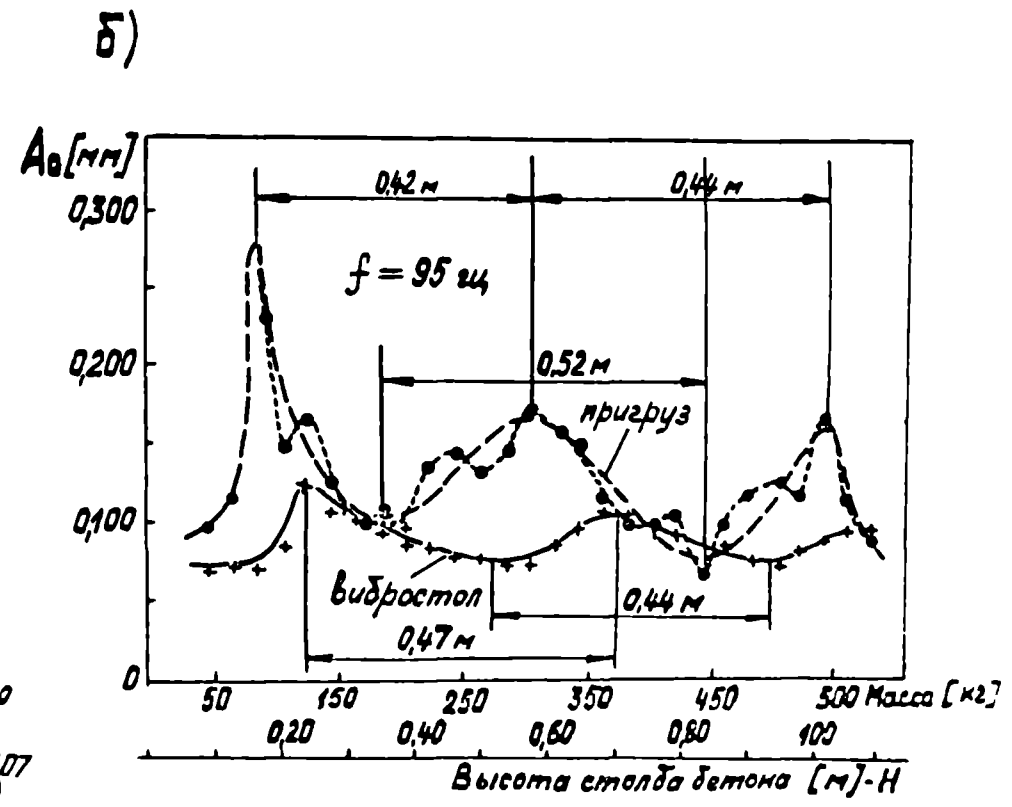


Рис. 10.7. а) Амплитуда смещения вибростола в зависимости от высоты заполнения формы бетоном и его массы;
 б) амплитуда смещения вибростола и пригруза в зависимости от высоты заполнения формы бетоном.

обусловленные интерференцией волн узлы и пучности. Было предложено послойное формование, которое обеспечивает более однородное распределение амплитуд смещения в каждом слое / 529 /.

При поверхностном вибрировании слоя бетона (высотой 50 см) распределение амплитуд смещения по высоте вибрируемого изделия иное, что обусловлено отражением колебаний от границы бетон-жесткое днище формы / 530, 531 /. Амплитуда смещения в нижней части слоя равно нулю, но плотность свежего бетона в нижних слоях больше, чем в вышележащих. Это подтверждает, что виброуплотнение и виброразжижение являются функциями не амплитуды смещения, а амплитуды деформации и динамических напряжений, которые у жесткого днища в случае поверхностного вибрирования изделий небольшой высоты, максимальны. Этим же объясняется меньшая плотность бетона в верхней части блока при станковом вибрировании / 167, 532 /, хотя амплитуда смещения в верхних слоях максимальна. Плохое уплотнение верхних слоев изделий, формируемых на виброплощадках, можно предотвратить, как отмечалось в п.1.7.8, применяя пригруз / 208 /. Пригруз изменяет условия отражения от граничной поверхности, влияет на присоединенную массу. Оптимальный пригруз - пригруз импеданс которого согласован с импедансом вибрируемого бетона. В таком случае эпюра распределения амплитуд напряжений такая, как при излучении в среде такой же акустической плотностью (ρc) как бетон.

10.6. Уравнение состояния вибрируемого свежего бетона.

Вибрируемый свежий бетон при условии, что амплитуда скорости сдвиговой деформации в цементном тесте соответствует области пре-

дельно разрушенной структуры, может рассматриваться как линейная вязкоупругая среда, реологическое уравнение состояния которой в операторной форме:

$$\sum_{n=0}^N a_n \frac{\partial^n}{\partial t^n} \sigma = \sum_{n=0}^M b_n \frac{\partial^n}{\partial t^n} \epsilon, \quad (10.3)$$

где σ - напряжение; ϵ - деформация; a_n, b_n - коэффициенты при напряжении, деформации и их производных по времени. Для распространения плоских волн

$$\rho \sum_{n=0}^N a_n \frac{\partial^{n+2} u}{\partial t^{n+2}} = \sum_{n=0}^M b_n \frac{\partial^{n+2} u}{\partial t^n \partial x^2}, \quad (10.4)$$

где ρ - плотность; u - смещение.

Для линейного вязкоупругого материала закон деформирования:

$$\sigma = (E' + iE'') \epsilon, \quad (10.5)$$

где E' и E'' - составляющие комплексного модуля E^* .

На элементарный слой dx действуют силы P и $P+dx$

В соответствии с принципом Даламбера

$$dm \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial P}{\partial x} dx, \quad (10.6)$$

где dm - масса выделенного элемента; u - смещение под действием силы $\frac{\partial P}{\partial x} dx$

Учитывая, что $P = \sigma F$, где F - площадь сечения элемента, и выразив σ через деформации:

$$dm \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = F(E' + iE'') \frac{\partial \epsilon}{\partial x} dx \quad (10.7)$$

Так как $\epsilon = du/dx$, а $dm/Fdx = \rho$ - плотность, то (10.7) можно переписать

$$\frac{\rho}{E' + iE''} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}; \quad (10.8)$$

(10.8) - обычное волновое уравнение, в котором модуль E заменен

комплексным модулем $E^* = E' + iE''$

Решение (10.7) естественно представить гармонической функцией времени

$$u = u(x)e^{-i\omega t}. \quad (10.9)$$

Уравнение относительно $u(x)$ можно получить, подставляя (10.9) в (10.8):

$$u''(x) = \frac{\omega^2 \rho}{E' + iE''} u(x) = 0, \quad (10.10)$$

решение которого

$$u(x) = C_1 e^{ix\sqrt{\omega^2 \rho / (E' + iE'')}} + C_2 e^{-ix\sqrt{\omega^2 \rho / (E' + iE'')}} \quad (10.11)$$

Обозначив комплексный показатель

$$\sqrt{\frac{\rho \omega^2}{E' + iE''}} = \frac{\omega}{c} + i\beta, \quad (10.12)$$

(10.11) запишется:

$$u(x) = C_1 e^{-\beta x + i(\frac{\omega}{c}x - \omega t)} + C_2 e^{\beta x - i(\frac{\omega}{c}x + \omega t)}, \quad (10.13)$$

где β - коэффициент затухания; ω/c - волновое число; c - скорость распространения колебаний. Первый член относится к распространению колебаний в положительном направлении X , второй - в отрицательном.

Из (10.12) следует, что

$$E^* = E' + iE'' = \rho c^2 / \left(1 + i \frac{\beta c}{\omega}\right)^2, \quad (10.14)$$

а

$$|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} = \rho c^2 / [1 + (\beta c / \omega)^2], \quad (10.15)$$

и закон деформирования (10.5) запишется

$$\sigma = \rho c^2 \varepsilon / (1 + i\beta c / \omega)^2 \quad (10.16)$$

Это соотношение справедливо для любой линейной вязкоупругой модели и может быть использовано для количественных расчетов, если экспе-

риментально определены входящие в него параметры C и β независимо от ~~комплексного модуля~~ параметров модели (10.3), которые связаны с C и β зависимостью

$$\frac{\omega}{C} + i\beta = \rho \frac{\sum_{n=0}^N a_n (-i\omega)^{n+2}}{\sum_{n=0}^N b_n (-i\omega)^n}$$

Когда C и β определены экспериментально, то конкретизация a_n и b_n для цели описания распространения колебаний в вибрируемом бетоне не нужна.

Решение некоторых граничных задач приводится в приложении 9.

10.6.1. Сопоставление расчета с результатами опыта.

Цель проверки - подтвердить применимость ЛТВ для задачи виброформования. Проверяются расчетом результаты опыта / 526 /, т.е. соответствие расчетного сопротивления, вносимого вибрируемым бетоном, установленному на опыте.

Амплитуда смещения виброплощадки может быть представлена в виде $A_0 = P_0 / \omega |Z|$, где $|Z|$ - абсолютное значение механического импеданса колеблющейся системы. Частота ω и возмущающая сила инерционного вибровозбудителя P_0 измеряются с достаточной точностью. $P_0 = m_e \omega^3$, где m_e - статический момент массы ^{дебаланса}. Поэтому правильное определение амплитуды смещения виброплощадки зависит от соответствия экспериментально определенного сопротивления $|Z|$ вычисленному. $|Z| = \{ [(K/\omega) - \omega(M_0 + M)]^2 + (R_0 + R)^2 \}^{1/2}$, включающее сопротивление виброплощадки и прикрепленной к ней формы K , M_0 , R_0 . Определение K и M_0 элементарно, для определения R_0 надо измерить амплитуду смещения незагруженной бетоном виброплощадки A $R_0 = [(\frac{P_0}{\omega A})^2 - (\frac{K}{\omega} - m\omega)^2]^{1/2}$. Форма имела сечение 50x50см; частота колебаний - 95 Гц; возмущающая сила вибратора $P = 1200$ кг²; суммарная жесткость упругих опор $K = 13400$ кг/см; статическое давление виброплощадки с прикрепленным вибратором на опоры - 200 кг,

формы – 50 кг. В зависимости от высоты загрузки формы бетоном амплитуда смещения виброплощадки существенно изменяется и при некоторой высоте загрузки примерно в три раза превышает амплитуду смещения незагруженной бетонной смесью виброплощадки (при этой высоте загрузки присоединенная масса бетона отрицательна). При дальнейшем увеличении высоты загрузки амплитуда смещения переходит через ряд экстремумов. Максимумам A_0 соответствует волновой резонанс и по расстоянию между ними определяется половина длины волны ($\lambda/2 = 36$ см). По методике, изложенной в / 533 /, по $A_0 = f(\ell)$ определено, что $\beta = 0,0066$ см⁻¹. Плотность бетона $\rho = 2,2 \cdot 10^{-6}$ кг·сек²/см⁴. Таким образом, имеются все исходные данные, необходимые для расчета, результаты которого сопоставлены с экспериментом в таблице 10.1.

Таблица 10.1

№ п/п	Высота загрузки ℓ , см	Амплитуда смещения виброплощадки A_0 , мм		Расхождение между расчетом и опытом	
		из опыта	расчетная	$A_0^{\text{эксп}} - A_0^{\text{расч}}$	$\frac{A_0^{\text{расч}} - A_0^{\text{эксп}}}{A_0^{\text{эксп}}}$, %
1	8,5	0,69	0,69	0	0
2	25,0	1,33	1,17	0,15	11,3
3	50,0	0,64	0,73	0,09	14,1
4	65,0	0,92	0,85	0,07	7,6
5	80,0	0,53	0,42	0,11	20,8
6	95,0	0,61	0,45	0,16	26,0

Среднее отклонение 13,3%, среднеквадратичное отклонение 12%.

Правильность расчета сопротивления бетона подтверждается тем, что амплитуда смещения виброплощадки в процессе загрузки изменяется на 150%, а средняя погрешность ее расчета не превышает 13%.

10.7. Вибропоршневое формование.

Сборные типовые железобетонные конструкции и изделия обычно изготавливались на универсальном формующем оборудовании, что для массового производства не всегда целесообразно. Виброплощадки, например, отличаются большим отношением массы вибрируемых частей виброплощадки и формы к массе формируемого изделия. С целью снижения этого отношения нами был предложен вибропоршневой способ формирования / 534-540 /, являющийся одним из видов "объемного" формования, получивший широкое признание и распространение. Особые преимущества этот способ имеет при формировании предварительно напряженных железобетонных конструкций в тяжелых силовых формах, воспринимающих натяжение арматуры, нагрузка от которых на виброплощадку обычно превышает нагрузку от формируемой конструкции.

Сущность метода заключается в отделении днища формы от ее стенок, опирании его на упругие опоры и креплении к днищу вибровозбудителя, генерирующего колебания в вертикальной плоскости. Между днищем и стенками формы устраивается сальниковое уплотнение. Балки формируются в вертикальном (рабочем) положении, что обеспечивает хорошее качество боковых поверхностей изделия и соблюдение заданных допусков по размерам, что трудно достижимо при формировании в горизонтальном положении. Предусмотрено послойное уплотнение бетона, что предопределяет более однородное распределение амплитуд скорости деформации по высоте изделия и последовательную эвакуацию воздуха из уплотняемой бетонной смеси. Методика расчета параметров вибратора изложена в / 185 /. Для многих крупногабаритных балок разработаны удачные конструкции форм, учитывающие динамическое давление вибрируемого бетона на борта формы. Опыты свидетельствуют также о высокой эффективности формования в кассетных формах вибропоршневым методом панелей для крупнопанельного домостроения. Показана возможность при вибропоршневом формировании существенно сни-

зять расходы цемента и водоцементное отношение. Однако удачного конструктивного решения для форм стеновых панелей нет. Вибропоршневое формование длинномерных конструкций промышленного строительства (подкрановых и стропильных балок, ригелей) включено в рекомендации ЦНИОМТП Госстроя СССР / 541 /. Метод охарактеризован как "коренное усовершенствование стендового способа производства длинномерных конструкций" / 542 /. Опыт его внедрения в кассетном производстве крупных панелей при некотором изменении конструкции вибровозбудителя приводится также в / 543 /. В / 544 / метод расчета распространен на виброударный режим колебаний вибропоршня и рекомендован для панелей высотой до 3,0 м.

Вибропоршневые установки используются для формования мостовых балок / 545 / и других балочных конструкций / 553-555 /. Эффективность предложенного метода подтверждает практика ряда заводов / 208, 557-573 /. Отмечается снижение производственного шума и улучшение условий труда / 576, 543 /.

10.8. Выводы по главе.

1. Вязкость цементного теста и раствора при малых стационарных напряжениях сдвига зависит от инвариантного к частоте аргумента - амплитуды скорости сдвига.

2. Показано, что собственная частота колебания частиц разной крупности в бетоне не может служить основанием для назначения частот виброформования.

3. Предложена схема, поясняющая переход от бетонной смеси к свежему бетону, низкую скорость распространения колебаний в вибрируемом бетоне и необходимость послойного формования.

4. Показано, что вибротиксотропия свежего бетона предопределяется амплитудой скорости деформации, а не амплитудой смещения и

ее производными по времени.

5. Разработана методика учета "присоединенной массы" вибрируемого бетона, учитывающая его упругие и диссипативные свойства.

6. Предложен, получивший широкое распространение в производстве, метод вибропоршневого формования, удостоенный Государственной премии Латвийской ССР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

Тиксотропия и вибротиксотропия наполненных и ненаполненных расплавов полимеров и дисперсных систем – существенно нелинейный эффект, обусловленный не только большими обратимыми (высокоэластическими) деформациями высокомолекулярных жидкостей, но и, в первую очередь, обратимым изменением структуры под влиянием механических воздействий. Механические свойства нетиксотропных высокоэластических жидкостей, к которым относятся, например, расплавы мономолекулярных полимеров (ограниченная аномалия вязкости, нормальные компоненты напряжения при простом сдвиговом течении, релаксация напряжений после остановки течения), можно объяснить и описать не прибегая к представлениям о разрушении структуры, а лишь соответствующим учетом больших накопленных при течении деформаций. Феноменологически разрушение структуры можно выразить изменением спектра времен релаксации полимера. Тиксотропия связана с памятью материала на механическое воздействие, превышающую время релаксации напряжений (по крайней мере в пределах разрешающей способности применяемых методов механических измерений) и определяется длительностью релаксации образованной при течении надмолекулярной структуры. Тиксотропия систем оценивалась по площади гистерезисной петли в координатах $\sigma_{12} - \dot{\gamma}$ полученной задавая равномерное увеличение, а затем снижение $\dot{\gamma}$. Тиксотропия материала выявляется по изменению выхода на установившийся режим стационарного течения или периодического сдвига, в длительности восстановления исходных реологических характеристик при отдыхе.

Традиционная реометрия полимерных жидкостей ограничивалась исследованием вискозиметрических (материальных) функций, стационарных эффектов "перенапряжения" в режиме задания $\dot{\gamma}$, ползучестью, механической спектрометрией – периодическим сдвигом малой

амплитуды. Линейность сопротивления сдвигу расплавов полимеров достигает практически $\approx 100\%$. Наполнение снижает предел линейности расплавов. У концентрированных неполимерных дисперсных систем (цементных паст) ξ_A еще ниже. Для этих систем вибротиксотропия рассматривалась, причем изучалось влияние амплитуды и частоты смещения сосуда с образцом на сдвиговую вязкость.

В работе показано, что вибротиксотропия концентрированных дисперсных систем связана со скачком $\dot{\xi}$ по достижении некоторой $|\dot{\sigma}_{12}|$.

При периодическом установившемся деформировании вулканизатов эффекты подобные вибротиксотропии были известны – это эффект Пайна – зависимость комплексного модуля сдвига от амплитуды деформации, имеющий существенное значение при периодическом деформировании резин. У неньютоновских жидкостей следовало ожидать подобных эффектов в зависимости (в первом приближении) от амплитуды скорости деформации или напряжения. И это подтверждено в работе.

Любое деформирование реальных сред, а тем более высоковязких расплавов, связано с диссипативным разогревом. В реометрах используются тонкие образцы, автоматическое регулирование температуры, создаются практически изотермические условия, что позволяет отделить эффекты аномалии вязкости и тиксотропии от снижения вязкости в результате диссипативного разогрева материала. Вибротиксотропия – эффект "холодного тепла", позволяющий интенсифицировать процессы переработки (смешения, экструзии, литья под давлением и т.п.), воздействовать на определенную, зависящую от частоты деформирования, часть ММР полимера. Наиболее эффективно использовать частоты, соответствующие релаксационной области высокоэластичности. Повышение частоты воздействия до релаксационной области перехода к стеклованию вызывает механодеструкцию полимера.

Установлено, что границы линейности и прочности по амплитуде

напряжения и деформации зависят от частоты сдвига и релаксационного спектра полимера. Установившийся периодический сдвиг за пределом прочности невозможен. Использование вибротиксотропии целесообразно в первую очередь для интенсификации переработки высоковязких расплавов наполненных полимеров, перерабатываемых при температурах, близких к температуре деструкции; реактопластов; жестких поливинилхлоридов. Периодическим сдвигом можно снизить вязкость композитов без изменения армирующими элементами своих соседей. Вибротиксотропия в отверждаемых композитах ускоряет диффузионные процессы, процессы удаления воздушных пузырьков при изготовлении армированных непрерывными нитями или тканями композитов.

Вибротиксотропия вязкоупругих жидкостей связана с другими нелинейными эффектами – эластической турбулентностью, дроблением расплава, исследование которых традиционно проводилось при продавливании расплава через насадки. Изучение нарушения ламинарности течения в условиях практически однородного сдвигового течения позволило сформулировать и проверить критерий устойчивости изотермического течения вязкоупругих жидкостей при малых числах Рейнольдса – положительность второй производной накопленной при установившемся течении энергии по скорости сдвига. При изменении знака производной расплавы полимеров узкого ММР утрачивают свойство стационарности течения. Расплавы полимеров достаточно широкого ММР переходят в разряд гетерогенной жидкости, содержащей надмолекулярные высокоэластические образования – кластеры. Именно образование и распад кластеров предопределяет тиксотропию и вибротиксотропию расплавов полимеров. В дисперсных системах дисперсная фаза является зародышем образования кластерной структуры. Обратимая анизотропия текущих расплавов и растворов гибкоцепных полимеров при течении связана (в изотермическом рассмотрении)

с разностью свободной энергии Гиббса в покое и при течении, которая приравнивается доле внешней работы, запасенной в материале $\Delta y = \int_0^{\gamma_e} \tau_{12} d\gamma_e$ /569/ и сопровождается снижением энтропии макромолекул, тем большим, чем выше молекулярная масса.

У расплавов мономолекулярных полимеров ($M > M_c$) $\max d\Delta y/d\dot{\gamma}$ соответствует (независимо от M и, практически от T) одно и то же значение $\gamma_e = P_w/2\tau_{12} \approx 0,6$. При периодическом сдвиге расплавов полимолекулярных полимеров с частотой $\omega > 1/\theta_1$, ξ_A (независимо от ω) практически постоянна, что свидетельствует об избирательности действия периодического сдвига большой амплитуды на узкие фракции ММР.

При высоких степенях наполнения расплавов уменьшается ξ_A , расширяется спектр времен релаксации преимущественно в области больших θ ; образуется вторичное "плато", что позволяет аппроксимировать такие композиты упруго-вязкопластическими моделями. Однако вплоть до предельных эффективных концентраций, соответствующих примерно кубической упаковке дисперсных частиц (с граничным слоем) наполненный расплав способен к неограниченному течению. Если $C > C_{np}$ - система дилатантна.

У расплавов полимеров кластерное течение и сопровождающие его существенно нелинейные эффекты наступают при скоростях деформирования $\dot{\gamma}_0^*$, когда вклад инерционных сил пренебрежительно мал. Это позволило для изотермических условий сформулировать критерий наступления кластерного течения. Он определяется также из результатов частотной зависимости сопротивления расплава периодическому сдвигу малой амплитуды, наложенному на стационарное течение.

Установлены виды феноменологических реологических уравнений состояния приводящих к различным прогнозам $\dot{\gamma}_0^*$. Показано, что для коротационных квазилинейных моделей, описывающих реологические свойства мономолекулярных полимеров, $\dot{\gamma}_0^*$ соответствует

$$d^2 P_w / 4 dj^2 = d^2 \Delta_y / dj^2 = 0.$$

Для реологии дисперсных систем (цементного теста, бетонов) существенно было показать, что вязкость нельзя рассматривать как функцию амплитуды смещения или ее производных по времени. Исследование зависимости вязкости от амплитуды напряжения или скорости деформации позволило обосновано назначать режимы формования, включая определение оптимального пригруза.

Наполненные рубленными волокнами суспензии моделируют течение растворов полимеров (преимущественно жесткоцепных) не только по характеру кривых течения, но, в определенной мере, и по переходу к кластерной структуре при напряжениях и скоростях сдвига, когда разориентирующее действие броуновского движения преодолено. По-видимому переход к кластерному механизму течения и сопровождающие этот переход эффекты присущи макромолекулярным жидкостям и волокнистым суспензиям/570/. Образование кластерной структуры жидкости обуславливает существенное снижение коэффициентов вязкости и разности нормальных напряжений с увеличением скорости сдвига.

Эффект вибротиксотропии сводится к ослаблению сетки зацеплений макромолекул за счет перехода в кластеры той области ММР, которая предопределяет высокую вязкость расплава полимера. Феноменологически такой механизм описывается, например, изменением спектра времен релаксации в области обратной частоты периодического сдвига ("щель" в спектре).

В области механической спектрометрии отверждающихся полимеров разработана методика разграничения этапов гелеобразования, которая может быть использована при изучении механизмов отверждения разных компаундов; для определения их "живучести"; для длительности отверждения, при которой целесообразно применять периодическое деформирование для тиксотропного разжижения компаунда и ускорения дальнейшего отверждения.

Основные выводы по работе:

1. Установлена вибротиксотропия расплавов полимолекулярных и наполненных полимеров. Определен интервал частот, амплитуд деформирования и напряжений, в пределах которого вибротиксотропные воздействия на расплавы термопластов обратимы.

Влияние периодического сдвига больших амплитуд на вязкость и вязкоупругость расплава термопластов с точностью, достаточной для большинства практических целей, описывает тиксотропная модель вязкоупругой жидкости.

2. Проявления вибротиксотропии существенно зависят от отношения частоты релаксационного перехода из вязкотекучего в высокоэластическое состояние к частоте деформирования. Зависимости амплитуды напряжения от амплитуды деформации у расплавов полимолекулярных, а также наполненных полимеров на частотах сдвига, соответствующих релаксационной области высокоэластичности, могут иметь экстремумы.

3. Вибротиксотропное воздействие не только обратимо снижает вязкость и модуль сдвига на этапе завершения внутриглобулярного сшивания эпоксипластов, но и ускоряет процесс их последующего отверждения. Отдельные этапы гелеобразования, в частности превалирование роста разветвленных макромолекул (микрогелевых частиц), внутри- и межглобулярного сшивания, удастся отделить по минимумам низкочастотного динамического аналога модуля высокоэластичности

$$G_{e\dot{\gamma}} = G'' t \dot{\gamma} \delta \quad \text{при малых амплитудах сдвига.}$$

4. Определены количественные критерии, отделяющие наполненные расплавы от высоконаполненных и показано, что по влиянию на конечную зону (область текучести) спектра времен релаксации увеличение концентрации наполнителя не эквивалентно снижению температуры. Наполненные и высоконаполненные расплавы полимеров не обладают физическим пределом текучести.

5. Увеличение скорости сдвига расплава композита приводит к снижению η_c/η_n и α_c/α_m , причем $\eta_c/\eta_n > \alpha_c/\alpha_m$, а $\alpha_c(\dot{\gamma})$ стремится к $\alpha_m(\dot{\gamma})$, что объясняется утратой частицами наполнителя связей с высокомолекулярными фракциями матрицы.

Интегральные реологические уравнения состояния с общей (релаксационной и модульной) нелинейностью способны с достаточной точностью описать вискозиметрические функции наполненных систем.

6. При однородном сдвиговом течении концентрированной композиции монодисперсных рубленых волокон в вязкой матрице механизм течения с некоторого напряжения сдвига изменяется – возникают дискретные образования – кластеры, в которых волокна ориентированы и их концентрация увеличена. В процессе формирования кластеров $d\delta_{12}/d\dot{\gamma} < 0$ и $dP_w/d\dot{\gamma} < 0$, причем P_w , определяемая по давлению на рабочие поверхности ротационного дискового реометра может стать отрицательной. Последнее объяснено контракцией волокон в процессе их ориентации в кластерах. Выявлена аналогия между механизмом течения композиции монодисперсных волокон в вязкой матрице и растворов жесткоцепных полимеров, образующих жидкокристаллические структуры.

7. Определены экспериментально $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \eta'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0)$ и скорости установившегося стационарного сдвигового течения расплавов и растворов $\dot{\gamma}_0^*$, начиная с которых при наложении малоамплитудного периодического деформирования с частотой $\omega < \dot{\gamma}_0$ угол сдвига фаз между напряжением и деформацией становится больше $\pi/2$, а $\lim_{\omega/\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0} \alpha'(\omega, \dot{\gamma}_0) < 0$. Установлено, что такая реакция на периодический сдвиг возможна, если вторая производная накопленной при установившемся стационарном течении энергии по скорости сдвига отрицательна.

8. Критерий $d^2\alpha_y/d\dot{\gamma}^2 > 0$ предопределяет пределы однородного ламинарного сдвигового течения полимерной жидкости. Если

$d^2\Delta_y/dj^2 < 0$, то имеет место эластическая турбулентность, проявляющаяся в зависимости от ММР и вида течения (куэттовское, пуазейлевское) как разрушение расплава, искажение поверхности экструдата – возникновение в текущей полимерной жидкости надмолекулярной кластерной структуры, вихревых образований при течении концентрированных растворов. Методом малоуглового светорассеяния установлены кластеры в текущем расплаве полимера и оценены их размеры.

9. Испытания экструзии труб через головку с вибрирующим дорном в производственных условиях подтвердили эффективность использования вибротиксотропии для переработки наполненных полимеров, отдаления наступления разрушения экструдата.

10. Показано, что при виброформовании бетона вязкость и упругость цементного теста резко снижаются и достигается вторая линейная область деформирования. Обосновано использование линейной теории вязкоупругости для расчетов режимов виброформования. Предложен и внедрен в производственную практику метод вибропоршневого формования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малмейстер А.К. Виброползучесть бетона. -В сб.: Вопросы динамики и динамической прочности. Вып.4, Рига, Из-во АН Латвийской ССР, 1956, с.21-26.
2. Малмейстер А.К. Упругость и неупругость бетона. Рига, Из-во АН Латв.ССР, 1957, 202 с.
3. Малмейстер А.К. Статистическая интерпретация реологических уравнений. -Механика полимеров, 1966, №2, с.197-213.
4. Малмейстер А.К., Тамуж В.П., Тетерс Г.А. Сопротивление полимерных и композитных материалов. Рига, Зинатне, 1980, 572 с.
5. Уржумцев Ю.С., Максимов Р.Д. Прогностика деформативности полимерных материалов. Рига, Зинатне, 1975, 416 с.
6. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М., Химия, 1977, 440 с.
7. Трапезников А.А. О пределах текучести, критической упругой деформации релаксирующих коллоидных систем. -ДАН СССР, 1955, т.102, №6, с.1177-1180.
8. Куннос Г.Я. Вибрационная технология бетона. Л., Из-во литературы по строительству, 1967, 168 с.
9. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М., Химия, 1978, 544 с.
10. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977, 304 с.
11. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев, Наукова думка, 1980, 259 с.
12. Howard G.J., Shanks R.A. Influence of filler particles on the mobility of polymer molecules. II Effect of filler type. - J. Macromol. Sci. - Phys., 1981, v. B19, N2, p.167-176.
13. Вишняков И.И. Усиление эластомеров. -В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., ВИНТИ, 1975, т.6, с.130-147.

14. Соломко В.П. О явлении межструктурного наполнения и его влияние на свойства полимеров. -Механика полимеров, 1976, №1, с.162-166.
15. Бартенев Г.М. Влияние напряжения сдвига на вязкость линейных полимеров. -ВМС, 1964, т.6, №12, с.2155-2162.
16. Виноградов Г.В. Текущие полимерные системы и их наполнение. Часть I. Высокомолекулярные линейные аморфные полимеры узкого молекулярно-массового распределения. -Механика полимеров, 1977, №6, с.1062-1074.
17. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Л., Химия, 1976, 288 с.
18. Файтельсон Л.А. Исследование и использование тиксотропных свойств полимерных материалов. -Известия АН Латв.ССР, 1965, №3, с.42-49.
19. Файтельсон Л.А., Циприн М.Г. Зависимость вязкоупругих свойств полимеров от степени наполнения, частоты и градиента колебательной скорости сдвига. -Механика полимеров, 1968, №3, с.515-522.
20. Бриедис И.П., Яковлев Ю.П., Файтельсон Л.А. Изменение вязкоупругих характеристик высоконаполненного пластифицированного каучука при периодическом сдвиговом деформировании. - Механика полимеров, 1968, №3, с.428-437.
21. Philippoff W. Vibrational measurements with large amplitudes. - Trans. Soc. Rheol., 1966, v.10, N1, p.317-334.
22. Малкин А.Я., Ярлыков Б.В., Виноградов Г.В. Предстационарные режимы деформирования и тиксотропия полимеров. -В кн.: Успехи реологии полимеров. М., Химия, 1970, с.148-161.
23. Леонов А.И., Виноградов Г.В. Реология полимеров. Теория тиксотропии. -ДАН СССР, 1964, т.155, №2, с.407-409.
24. Ребиндер П.А. II Дополнение к п.9 §4 главы I2. -В кн.: Реология. М., Инлитиздат, 1962, с.818-822.

25. Ostwald W., Auerbach R. Uber die Viskosität kolloider Lösungen im Struktur, -Laminarer - und Turbulenzgebiet. -Kolloid - Zeitschrift, 1926, B.38, S.261-280.
26. Kulicke W.M., Jeberien H.E., Kiss H., Porter R.S. Visual observation of irregularities in polymer solutions at theta - conditions. -Rheol. Acta, 1979, v.18, p.711-716.
27. Kulicke W.M., Porter R. Irregularities in steady flow for non-Newtonian fluids between cone and plate. -J. Appl. Polym. Sci., 1979, v.23, p.953-965.
28. King R.G. A rheological measurement of three polyethylene melts. -Rheol. Acta, 1966, v.5, N5, p.35-41.
29. Трапезников А.А., Лесина Г.Н., Коротина Т.И. Неустойчивость процесса деформации паст и полимеров при переходе через пределы прочности структуры. -ЖФХ, 1972, т.46, №6, с.1380-1384.
30. Смирнова Н.М., Корепова И.В., Подольский Ю.Я. Зависимость начальной вязкости каучуков от давления. -В сб.: Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей. Вып. I, ЯПИ, Ярославль, 1978, с.96-98.
31. Виноградов Г.В. Течение, высокая эластичность и релаксационная характеристика полимерных систем. -ВМС, 1971, т.13, №2, с.294-310.
32. Виноградов Г.В. Реологические свойства монодисперсных линейных полимеров, их смесей и растворов. -В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., ВИНТИ, 1974, т.5, с.130-171.
33. Tordella J.P. Unstable flow of molten polymers: a second site of melts fracture. -J. Appl. Polym. Sci., 1963, v.7, N1, p.215-229.
34. Малкин А.Я., Леонов А.И. Неустойчивое течение полимеров. - В кн.: Успехи реологии полимеров. М., Химия, 1970, с.98-117.
35. Vinogradov G.W., Ivanova L.I. Viscous properties of polymer

melts and elastomers exemplified by ethylene-propylene copolymer. - Rheol. Acta, 1967, B.6, N3, S.209-222.

36. Bagley E.B., Schreiber H.P. Elasticity effects in polymer extrusion. -In: Rheology (F.R.Eirich, Ed.), v.5, N.-Y., Academic Press, 1969, p.93-125.
37. Tordella J.P. Fracture in the extrusion of amorphous polymers through capillaries. - J. Appl. Phys., 1956, v.27, p.454-458.
38. Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O. Dynamic of polymeric liquids. V.1, N.-Y., John Wiley and Sons, 1976, 470 p.
39. Каргин В.А., Китайгородский А.И., Слонимский Г.Л. О строении линейных полимеров. -Коллоидный журнал, 1957, т.19, №2, с.131-132.
40. Френкель С.Я. Общие принципы возникновения надмолекулярной организации полимеров. -В кн.: Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. М., Химия, 1968, с.478-502.
41. Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. Надмолекулярная структура аморфных полимеров. -ВМС, 1973, А XV, №5, с.1154-1167.
42. Привалко В.П., Липатов Ю.С. О складывании макромолекул в блочных полимерах. -ВМС, А XVI, 1974, №7, с.1562-1568.
43. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., Мир, 1971, 440 с.
44. Сарибан А.А., Бирштейн Т.М., Скворцов А.М. Изучение концентрированных растворов полимеров методом "машинного эксперимента". -ДАН СССР, 1976, т.229, №6, с.1404-1407.
45. Халатур П.Г. О структуре макромолекул в аморфном полимере. -Физика твердого тела, 1981, т.23, с.276-277.
46. Flory P.I. Introductory lecture: levels of order in amorphous polymers. A general discussion on organization

- of macromolecules in the condensed phase. Cambridge 25-27 Sept., 1979, - Faraday Discuss. Chem. Soc., 1979, N68, p.14-25.
47. Calyert P. Order in amorphous polymers. -Nature, 1978, v.271, N5645, p.507-508.
48. Longman G.W., Wignall G.D., Sheldon R.P. Investigation of short range ordering in polymers. 3. Studies of low molecular weight alkanes and molten polyethylene. -Polymer, 1979, v.20, N9, p.1063-1070.
49. Uhlmann D.R. Electron microscopy and SAXS studies of amorphous polymers. -Faraday Discuss. Chem. Soc., 1979, N 68, p.87-95.
50. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., Химия, 1977, 238 с,
51. Сирояма Кэндзо, Кита Синъитико. Молекулярная структура полиэтилена высокого давления. II Молекулярновесовое распределение образцов полиэтилена высокого давления. -Kobunshi Kagaku, 1971, v. 28, N310, p.161-166. (РЖ Химия, 1971, реф. 18с32).
52. Shroff R.N., Schida M. Effect of long-chain branching on the relation between steady-flow and dynamic viscosity of polyethylene melts. -J.Polym.Sci., Part A-2, 1970, v.8, p.1917-1925.
53. Папков С.П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. М., Химия, 1972, 312 с.
54. Nakajima N. Examination of a master curve method of characterizing steady-state flow of polymers. -J. Appl. Polym. Sci., 1970, v.14, N10, p.2661-2667.
55. Уильямсон, Бусс. Влияние образования межструктурных связей на кристаллизацию расплава при течении. -В кн.: Физическая химия полимеров за рубежом. М., Мир, 1970, с.121-140.

56. Peterlin A. Crystallization from a strained melt or solution. -Polym. Eng. Sci., 1976, v.16, N3, p.126-137.
57. Andersen P.G., Carr S.H. Crystal nucleation in sheared polymer melts. -Polym. Eng. Sci., 1978, v.18, N3, p.215-221.
58. Pennings A.I., Van der Mark I.M., Booij H.C. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solutions. -Kolloid. Z. und Z. Polymere, 1970, B.236, N2, S.99-111.
59. Abhiraman. Orientable polymer fluids suggestions from Eriksens theory of anisotropic fluids. -J. Polym. Sci. Polym Physics Ed., 1980, v.18, N1, p.127-156.
60. Pennings A.I., Pijpers M.M.I. On the kinetics of crystallization of polymers from stirred solutions. -Macromolecules, 1970, v.3, N2, p.261-262.
61. Френкель С.Я. -В кн.: Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров, Л., Химия, 1977, с.3-7.
62. Де Жен П.Ж. -В кн.: Жидкокристаллический порядок в полимерах, М., Мир, 1981, с.9-11.
63. Вшивков С.А., Тагер А.А., Беньковский А.Д. Фазовое равновесие растворов полимеров в гидродинамическом поле. -ВМС Б, 1978, т.ХХ, №8, с.603-606.
64. Бриедис И.П., Сульженко Л.Л., Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э. Реологические характеристики расплава низкомолекулярного полиэтилена вблизи температуры плавления. -Механика полимеров, 1973, №6, с.1129-1132.
65. Шерман Ф. Реология эмульсий. -В кн.: Эмульсии. Л., Химия, 1972, с.197-312.
66. Taylor G.I. The formation of emulsions in definable fields of flow. -Proc.Roy.Soc., 1934, A 146, p.501-523.

67. Bartok W., Mason S.G. Particle motions in sheared suspensions. VII. Internal circulation in fluid droplets. -J. Colloid Sci., 1958, v.13, p.293-307.
68. Bartok W., Mason S.G. Particle motions in sheared suspensions. -J. Colloid. Sci., 1957, v.12, p.243-362.
69. Forgacs O.L., Mason S.G. Particle motions in sheared suspensions. X Orbits of flexible threadlike particles. - J. Colloid. Sci., 1959, v.14, p.473-491.
70. Бусс. Структуры в расплавах полимеров. -В кн.: Физика полимеров. М., Мир, 1969, с.290-321.
71. Файтельсон Л.А., Циприн М.Г. Возможные механизмы течения расплавов полимеров. -Механика полимеров, 1971, №3, с.546-549.
72. Metzner A.B., Cohen Y., Rangel-Nafaile C. Inhomogenous flow of non-Newtonian fluids: generation of spatial concentration gradients. -J. of Non-Newtonian Fluids Mech., 1979, v.5, p.449-462.
73. Файтельсон Л.А. Простое сдвиговое деформирование полимеров в вязкотекучем состоянии. -Механика полимеров, 1969, №1, с.182-188.
74. Noll W. The foundations of mechanics and thermodynamics. Berlin, 1974, 324 p.
75. Rivlin R.S., Sawyers K.N. Nonlinear continuum mechanics of viscoelastic fluids. -Am. Rev. Fluids Mech., 1972, v.3, p.117-146.
76. Мидлман С. Течение полимеров. М., Мир, 1971. 260 с.
77. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров. М., Химия, 1979. 368 с.
78. Малинин Н.И.К вопросу об эффекте Вайссенберга. -Коллоидный журнал, 1960, т.22, №2, с.201-210.

79. Красовский В.Н., Воскресенский А.М. Сборник примеров и задач по технологии переработки полимеров, Минск, "Высшая школа", 1975. 320 с.
80. Наполнители для полимерных композиционных материалов (Справочное пособие). М., Химия, 1981. 736 с.
81. Малкин А.Я., Эпле Г.В., Грицук А.И. Влияние волокнистого наполнителя на вязкостные свойства среды. -Коллоидный журнал, т.34, №4, с.550-554.
82. Czarnecki L., White I.L. Shear flow rheological properties, fiber damage, and mastication characteristics of aramid-, glass- and cellulose- fiber- reinforced polystyrene melts. - J. Appl. Polym. Sci., 1980, v.25, p.1217-1244.
83. Файтельсон Л.А., Ковтун В.П. Экспериментальное исследование простого сдвигового течения моодисперсных волокнистых композиций. -Механика полимеров, 1975, №2, с.326-334.
84. Файтельсон Л.А., Ковтун В.П. Экспериментальное исследование простого сдвигового течения моодисперсных волокнистых композиций. II. -В сб.: Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей. Ярославль, ЯПИ, 1977, вып. I, с.61-62.
85. Kiss G., Porter R.S. Rheology of concentrated solutions of poly(γ -benzyl-glutamate). -J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1978, N.65, p.193-211.
86. Kiss G., Porter R.S. Rheology of concentrated solutions of helical polypeptides. -J. Polym. Sci., Polym. Physics Ed., 1980, v.18, p.361-388.
87. Ferry J.D. Viscoelastic properties of polymers. N.-Y., John Wiley, 1980, 641 p.
88. Нилсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных ком-

- позиций. М., Химия, 1978, 312 с.
89. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М., Химия, 1979, 440 с.
90. Payne A.R. Effect of dispersion on dynamic properties of filler-loaded rubbers. -Rubber Chem. and Techn., 1966, v.39, p.2-22.
- 91, Payne A.R. Dynamic properties of heat-treated butil vulcanizates. -J. Appl. Polym. Sci., 1963, v.7, p.873-885.
92. Payne A.R. Strainwork dependence of filler-loaded vulcanizates. -J. Appl. Polym. Sci., 1964, v.8, p.2661-2686.
93. Файтельсон Л.А. Тиксотропные изменения механических характеристик и структуры при установившихся режимах сдвигового деформирования расплавов полимеров. -Известия АН УССР, 1976, №7, (348), с.46-66.
94. Виноградов Г.В., Яновский Ю.Г., Исаев А.И. Воздействие вибраций на полимеры. -В кн.: Успехи реологии полимеров. М., Химия, 1970, с.79-97.
95. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. -М., Наука, 1980, 512 с.
96. Пановко Я.Г. Введение в теорию механических колебаний. М., Наука, 1971, 240 с.
97. Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э. Составляющие комплексного модуля при периодическом сдвиге текущей вязкоупругой жидкости. - Механика композитных материалов, 1981, №2, с.277-286.
98. Simons I.M. A servo-controlled rheometer for measurement of the dynamic modulus of viscoelastic fluids. -J. Sci. Instr., 1966, v.43, N12, p.887-892.
99. Симонс. Динамические свойства растворов полиизобутилена при установившемся течении. -В кн.: Физическая химия полимеров за рубежом. М., Мир, 1970, с.206-219.
100. Tanner R.I., Williams G. On the ortogonal superposition

- of simple shearing and small-strain oscillatory motions. - *Rheol. Acta*, 1971, v.10, N4, p.528-538.
- I01. Booij H.C. Influence of superimposed steady shear flow on the dynamic properties of non-Newtonian fluids. - *Rheol. Acta*, 1968, v.7, N3, p.202-209.
- I02. Прокунин А.Н., Исаев А.И., Липкина Э.Х. О параллельном наложении колебаний на стационарное сдвиговое течение полимерных жидкостей. - *Механика полимеров*, 1977, №4, с.699-705.
- I03. Katoaka T., Ueda S. Influence of superimposed steady shear flow on the dynamic properties of polyethylene melts. - *J. Polym. Sci.*, A2, 1969, N7, p.475-482.
- I04. Шроф Р., Шида М. Влияние скорости сдвига на релаксационный спектр расплавов полиэтиленов. - В кн.: *Вязкоупругая релаксация в полимерах*. М., 1974, с.150-165.
- I05. Файтельсон Л.А., Бриедис И.П. Критические режимы деформирования расплавов полимеров в ротационных реометрах с рабочим узлом конус-плоскость. - *Механика полимеров*, 1976, №4, с.718-723.
- I06. Booij H.C. Influence of superimposed steady flow on the dynamic properties of non-Newtonian fluids. 1. Measurements on non-Newtonian solutions. - *Rheol. Acta*, 1966, v.5, N3, p.215-221.
- I07. Booij H.C. Effect of superimposed steady shear flow on dynamic properties of polymeris. - *Ph.D.Thesis*, Leiden, 1970, 126 p.
- I08. Osaki K., Tamura M., Kurata M., Kotaka T. Complex modulus of concentrated polymer solutions in steady shear. - *J. Phys. Chem.*, 1965, v.69, N4, p.4183-4191.
- I09. Walters K., Jones T. Further studies on the usefulness of the Weissenberg rheologiometer. - In: *Proceeding of the fifth International Congress on Rheology*. Tokyo, 1970, v.4,

p.337-350.

- II0. Pipkin A.C. Small displacements superposed on viscometric flow. -Trans. Soc. Rheol., 1968, v.12:1, p.398-408.
- III. Laufer Z., Jalink H.L., Staverman A.J. Dynamic properties of some polymer solutions subjected to steady sheady shear superimposed on an oscillatory shear flow. 1. Experimental results. -Rheol. Acta, 1975, v.14, N7, p.641-649.
- II2. Powell R.L., Schwarz W.H. Rheological properties of aqueous poly (ethylene oxide) solutions in parallel superimposed flows. -Trans. Soc. Rheol., 1975, v.19:4, p.617-647.
- II3. Powell R.L., Schwarz W.H. Geometrical effect in the measurements of mechanical properties in parallel superposed flows. -J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1979, v.17, N6, p.969-985.
- II4. Циприн М.Г., Файтельсон Л.А. Влияние стационарного течения растворов полиизобутилена на его динамические характеристики, измеряемые в направлении течения. -Механика полимеров, 1970, №5, с.913-917.
- II5. Виноградов Г.В., Белкин И.М., Каргин В.А. Высокая эластичность, сдвиговая прочность и развитие установившегося вязкого течения в текущих полимерах. -ДАН СССР, 1963, т.148, с.369-372.
- II6. Малкин А.Я., Леонов А.И. О критериях неустойчивости режимов сдвиговых деформаций упруго-вязких полимерных смесей. - ДАН СССР, 1963, т.151, №2, с.380-383.
- II7. Katoaka T., Ueda S. Flow behavior of polydimethylsiloxane. - J. Polym. Sci., 1965, v.A3, N8, p.2947-2954.
- II8. Cogswell F.N. The influence of pressure of the viscosity of polymer melts. -Plast. and Polym., 1973, v.41, N151, p.39-43.

- I19. Бризицкий В.И. Поляризиционно-оптическое исследование полимеров в широком диапазоне напряжений. Диссертация на соискание уч. степени канд. хим. наук. Москва, Институт нефтехимического синтеза АН СССР, 1977, 172 с.
- I20. Han C.D., Drexler L.H. Studies of converging flows of viscoelastic polymeric melts. -J. Appl. Polym. Sci., 1973, v.17, p.2329-2393.
- I21. Choi S.Y., Nakajima N. The effect of pressure on non-Newtonian flow. -In: Proc. 5th Intern. Congr. on Rheology, Tokyo, 1970, v.4, p.287-293.
- I22. Tokiura S., Ogihara S., Takaki T., Sasaki H. The effect of pressure on the viscoelasticity of high polymer liquids. - In: Proc. 5th Intern. Congr. on Rheology. Tokyo, 1970, v.4, p.275-286
- I23. Yamada M., Porter R.S. Compression effect in the capillary flow of polycarbonate. -J. Appl. Polym. Sci., 1974, v.18, N6, p.1711-1724.
- I24. Katsuhiko J., Torao O. Effect of hydrostatic pressure on extrusion flow of molten plastics. -Jap. Plast., 1972, v.6, N3, p.12-17.
- I25. Goldblatt P.H., Porter R.S. A comparison of effect of pressure on the viscosity of amorphous polymers. -J. Appl. Polym. Sci., 1976, v.20, N5, p.1199-1208.
- I26. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Comparative description of the peculiarities of deformation of polymer and plastic disperse systems. -Rheol. Acta, 1966, v.5, N3, p.188-193.
- I27. Каракин А.В., Леонов А.И. Об автоколебаниях при истечении полимерных расплавов из капилляра. -Журнал прикладной механики и технической физики, 1968, №3, с.110-114.
- I28. Белкин И.М., Виноградов Г.В., Леонов А.И. Ротационные приборы. М., Машиностроение, 1968, 272 с.

- I29. Леонов А.И. Об описании реологического поведения упруговязких сред при больших упругих деформациях. Институт проблем механики АН СССР, М., 1973, препринт №34, 63 с.
- I30. Леонов А.И., Липкина Э.Х., Прокунин А.Н. Теоретическое описание потери текучести полимерных жидкостей при их интенсивном деформировании. -Журнал прикладной механики и технической физики, 1976, №4, с.86-93.
- I31. Пасхин Е.Д., Ринкявичюс Б.С. О движении низкомолекулярного полиизобутилена в капиллярах при больших скоростях деформации. -Механика полимеров, 1976, №4, с.724-730.
- I32. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Шумский В.Ф. Реологические свойства бутилкаучуков и низкомолекулярного полиизобутилена. -В сб.: Успехи реологии. М., Химия, 1970, с.206-228.
- I33. Tordella J.P. Unstable flow of molten polymers. -In: Rheology (F.R.Eirich, Ed.), v.5, N.-Y., Academic Press, p.57-92.
- I34. Uhland E. Das anomale Fließverhalten von Polyäthylen hoher Dichte. -Rheol. Acta, 1979, v.18, p.1-24.
- I35. Торнер Р.В. Теоретические основы переработки полимеров. М., Химия, 1977, 464 с.
- I36. Grawley R.L., Graessley W.W. Geometry effects on stress transient data obtained by cone and plate flow. -Trans. Soc. Rheol., 1977, v.21, p.19-49.
- I37. Paddon D.I., Walters K. On edge effects and related sources in rotational rheometry. -Rheol. Acta, 1979, N5, p.565-575.
- I38. Николаев В.Н., Кольцов Н.Н., Алексеев А.И. Исследование кинетики и механизма отверждения эпоксиуретановых смол. -В сб.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1980, с.43-48.
- I39. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смо-

- лам. М., Энергия, 1973, 415 с.
- I40. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М., Наука, 1979, 248 с.
- I41. Heijboer J. The torsion pendulum in the investigation of Polymers . -Polym. Eng. Sci., 1979, v.19, N10, p.664-675.
- I42. Яновский Ю.Г., Френкин Э.И., Харина М.Г., Муравьев Н.С., Виноградов Г.В. Вязкоупругие свойства эпоксидных композиций в процессе их структурирования. -Пластмассы, 1977, №7, с.10-11.
- I43. Соколов Е.А., Максимов Р.Д. Возможность предсказания ползучести армированного полимерными волокнами пластика по свойствам компонентов. -Механика полимеров, 1978, №6, с.1005-1012.
- I44. Henson J.H.L., Lovett A.J., Learmonth G.S. Use of the Ferol-Weissenberg rheogoniometer to follow the early stages of cure of polyester resin. -J. Appl. Polym. Sci., 1967, v.11, p.2543-2552.
- I45. Файтельсон Л.А., Киселева В.Д., Алксне В.И. Периодическое сдвиговое деформирование эпоксидной композиции при ее отверждении. -Механика полимеров, 1971, №2, с.301-306.
- I46. Гордон М. Сеточная теория высокоэластичности (обзорный доклад). -В кн.: Труды Международной конференции по каучуку и резине. М., 1971, с.23-38.
- I47. Gordon M., Kijiwara K. Der kritisch - verzweigte Zustand der Materie. -Plaste und Kautschuk, 1972, B.19, S.245-249.
- I48. Flory P.J. Principles of polymer chemistry. N.-Y., 1953, 672 p.
- I49. Stockmayer W.H. Theory of mol. size distribution and gel formation in branched polymers. II. General cross linking. - J. Chem. Phys, 1944, v.12, p.125-131.

- I50. Gordon M., Scantlebury G. The theory of branching processes and kinematically controlled zing - chain competition processes. -J. Polym. Sci., 1968, Part C, v.16, p.3933-3938.
- I51. Dutta A., Ryan M.E. Effect of fillers on kinetics of epoxy cure. -J. Appl. Polym. Sci., 1979, v.24, p.635-649.
- I52. Каменский М.Г., Голубев В.А., Корохов В.П., Кульков А.А., Молчанов Ю.М., Харченко Е.Ф. К вопросу исследования структуры органопластиков, армированных полигетероариленовыми волокнами. -Механика композитных материалов, 1982 (в печати).
- I53. Руденко И.Ф. Теория вибрационного формирования железобетона и ее применение в практике. Автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук. ГОССТРОЙ СССР НИИЖБ, М., 1980, 48 с.
- I54. Шмигальский В.Н. Проблема интенсификации и повышение качества виброуплотнения бетонных смесей. Новосибирский институт инженеров железнодорожного транспорта. Автореферат докторской диссертации, Новосибирск, 1968, 31 с.
- I55. Behavior of fresh concrete during vibration. Reported by ACI comitee 309. -ACI J., 1981. January-February, p.36-53.
- I56. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М., Стройиздат, 1981, 464 с.
- I57. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Новые свойства жидкостей. М., Наука, 1971, 176 с.
- I58. Урьев Н.Б., Михайлов Н.В. Коллоидный цементный клей и его применение в строительстве. М., Стройиздат, 1967, 175 с.
- I59. Урьев Н.Б., Михайлов Н.В., Ребиндер П.А. Управление реологическими свойствами концентрированных дисперсий цемента в воде для получения наиболее прочной структуры клеящей прослойки цементного камня. -В сб.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М., Наука, 1966, с.281-289.

- I60. Файтельсон Л.А., Бриедде В.А. Влияние вибрирования на эффективную вязкость цементного теста. -В сб.: НИИЖБ "Теория формирования бетона" под ред.А.Е.Десова и И.Ф.Руденко, М., 1969, с.89-101.
- I61. Ritchie A.G. The rheology of fresh concrete. -"Journal of the construction division. Proceeding of the Society of civil Engineers". 1968, v.94, N1, p.55-74.
- I62. Ивянский Г.Б. Транспорт строительных растворов по трубам. М., Стройиздат, 1957, 154 с.
- I63. АС и А СССР. НИИОМТП. Инструкция по транспортированию и нагнетанию строительных растворов по трубопроводам. М., Госстройиздат, 1962, 72 с.
- I64. Pliskin I., Tokita N. Bound rubber in elastomers: analysis of elastomer - filler interaction and its effect on viscosity and modulus of composite systems. -J. Appl. Pol. Sci., 1972, v.16, N2, p.473-492.
- I65. Cusens A.R., Harris I. The mechanical properties of cement pastes in oscillatory shearing motion. -A paper presented to a conference "The Rheology of Building and Road Materials". University of Sheffield. 4-5 April, 1967.
- I66. Циприн М.Г., Файтельсон Л.А. Обработка и интерпретация результатов экспериментов по нелинейному периодическому деформированию тиксотропных сред. -Механика полимеров, 1972, №4, с.689-696.
- I67. Сорокер В.И., Довжик В.Г. Жесткие бетонные смеси в производстве сборного железобетона. М., Стройиздат, 1964, 307 с.
- I68. Десов А.Е. Структурная вязкость цементного раствора и бетонной смеси. -В кн.: Труды совещания по теории технологии бетонов. Из-во АН Армянской ССР, Ереван, 1956, с.43-79.
- I69. L'Hermite M.R., Tournon M.G. La vibration du Beton frais. - Annales de l'Institut Technique du Batiment et des Travaux

170. Файтельсон Л.А. Определение вязкости вибрируемой бетонной смеси. -В кн.: Исследования по бетону и железобетону. Вып.2, из-во АН Латв.ССР, Рига, 1957, с.21-31.
171. Урьев Н.Б., Михайлов Н.В. Исследование взаимозависимости сдвиговой вибровязкости от кинетики уплотнения цементно-песчаных бетонных смесей. -В кн.: Теория формирования бетона. М., НИИЖБ, 1969, с.81-88.
172. Куннос Г.Я. Реологические задачи вибрационной технологии бетона. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора техн.наук. АН Латв.ССР, Рига, 1971, 30 с.
173. Десов А.Е., Светинская И.А. Режимы формирования силикатных смесей вибрационным способом. -В кн.: Технология и свойства тяжелых бетонов. Вып. II. М., Стройиздат, 1959, с.109-123.
174. Классен В.И., Литовко В.И., Краснов Г.Д., Благова З.С. Методы улучшения физико-механических свойств структурированных суспензий. М., Наука, 1968, 175 с.
175. L'Hermitte, Mariani. Contribution a l'etude de la vibration du beton. -Annales de l'Institut Technique du Batiment. 1936, t.1.
176. Лермит Р. Проблемы технологии бетона. М., Госстройиздат, 1959, 294 с.
177. Штаерман Ю.Я. Виброактивированный бетон. Тбилиси, "Сабчота Сакартвело", 1963, 181 с.
178. Десов А.Е. Вибраторы для бетона. М., Машгиз, 1949, 200 с.
179. Десов А.Е. О рациональных режимах вибрирования бетонных смесей. -В кн.: Труды НИИЖБ АС и А СССР. Вып. II, М., Госстройиздат, 1969, с.4-68.
180. Куннос Г.Я., Зилауцс А. К методике учета влияния массы частиц вибрируемых бетонных смесей. -Известия АН Латв.ССР,

1960, №5, с.43-48.

181. Куннос Г.Я. О схематизации механизма вибрирования бетонных смесей. -В сб.: Исследования по бетону и железобетону. Вып. II, Рига, из-во АН Латв.ССР, 1957, с.5-20.
182. Михайлов Н.В. Физико-химическая теория бетона и основные положения новой технологии бетона и железобетона. Материалы к IV сессии АС и А СССР, 1958, 27 с.
183. Green H. Compaction of mortar and concrete by vibration. - Civil Engineering and Public Works Review. 1962, April-May, pp. 467-469, 632-634.
184. Файтельсон Л.А., Бреслав И.Б. Собственные колебания частиц бетонной смеси и выбор режимов виброуплотнения. -В кн.: НИИЖБ Госстроя СССР, "Структура, прочность и деформации бетонов", М., Госстройиздат, 1966, с.164-184.
185. Файтельсон Л.А., Линартс П.П., Бриедис И.П. Вертикальное формование сборных железобетонных конструкций методом вибрирующего поршня. -В кн.: Труды НИИЖБ. Вып.33, М., Стройиздат, 1964, с.292-333.
186. Kirkham R.H.H., White M.G. The compaction of concrete road slabs. -Road Research Technical Paper. N54. London, Her Majesty's Stationery Office, 1962, 61 p.
187. Шмигальский В.Н. Формование изделий на виброплощадках. М., Стройиздат, 1968, 104 с.
188. Инструкция по продолжительности и интенсивности вибрации и по подбору состава бетонной смеси повышенной удобоукладываемости. НИИЖБ, М., Стройиздат, 1968, 46 с.
189. Урьев Н.Б., Сливак Э.И. Изменение энергии активации в процессе структурообразования в концентрированных дисперсных системах. -Коллоидный журнал, 1981, т.43, №1, с.184-186.
190. Урьев Н.Б. Закономерности структурообразования высококонцентрированных дисперсных систем в динамических условиях. -Коллоидный журнал, 1978, т.40, №5, с.915-923.

191. Иориш Ю.И. Виброметрия. -М., Из-во машиностроит. лит., 1963, 772 с.
192. Десов А.Е., Надольский В.И. Физико-технические свойства тяжелых бетонов, предназначенных для защиты от радиоактивных воздействий. -В сб.: Труды НИИЖБ. Вып. II, "Технология и свойства тяжелых бетонов", М., Стройиздат, 1959, с.69-108.
193. Файтельсон Л.А. Изготовление послойно-неоднородного бетона методом расслоения его составляющих при вибрировании. -В сб.: Исследования по бетону и железобетону. Вып.5, Рига, 1960, из-во АН Латв.ССР, с.79-90.
194. Файтельсон Л.А., Файтельсон В.А. Способ формования железобетонных конструкций переменного объемного веса. Авторское свидетельство СССР, №147506, класс 806, I07, 37a,5 с приоритетом от 06.06.1959 - "Бюллетень изобретений" 1962, №10.
195. Ковтун И.П. Уплотнение жестких активизированных бетонных смесей. -В сб.: Шлаковые заполнители и бетоны на их основе, Киев, 1958.
196. Ахвердов И.Н., Шалимо М.А. Ультразвуковое вибрирование в технологии бетона. М., Стройиздат, 1969, 135 с.
197. Ковтун И.П. Активизированные растворы, бетоны и изделия из доменных шлаков. Киев, Госстройиздат УССР, 1962, 136 с.
198. Сорокер В.И., Соколов В.А. Применение пригруза при формировании изделий из жестких бетонных смесей. -М., 1967.
199. Архангельский Г.К. Экспериментальное исследование процесса вибропрессования бетонных смесей. -В сб.: Труды ВНИИГС. Вып.24, Л., 1967, с.1.
200. Справочник по производству сборных железобетонных изделий под ред. Б.Г.Скрамтаева и П.К.Балатьева, I (раздел IV, гл.1), М., Стройиздат, 1965, 478 с.
201. Справочник по производству сборного железобетона. Под ред.

- А.Л. Калищук, Киев, Буд вельник, 1964, 348 с.
202. Министерство строительства СССР. Информационное сообщение №7. "О применении жестких бетонов для изготовления сборных тонкостенных железобетонных конструкций". М., 1955.
203. Скраттаев Б.Г., Шубенкин П.Ф., Будилов А.А. Способы получения быстротвердеющего высокопрочного бетона. -Строительная промышленность, 1955, №2, с.34-35.
204. Брауде Ф.Г. О выборе величины давления пневмопригруза при формировании изделий на вибрационных площадках. -В кн.: Труды НИИЖБ, вып.33, М., Стройиздат, 1964, с.197-204.
205. Брауде Ф.Г. Сравнительное исследование процесса уплотнения бетонных смесей на вибрационных, вибрационно-ударных и ударных столах. -В сб.: Труды ВНИИГС. №20, Л., 1962, 124 с.
206. Савинов О.А., Брауде Ф.Г., Мамонтов И.И., Осмаков С.А. Пути совершенствования вибростолов для формирования железобетонных изделий. -В кн.: Сборник трудов НИИЖБ. Вып.33, М., Стройиздат, 1964, с.126-141.
207. Вибрационные машины в строительстве и производстве строительных материалов. Справочник под ред.Баумана В.А., Быковского И.И., Гольдштейна Б.Г. М., Машиностроение, 1970, 575 с.
208. Справочник "Вибрации в технике", том.4, М., Машиностроение, 1981, 510 с.
209. Макаров В.А., Цейтлин С. Формовочные установки для производства многопустотных железобетонных изделий. М., Машгиз, 1961, 172 с.
210. Лавринович Е.В., Савинов О.А. Изготовление железобетонных изделий виброштампованием. М., Стройиздат, 1961, 139 с.
211. Ионов Ю.К. Оборудование для формирования железобетонных изделий. Киев, Будівельник, 1969, 142 с.
212. Гирштель Г.Б. К вопросу уплотнения бетонных смесей поверх-

- ностным вибрированием. -В кн.: Строительные конструкции Межведомств.научн.сборник, вып.13, Киев, Будівельник, 1969, с.154-157.
213. Морз Ф. Колебания и звук. М.-Л., 1949, из-во техн.-теор. лит-ры, 496 с.
214. Стрелков С.П. Введение в теорию колебаний. М., Наука, 1957, 437 с.
215. Сакович Л.В. Исследование машин вибрационного действия. -В кн.: Киевский инженерно-строительный ин-т. Сб. научных трудов. Вып.17, Киев, 1961, с.7-19.
216. Чуркин Ю.М. Виброобработка бетонных смесей (Обзор). М., Центр. Ин-т информации по гражданскому строительству и архитектуре, 1970, 68 с.
217. Михайлов Н.В., Воробьев Ю.Л., Лишанский Б.А., Бондарский Е.М. Уплотнение жестких бетонных смесей в кассетных установках и на виброплощадках. -Механизация строительства, 1970, №2, с.11-12.
218. Шмигальский В.М. Станковое вибрирование бетонных смесей. Ростов, Ростовское книжное издательство, 1961, 88 с.
219. Дзенис В.В., Лапса В.Х. Ультразвуковой контроль твердеющего бетона. Л., Стройиздат, 1971, 112 с.
220. Ferrar N.S. Vibration waves in concrete. -The Engineer, 1958, Sept., 5.
221. Петрунькин Л.П. Вибраторы для бетона. -В кн.: Труды ЛИИС, Л., 1939.
222. Надольский В.И. Результаты исследований новых конструкций глубинных вибраторов. -В кн.: Вибрационная техника. Материалы конференции, М., НИИИнфстройдормаш, 1966, с.134-138.
223. Гольдштейн Б.Г., Петрунькин Л.П. Глубинные вибраторы для уплотнения бетона. Конструкция, теория и расчет. М., Машиностроение, 1966, 172 с.

224. Баркан Д.Д. О распространении установившихся колебаний в грунте. -В кн.: Труды ВИОС, М.-Л., 1934.
225. Десов А.Е. Исследование внутренних вибраторов для бетонов. - Инженерный сборник. 1950, т.6.
226. Миклашевский П. Вибраторы для бетона гидротехнических сооружений. -Гидротехническое строительство, 1962, №7, с.9-14.
227. Иванов В.Г. Глубинные вибраторы для гидротехнического строительства. -Гидротехническое строительство, 1962, №7, с.14-15.
228. Шульман З.П., Алейников С.М., Хусид Б.М., Якобсон Э.Э. Реологические уравнения состояния текучих полимерных сред (анализ состояния проблемы). Препринт. Минск, АН БССР, Ин-т тепло- и массообмена, 1981, 46 с.
229. Тобольский А. Структура и свойства полимеров. М., Химия, 1964, 324 с.
230. Рейнер М. Деформация и течение. М., Из-во нефтяной и горно-топливной л-ры, 1963, 322 с.
231. Jeffery G.B. The motion of ellipsoidal particles immersed in viscous fluids. -Proc. Roy. Soc., 1923, v.A 102, p.161-179.
232. Sprigs T.W., Bird R.B. Some nonlinear viscoelastic models with inclusion of results from molecular theory. -Ind. Eng. Chem., 1965, v.4, p.182-186.
233. Fruh S.M., Rodriguez F., Manning A.J. Predicting non-linear viscosity and elasticity from zero shear parameters in Pao-Rouse model. -ACS Polymer Prepr., 1969, v.10, p.131-136.
234. Rouse P.E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. -J. Chem. Phys. 1953, v.21, p.1272-1280.
235. Зимм В. Динамика полимерных молекул в разбавленном раство-

- ре: вязкоупругие свойства, двойное лучепреломление и диэлектрические потери. -В кн.: Физика полимеров. М., Инлитиздат, 1960, с.379-411.
236. Bird R.B., Carreau P.I. A non-linear viscoelastic model for polymer solutions and melts. -Chem. Engng. Sci., 1968, v.23, p.427-434.
237. MacDonald I.F. Rate-depedent viscoelastic models. I. Experimental results as guidelines in selecting the memory function. -Rheol. Acta, 1975, v.899-905.
238. Якобсон Э.Э. Влияние наполнения на вязкость, упругость и вязкоупругость текучих полимеров. Диссертация на соискание уч.степени к.т.н. Институт механики полимеров. Рига, 1978, 240 с.
239. Lodge A.S. Constitutive equations from molecular network theories for polymer solutions. -Rheol. Acta, 1968, v.7, p.379-392.
240. Carreau P.I., MacDonald I.F., Bird R.B. A nonlinear viscoelastic model for polymer solutions and melts. II. -Chem. Engng. Sci., 1968, v.23, p.901-911.
241. Gross B. Mathematical structure of theories of viscoelasticity. Paris, Hermann, 1953, 70 p.
242. Гольберг И.И. Механическое поведение полимерных материалов. М., Химия, 1970, 192 с.
243. Якобсон Э.Э. Итеративный метод определения спектра времен релаксации по составляющим комплексного модуля сдвига. - Механика полимеров, 1975, №6, с.1069-1076.
244. Якобсон Э.Э., Файтельсон Л.А. Реология наполненных полимеров. Установившееся сдвиговое течение и периодическое деформирование. II Методика определения касательных, первой разности нормальных напряжений, а также частотной зависимости составляющих комплексного модуля с учетом особеннос-

- тей, налагаемых дисперсным наполнителем. -Механика полимеров, 1977, №6, с.1125.
245. Файтельсон Л.А., Циприн М.Г. Амплитудно-частотный реометр. Авторское свидетельство СССР №527139. -Бюллетень изобретений, 1969, №35.
246. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев, Наукова думка, 1971, 536 с.
247. Faitelson L.A. Rheological properties of filled polymer melts. -Int. J. Polymeric Mat., 1980, v.8, N 2-3, p.207-223.
248. Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э., Гутманас Б.Ю. Влияние наполнения, высокомолекулярных добавок и температуры на реологические характеристики расплавов и растворов полимеров. Доклад на VI симпозиуме по реологии полимеров. ИХС АН СССР, Москва, 18-22 мая 1971 г.
249. Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э. Реология наполненных полимеров. Установившееся сдвиговое течение и периодическое деформирование. I Спектры времен релаксации. Вязкость. -Механика полимеров, 1977, №6, с.1075-1083.
250. Файтельсон Л.А. Влияние концентрации твердых дисперсных частиц на вязкость и высокоэластичность полимеров в текучем состоянии. -В сб.: I Всесоюзная конференция по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. Вып.III. Ташкент, 1980, с.35-36.
251. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Plotnikova E.P., Sabsai O.Ya., Nikolayeva N.E. Viscoelastic properties of filled polymers. - Int. J. Polymeric Mater., 1972, v.2, N1, p.1-27.
252. Трапезников А.А., Тараненко В.Г. Влияние периодического однонаправленного деформирования на свойства растворов поли-

- изобутилена, наполненных аэросилом. -Коллоидный журнал, 1976, т.38, с.305-311.
253. Хашин Э. Вязкоупругое поведение неоднородных сред. -Прикладная механика, 1965, №3, с.174-182.
254. Christensen R.M. Viscoelastic properties of heterogeneous media. -J. Mech. Phys. Sol., 1969, v.17, p.23-41.
255. Усков И.А. О механизме действия наполнителя на свойства и структуру аморфных полимеров. Автореферат докторской диссертации. Киев, 1969, 52 с.
256. Крокоский З. Вязкоупругие композиционные материалы. -В кн.: Современные композиционные материалы. М., Мир, 1970, с.159-190.
257. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М., Химия, 1980, 304 с.
258. Фриш Г.Л., Симха Р. Вязкость коллоидных дисперсий и растворов, содержащих макромолекулы. -В кн.: Реология. М., Инлитиздат, 1962, с.612-711.
259. Rutgers R. Relative viscosity and concentration. -Rheol. Acta, 1962, v.2, p.305-348.
260. Lee D.I. The viscosity of concentrated suspensions. - Trans. Soc. Rheol., 1969, v.13, p.273-288.
261. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. -J. Colloid. Sci., 1951, v.6, p.162-170.
262. Thomas D.G. Transport characteristics of suspension: VIII A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles. -J.Colloid.Sci., 1965, v.20, p.267-277.
263. Sauders F.L. Rheological properties of monodisperse latex systems. Concentration dependence of relative viscosity. -J. Colloid. Sci., 1961, v.16, p.13-22.
264. Исмаилов Т.М., Сагалаев Г.В. Влияние кремнезема различной дисперсности на реологические свойства расплава полипропи-

- лена. -Пластмассы, 1968, №4, с.44-48.
265. Малинский Ю.М., Эпельбаум И.В., Иванова Л.И., Виноградов Г.В., Каргин В.А. Оценка толщины "адсорбированного" слоя полимера на твердых поверхностях. -ВМС, 1966, т.8, с.1886-1889.
266. Бахрах Т.С., Малинский Ю.М. Толщина адсорбированно-солевых слоев битума на поверхности наполнителя и ее зависимость от температуры. -Коллоидный журнал, 1973, т.35, с.431-436.
267. Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Шумский А.Ф., Сергеева Л.М. Исследование толщины адсорбированных слоев олигомеров на твердой подложке. -ВМС, 1973, т.А 15, с.2243-2248.
268. Циприн М.Г., Файтельсон Л.А. Особенности течения расплава полиэтилена низкой плотности, наполненного метасиликатом кальция. -Механика полимеров, 1969, №4, с.693-697.
269. Гутманас Б.Ю., Файтельсон Л.А. Вязкоупругие характеристики расплавов наполненного полиэтилена. -Механика полимеров, 1971, №3, с.558-560.
270. Файтельсон Л.А., Алексеенко А.И. Влияние наполнения на вязкость и вязкоупругость расплавов полиэтиленов низкой плотности. Сообщение 1. -Механика полимеров, 1976, №3, с.478-486.
271. Файтельсон Л.А., Алексеенко А.И. Влияние наполнения на вязкость и вязкоупругость расплавов полиэтилена низкой плотности. Сообщение 2. -Механика полимеров, 1977, №1, с.122-126.
272. Хауард Р., Манн Дж. Армированные термопласты. -В кн.: Механические свойства новых материалов. М., Мир, 1966, с.202-221.
273. Frommelt H. Zur Entwicklung von anorganisch - organischen Verbunden. -Plaste und Kautschuk, 1979, B.20, N10, S.721-727.

274. Поне Д.А., Ирген Л.А., Заране С.А. Об оценке вязкостных свойств наполненного полиэтилена и полистирола в присутствии пластификатора. -В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига, РПИ, 1969, вып.2, с.86-90.
275. Ирген Л.А., Поне Д.А., Манвелян М.Г., Григорян Г.О., Путанс А.В., Киенкас О.П. Полимерная композиция. Авторское свидетельство СССР №410051. Открытия. Изобретения. Пром. образцы. Товарные знаки. 1974, №1, с.88.
276. Поне Д.А., Ирген Л.А. Метасиликат кальция - наполнитель для полиолефинов. -Известия АН Латв.ССР, 1979, №6 (383), с.128-131.
277. Мустафаев Э., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Виноградов Г.В. Реологические свойства полиизобутилена. -ВМС, 1964, т.6, №8, с.1515-1521.
278. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Прозоровская И.В., Каргин В.А. Реология полимеров. Об универсальности температурно-инвариантной характеристики вязкости полимерных систем. -Д АН СССР, 1964, т.154, №4, с.890-893.
279. Cooper W.M., Pollett W.F. O.The shear modulus of flowing polyethylene melts. -J. Appl. Polym. Sci., 1969, v.13, N11, p.2313-2314.
280. Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D. Rheology of concentrated suspensions. -J. Appl. Polym. Sci., 1971, v.15, N.8, p.2007-2021.
281. Кузнецов Г.К., Ирген Л.А. Связь некоторых механических и теплофизических свойств полимерных композиций с приведенной концентрацией наполнителя. -Механика полимеров, 1973, №3, с.487-491.
282. Малинский Ю.М. О влиянии твердой поверхности на процессы релаксации и структурообразования в пристенных слоях. -Успехи химии. 1970, т.39, вып.8, с.1511-1535.

283. Mills N.J. The rheology of filled polymers. -J. Appl. Polym. Sci., 1971, v.15, N.11, p.2791-2805.
284. Бриедис И.П., Файтельсон Л.А. Реология и молекулярное строение расплавов полиэтилена. I. Идентификация расплавов по механическим свойствам. -Механика полимеров, 1975, №3, с с.523-530.
285. Бриедис И.П., Файтельсон Л.А. Реология и молекулярное строение расплавов полиэтилена. 3. Релаксационные спектры и характерное время релаксации. -Механика полимеров, 1976, №2, с.322-330.
286. Ueda S., Katuoka T. Steady flow, viscous and elastic properties of polyisobutylene solutions in low molecular weight of polybutene. -J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1973, v.11, N.10, p.1975-1984.
287. Морозов В.И., Рылов Е.Е., Штаркман Б.П., Грахов А.И., Ханов В.М. Патент США №3310835 от 28.03.67.
288. Tigner R.A. Method for the extrusion of plastic material. Пат. Великобритании №1141848 от 05.02.69. Заявлено:24.08.66. Заявитель: Dow Chemical Company.
289. Akers L.C., Williams M.C. Oscillatory normal stress in dilute polymer solutions. -J. Chem. Phys., 1969, v.51, p.3834-3841
290. Endo H., Nagasawa M. Normal stress and shear stress in a viscoelastic liquid under oscillatory shear flow. - J. Polym. Sci., 1970, A-2, v.8, p.371-381.
291. Freeman S.M., Weissenberg K. Some new anisotropic time effects in rheology. -Nature, 1948, v.161, p.325.
292. Лодж А.С. Эластические жидкости. М., 1969, 464 с.
293. Booiij H.C. Influence of superimposed steady shear flow on the dynamic properties of non-Newtonian fluids. II. Theoretical approach based on the Oldroyd theory. -

- Rheol. Acta, 1966, v.5, N.3, p.222-227.
294. Williams M.C., Bird R.B. Oscillatory behavior of normal stresses in viscoelastic fluids. -Ind. Eng. Chem. Fundamental , 1964, v.3, p.42-49.
295. Williams M.C. Normal stress in polymer solutions with remarks on the Zimm-treatment. -J. Chem. Phys., 1965, v.42, p.2988-2989.
296. Den Otter I.L. Dynamics properties of some polymeric systems. Doctoral thesis. 1967, Rijksuniversiteit te Leiden.
297. Файтельсон Л.А., Алексеенко А.И. Нормальные напряжения при периодическом сдвиговом деформировании. Доклад на VII симпозиуме по реологии полимеров 10-14 апреля 1972 г. -Механика полимеров, 1973, №3, с.321-328.
298. Гонца В.Ф., Алексеенко А.И., Файтельсон Л.А. Влияние жесткости динамометра, образца и прибора на результаты измерения первой разности нормальных напряжений при сдвиге. -Механика композитных материалов, 1979, №5, с.908-915.
299. Kajiwara N., Endo H., Nagasawa M. Sinusoidal normal stress measurements with the Weissenberg rheogoniometr. -J. Polym. Sci., Pol. Phys. Ed., 1973, v.11, p.2271-2376.
300. Michele I. Zur Rheometrie viscoelastischer Fluide mit der Kegel-Platte-Anordnung, II. Anlauf- and Relaxationsmessungen. -Rheol. Acta, 1978, v.17, p.59-68.
301. Higman R.W. A new torque and normal thrust measuring system for the Weissenberg rheogoniometer. -Rheol. Acta, 1973, v.12, p.533-539.
302. Meissner I. Modifications of the Weissenberg rheogoniometer for measurement of transient rheological properties of molten polyethylene under shear. -J. Appl. Pol. Sci., 1972, v.16, p.2877-2899.

303. Glesse W., Reichert H. Kurzzeit Rotations-Rheometer zur Messung von hohem Schub- und Normalspannungen bei grossem Schergefallen. -Rheol. Acta, 1973, v.12, p.77-81.
304. Nazem F., Hansen M.G. Stress growth and relaxation of a molten polyethylene in a modified Weissenberg rheogoniometer. -J. Appl. Polym. Sci., 1976, v.20, p.1355-1370.
305. Zapas L.I., Colton I.S. Stress relaxation behavior of the first and second normal stress differences. - J. Rheol., 1980, v.24, N.6, p.880-881.
306. Алексеенко А.И., Файтельсон Л.А. Измерительная головка для определения вязкоупругих свойств материалов. Авторское свидетельство СССР №441479. Приоритет от 26.06.72. Опубликовано 30.08.74. Бюллетень 132.
307. Мустафаев Дж.А. Поляризационно-оптическое исследование эластомеров при циклическом деформировании в текучем и высокоэластическом состояниях. Автореферат дисс.на соискание уч. степени к.х.н. М., 1979, Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР, 22 с.
308. Ganthier T., Goldsmith H.L., Mason S.G. Particle motions in non-Newtonian media. II. Poiseuille Flow. -Trans. Soc. Rheol., 1971, v.15, p.297-330.
309. Торнер Р.В., Гудкова Л.Ф. Температурно-временная суперпозиция кривых течения как метод расширения экспериментальных возможностей при исследовании реологических свойств каучука и резиновых смесей. -Каучук и резина, 1965, №10, с.37-39.
310. Bartenev G.M. The nature and mechanism of viscous flow of the linear polymers. -In: Proc. Fifth Int. Congr. Rheol. Kyoto, 1968, Tokyo, 1970, Part 4, p.313-324.
311. Smit P.P.A., von der Vegt A.K. Interfacial phenomena in rub-

- ber carbon black compounds. -Kautsch. und Gummi Kunstst., 1970, B.23, S.147-150.
312. Graessley W.W., Segal L. Effect of molecular weight distribution on the shear dependence of viscosity in polymer systems. -IChEJ., 1970, v.16, N.2, p.261-267.
313. Nicodemo L., Nicolais L., Landel R.F. Shear rate dependent viscosity of suspensions in Newtonian and non-Newtonian liquids. -Chem. Eng. Sci., 1978, v.29, p.729-735.
314. Highate D.J., Whorlow R.W. Rheological properties of suspensions of spheres in non-Newtonian media. -Rheol. Acta, 1970, v.9, p.569-576.
315. Nicodemo L., Nicolais L. Viscosity of bead suspensions in polymeric solutions. -J. Appl. Pol. Sci., 1974, v.18, N.9, p.2809-2818.
316. Комлев В.К., Брагинский А.М. Реологические свойства наполненного полиэтилена высокой плотности. -Пластмассы, 1971, №3, с.30-32.
317. Гузеев В.В., Рафиков М.Н., Малинский Ю.М. Реологические свойства расплавов пластифицированного ПВХ, наполненного аэросилом. -Пластмассы, 1970, №3, с.25-27.
318. Торнер Р.В., Гудкова Л.Ф. Температурно-временная суперпозиция и релаксационный механизм течения каучука и резиновых смесей. -Механика полимеров, 1968, №3, с.523-530.
319. Прозоровская Н.В., Штейнварц О.В., Вострокнутов Е.Г., Виноградов Г.В. Исследование реологических свойств стереорегулярных каучуков разной степени наполнения. -Каучук и резина, 1971, №4, с.13-17.
320. Василенко В.С., Гольдберг В.М., Кербер М.Л., Торбенко В.м. Влияние способа получения ПЭНП на его реологические свойства. -Пластмассы, 1979, №5, с.10-11.
321. Wang J.Sh., Porter R.S., Knox J.P. Temperature coefficients

- for the viscosity of poly - 1 olefins. -J. Polym. Sci., p.B, 1970, v.8, N.10, p.671-676.
322. Shirayama K., Matsuda T., Kita Sh.I. Rheological properties of poly-n-olefin melts. -Makromolekulare Chemie, 1971, v.147, p.155-174.
323. Newmans S., Fermentozi Q.A. Barus effect in filled polymer melts. -Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1965, v.6, p.831-838.
324. Cotten G.R. Measuring die swell of filled rubbers. -Rubber Age, 1968, v.100, N.11, p.17-24.
325. Collins E.A., Vetzal I.T. Rheological behavior of elastomers. -Rubber Age, 1970, v.102, N.3, p.64-69.
326. Medalia A. Morphology of aggregatus: VI Effective volume of carbon black rubber. -J. Coll. Int. Sci., 1970, v.32, N.1, p.115-151.
327. Zolotor A.M. Rheological properties of PVC/CaCO₃ compounds. -Modern Plastics, 1970, v.47, N.12, p.63-70, 74, 77.
328. Малкин А.Я., Гончаренко В.В., Малиновский В.В. Эффект разбухания полимерной струи при истечении из цилиндрического и щелевого каналов. -Механика полимеров, 1976, №3, с.487-492.
329. Виноградов Г.В., Исаев А.И., Бризицкий В.И., Подольский Ю.Я., Малкин А.Я., Забугина М.П. Разбухание экструдата, нормальные напряжения и высокоэластические деформации при течении полимеров. -Механика полимеров, 1977, №1, с.116-121.
330. Смелков Р.Е. Исследование эффекта Вейссенберга на полиэтиленах в зоне плавления с наполнителями. -Журнал прикл. химии, 1964, т.37, с.1310-1318.
331. Han C.D. Rheological properties of calcium carbonate-filled propylene melts. -J. Appl. Polym. Sci., 1974, v.18, N.3,

р.821-829.

332. Файтельсон Л.А., Алексеенко А.И. Влияние наполнения на первую разность нормальных напряжений в расплаве ПЭНП при стационарном сдвиговом течении. -Механика полимеров, 1970, №3, с.558-559.
333. Kataoka T., Nishijama K. Flow properties of sillas ballon-filled polystyrene. -Kobunshi Ronbubshu, 1975, v.32, N.8, p.501-503, 509.
334. Lobe W.M., White J.L. An experimental study of the influence of carbon black on the rheological properties of a polystyrene melt. -Polym. Eng. Sci., 1979, v.19, N.9, p.617-624.
335. Minagawa N., White I.L. The influence of titanium dioxide on the rheological and extrusion properties of polymer melts. - Scientific Publications of the Fuji Photo Film Co., Ltd., 1978, N.23, p.120-142.
336. Sakomoto K., Porter R.S. Comparis/on of normal stress measurements on polymer melts. -J. Polym. Sci., 1970, v.8, p.177-181.
337. Otter J.L. Rheological measurements on two uncrosslinked unfilled synthetic rubbers. -Rheol. Acta, 1975, v-14, N.4, p.329-336.
338. Файтельсон Л.А., Алексеенко А.И. Влияние наполнения на вязкость и вязкоупругость расплавов полиэтилена низкой плотности. Сообщение 3. -Механика полимеров, 1978, №2, с.332-336.
339. Graessley W.W., Prentice J.S. Viscosity and normal stresses in branched polydisperse polymers. -J. Polym.,Sci., A 2, 1968, v.6, p.1887-1895.
340. Бартенев Г.М., Хазанович Т.Н. О законе высокоэластических деформаций сеточных полимеров. -ВМС, 1960, т.2, №1, с.20-28.
341. Chang W.V., Bloch R., Tshoegl N.W. Study of the visco-

- elastic behavior of uncrosslinked (gum) rubbers in moderately large deformations. -J. Polym. Sci., 1977, v.15, N.4, p.923-944.
342. Philippoff W. Some ideas the future needs of rheology. - J. Rheol., 1980, v.24, N.6, p.914-915.
343. Cox W.P., Merz S.H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. -J. Polym. Sci., 1958, v.26, N.18, p.619-622.
344. Kulicke W.M., Porter R.S. Relation between steady shear flow and dynamic rheology. IUPAC Macro Mainz: Int. Symp. Macromol., Mainz, 1979 Prepr. Short Commun. v.2, p.1148-1150.
345. Седов Л.И. Введение в механику сплошных сред. М., 1962, т.1, 284 с.
346. Oldroyd J.G. On the formulation of rheological equations of state. -Proc. Roy. Soc., 1950, v.A2, p.523-541.
347. Oldroyd I.G. Non-Newtonian effects in steady motion of some idealised elastico - viscous liquids. -Proc. Roy. Soc., 1958, v.A245, p.278-297.
348. Леонов А.И. Неравновесная термодинамика и реология упруго-вязких полимерных сред. Препринт. Минск, Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1975, 53 с.
349. Leonov A.I., Lipkina E.H., Pashkin E.D., Prokunin A.N. Theoretical and experimental investigation of shearing in elastic polymer liquids. -Rheol. Acta, 1976, v.15, N.7/8, p.411-426.
350. Прокунин А.Н. Нелинейные упругие явления при растяжении полимерных жидкостей. Эксперимент и теория. Препринт №104. М., Ин-т проблем механики АН СССР, 1978, 60 с.
351. Леонов А.И. Теория тиксотропии упруго-вязких сред с непрерывным распределением времен релаксации. -ПМТФ, 1964, №4, с.78-90.

352. Huppler J.D., Ashare E., Holmes L.A. Rheological properties of tree solutions. Part 1. Non-Newtonian viscosity, normal stresses and complex viscosity - Trans. Soc. Rheol., 1967, v.11:2, p.159-179.
353. Bernstein B. Time - dependent behavior of incompressible elastic fluid. Some homogenous deformation histories. - Acta Mech., 1966, v.2, p.229-254.
354. Osaki K. Nonlinear viscoelasticity of polymer solutions. In: Proc. 5 th. Int. Congress on Rheology. Gethenburg, 1977, p.104-109.
355. Laun H.M. Description of the non-linear shear behavior of a low density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function. -Rheol. Acta, 1978, v.17, p.1-15.
356. Леонов А.И., Циприн М.Г., Файтельсон Л.А. Периодическое деформирование и вязкое течение растворов и расплавов полимеров. Сообщение I. -Механика полимеров, 1969, №3, с.519-527.
357. Рейнер М. Десять лекций по теоретической реологии. М., Гос-техиздат, 1948, 108 с.
358. Леонов А.И., Малкин А.Я. Об экспериментальной проверке теории тиксотропии упруговязких сред. -ПМТФ, 1965, №4, с.107-110.
359. Tee T.T., Dealy J.M. Nonlinear viscoelasticity of polymer melts. -Trans.Soc.Rheol., 1975, v.19, N.4, p.595-615.
360. Macdonald S.F., Maersh B.D., Achare E. Rheological behavior for large amplitude oscillatory motion. -Chemical Engineering Sci., 1969, v.24, p.1615-1625.
361. Jongschaap R.J.J., Knapper K.H., Lopulissa J.S. On the limit of linear viscoelastic response in the flow between eccentric disks. -Polym. Eng. Sci., 1978, v.18, N.10, p.788-792.

362. Dale S., Pear W.E., Helfand R. and E. Large amplitude oscillatory behavior of polystyrene solutions. -J. Rheol., 1981, v.25, N.4, p.464-465.
363. Astarita G., Jongschaap R.J.J. The maximum amplitude of strain for the validity of linear viscoelasticity. -J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1978, v.3, N.3-4, p.281-287.
364. Tanner R.I. Network rupture and the flow of concentrated polymer solutions. -AICh.E J., 1969, v.15, N.2, p.177-183.
365. Bernstein B., Kearsley E.A., Zapas L.J. A study of stress relaxation with finite strain. -Trans. Soc. Rheol., 1963, v.7, p.391-410.
366. Yen H.Ch., McIntire L.V. Finite amplitude dynamic motion of viscoelastic materials. -Trans. Soc. Rheol., 1972, v.16:4, p.711-726.
367. Brindley G., Waterhouse W.M. A note on the measurement and prediction of non-Newtonian material behaviour. -Rheol. Acta, 1975, v.14, N.11, p.1032-1035.
368. Gross L.H., Maxwell B. The limit of linear viscoelastic response in polymer melts as measured in the Maxwell orthogonal rheometer. -Trans.Soc.Rheol., 1972, v.16:4, p.577-601.
369. Шэпери Р.А. Влияние циклического нагружения на температуру вязкоупругого материала с изменяющимися свойствами. -Ракетная техника и космонавтика, 1964, т.2, №5, с.55-62.
370. Басов Н.И., Любартович С.А., Любартович В.А. Виброформование полимеров. Л., Химия, 1979, 160 с.
371. Файтельсон Л.А., Циприн М.Г. Тиксотропия расплавов наполненного полиэтилена при периодическом сдвиговом деформировании. -Механика полимеров, 1968, №5, с.927-931.
372. Davis S.S. Viscoelastic properties of pharmaceutical semisolids II: Destructive oscillatory testing. -J. of Pharmaceutical Sci., 1971, v.60, N.9, p.1356-1360.

373. Яковлев Ю.П., Бриедис И.П. Адеструктивные исследования тиксотропного восстановления невулканизованного высоконаполненного каучука. -Механика полимеров, 1969, №3, с.561-564.
374. Mewis I., DeBleyser R. Dynamic behavior of thixotropic systems. -J. of Colloid and Interface Sci., 1972, v.40, N.3, p.360-369.
375. Бриедис И.П., Яковлев Ю.П. О некоторых особенностях изменения упруговязких характеристик высоконаполненного каучука после периодического сдвигового деформирования. -Механика полимеров, 1969, №3, с.528-533.
376. Исаев А.И., Константинов А.Н., Кулаков А.К., Рогов Б.А., Быстров А.Б., Шахрай А.А. Виброреометр ВР-72 для определения свойств полимеров. -Механика полимеров, 1976, №3, с.547-551.
377. Prevorsek D.D., Kwon Y.D., Sharma R.K. Dynamic viscoelastic properties under condition leading to rupture. -Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1976, v.17, N.2, p.195-200.
378. Бреслав И.Б., Бриедис И.П., Файтельсон Л.А. Влияние гармонических сдвиговых деформаций на вязкость наполненных эпоксидных композиций. -Механика полимеров, 1969, №2, с.328-331.
379. Циприн М.Г., Леонов А.И., Файтельсон Л.А. Периодическое деформирование и вязкое течение растворов и расплавов полимеров. Сообщение 2. -Механика полимеров, 1970, №2, с.357-366.
380. Басов Н.И., Леонов А.И., Любартович С.А., Соколов-Бородкин Е.С., Фелипчук И.И. Реологическое поведение расплава ударопрочного полистирола в условиях наложения колебаний большой амплитуды на интенсивное стационарное сдвиговое течение. -Механика полимеров, 1974, №5, с.1127-1130.
381. Bassow N.I., Leonov A.I., Ljubartowitsch S.A., Felipstschuk I.I.

Rheologische Eigenschaften von Polymerschmelzen bei periodischer Scher- und Volumdeformation mit grossen Amplituden. -Plaste und Kautschuk, 1975, B.22, N.12, S.970-974.

382. Файтельсон Л.А., Леонов А.И., Циприн М.Г. Периодическое деформирование и вязкое течение растворов и расплавов полимеров. Сообщение 3. -Механика полимеров, 1970, №3, с.521-529.
383. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Хватова О.С., Морозов А.С. Изменение вязкости в неустановившемся режиме течения полимерных систем. -ВМС, 1968, т.Б 10, с.825-827.
384. Ван-Дайк М. Методы возмущений в механике жидкости. М., Мир, 1967, 310 с.
385. Циприн М.Г. Термофлуктуационная модель тиксотропной высокоэластической жидкости. -Механика полимеров, 1971, №2, с.307-317.
386. Циприн М.Г. Течение растворов и расплавов при стационарном и периодическом деформировании. -Механика полимеров, 1977, №1, с.127-137.
387. Циприн М.Г. Гармонические искажения при нелинейном периодическом деформировании текучих полимеров. -Механика полимеров, 1978, №5, с.893-898.
388. Файтельсон Л.А., Ковтун В.П. Сдвиговое течение монодисперсных волокнистых композиций. Доклад на VIII Всесоюзном симпозиуме по реологии. Гомель, 27-31 мая 1974 г. -В кн.: Реология полимерных и дисперсных систем и реофизика. Т.1, Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, Минск, 1975, с.198-205.
389. Baird D.G., Ciferri A., Kirgbaum W.R., Salaris F. Rheological study of an aromatic polyamide-hydrazide. -J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed. 1979, 17, N.10, p.1649-1659.
390. Мортон В.Е., Херл Д.В. Механические свойства текстильных волокон М., Легкая индустрия, 1971, 182 с.

391. Корицкий К.И. Использование химических волокон в технических целях. М., Легкая индустрия, 1965, 72 с.
392. Дмитриева И.А., Михайловская Л.О. Физико-механические испытания химических волокон, М., 1970.
393. The Weissenberg rheogoniometer. Instruction manual. Model R-18. Sangamo Controls Ltd., Bognor Regis, 1967.
394. Coleman B.D., Markovitz H., Noll W. Viscometric flow of non-Newtonian fluids. N-Y, "Spinger-Verlag", 1966.
395. Kataoka T., Kurata M., Tamura M. Normal stress effect in polymer solutions. -J.Appl.Phys., 1959, v.30, N.11, p.1705-1712.
396. Adams N., Lodge A.S. Rheological properties of concentrated polymer solutions. II A cone-plate and parallel-plate pressure distribution apparatus for determining normal stress differences in steady shear flow. -Phil. Trans. Roy. Soc., 1964, v.A256, p.149-184.
397. Onogi S., Mikami Y., Matsumoto T. The rheology of suspensions of titanate fibers in polymer solution. -Polym. Eng. Sci., 1977, v.17, N.1, p.1-8.
398. Ghijssels A., Mieras H.J. Melt flow behavior as a tool for the determination of the extent of long-chain-branching in polymers. -J.of Polym.Sci.:Pol.Phys.Ed., 1973, 11, N9, p.1849-1854.
399. Бартнев Г.М., Поварова З.Т., Каргин В.А. Реологические свойства и надмолекулярная структура каучукоподобных полимеров. -Д АН СССР, 1964, т.159, №6, с.1350-1353.
400. Бартнев Г.М., Поварова З.Г. Реологические свойства смесей полиизобутилен-сажа. -Коллоидный журнал, 1966, т.28, 12, с.171-178.
401. Бартнев Г.М., Кузнецикова В.В. Реологические свойства и тепловые эффекты при течении эластомеров. -ВМС, 1974, т.А 16, №4, с.854-858.

402. Яновский Ю.Г., Баранчеева В.В. Вязкоупругое поведение линейных полимеров при периодическом деформировании с малыми амплитудами. -В кн.: Реология полимерных и дисперсных систем и реофизика Ч. I. Минск, Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, с.13-22.
403. Ree T., Eyring H. Theory of non-Newtonian flow. I Solid plastic system. -J Appl. Phys. 1955, v.26, N.7, p.793-800.
404. Бартенев Г.М. К теории вязкости и пластичности аморфных веществ и дисперсных систем. -Журнал физической химии. 1955, т.29, вып. II, с.2007-2017.
405. Ree T., Eyring H. The Relaxation Theory of Transport Phenomena. -In: Rheology. Theory and Applications. N.-Y., 1968, v.2, p.83-144.
406. Бартенев Г.М., Ермилова Н.В. К теории реологических свойств твердообразных структур. -Коллоидный журнал, 1969, т.31, №2, с.169-175.
407. Бартенев Г.М., Ермилова Н.В. К теории реологических свойств твердообразных дисперсных структур. Два механизма вязкого течения. -Коллоидный журнал. 1967, т.29, №6, с.771-778.
408. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. -В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М., Наука, 1966, с.3-16.
409. Тагер А.А., Ботвинник Г.О., Древаль В.Е. Энергия, теплота и энтропия активации вязкого течения. -В кн.: Успехи реологии полимеров. М., Химия, 1970, с.229-252.
410. Kiss G., Porter R.S. Rheology and rheo-optics of concentrated solutions of helical polypeptides. In.: Prepr. Short Commun. IUPAC Macro Mainz. V.2, S.1, s.a., 866-869.
411. Куличихин В.Г. Реологические свойства и структура растворов

жесткоцепных и полимеров. Автореферат на соискание ученой степени д-ра хим.наук. М., 1980, ВНИИ и проектный ин-т искусственного волокна, 50 с.

412. Doi M., Edwards S.F. Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solutions. Part. 2. -Faraday Transactions II, 1978, v.74, N.2, p.918-932.
413. Doi M., Kazuo N.Y. Nonlinear elasticity of rodlike macromolecules in condensed state. -J. Pol. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1980, v.18, N.3, p.409-419.
414. Покровский В.Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. М., Наука, 1978, 136 с.
415. Бартенев Г.М., Акопян Л.А. Об анизотропии поверхностного натяжения ориентированных полимеров. -В сб.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев, Наукова думка. 1971, с.39-41.
416. Crawley R.L., Graessley W.W. Geometriy effects on stress transient data obtained by cone and plate flow. - Transactions of the Society of Rheology. 1977, v.21:1, p.19-49.
417. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., Химия, 1977, 240 с.
418. Beazley K.M. Low shear viscosity measurements on deflocculated kaolin suspensions. -"Tappi", 1967, v.50, N.3, p.151-155.
419. Windle W., Beazley K.M. The mechanics of blade coating. - "Tappi", 1967, v.50, N.1, p.1-7.
420. От редакции. -В сб.: Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей. 1978, вып.2, 103 с.
421. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Прозоровская Н.В., Каргин В.А. Реология полимеров. Температурно-инвариантная характеристика аномально вязких систем. -Д АН СССР, 1963, т.150, №3,

с.574-577.

422. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Дз-во иностранной литературы. М., 1963, 535 с.
423. Малкин А.Я. Высокоэластичность и вязкоупругость расплавов и растворов полимеров при сдвиговом течении. -Механика полимеров, 1975, №1, с.173-187.
424. De Witt T.W., Merkovitz H., Padden F.J., Tapes L.J. Concentration dependence of the rheological behavior of the polyisobutylene-decalin systems. -J. Colloid. Sci., 1975, v.10, N.2, p.174-188.
425. Файтельсон Л.А. Текущие полимерные системы и их наполнение. Ч.2. Полимеры, характеризующиеся молекулярно-массовым распределением. -Механика полимеров. 1978, №1, с.113-124.
426. Attane P., Le Roy P., Pierrard J.M., Turrel G. Behavior in shear flow of monodisperse polystyrene solution: Analysis and correlations for steady flow and shear stress relaxation. - J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1981, v.9, p.13-32.
427. Цветков В.Н., Эскин В.Э., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М., Наука, 1964, 720 с.
428. Bueche F. Influence of rate of shear on the apparent viscosity of a-dilute polymer solutions and b - bulk polymers. - J. Chem. Phys., 1954, v.22, p.1570-1576.
429. Nakajima N. Quantitative relationship between steady-state flow curve and molecular weight distribution of polyethylene, II. -Proceeding of the fifth international congress on rheology. V.4, Tokyo. University of Tokyo Press., 1970, p.295-312.
430. Laufer Z., Jalink H.L., Staverman A.J. Dynamic properties of some polymer solutions subjected to a steady shear superimposed on an oscillatory shear flow. II Comparison with

- some theoretical treatments. -Rheol. Acta, 1975, v.14, N.7, p.650-655.
431. Bird R.B., Warner H.R., Evans D.C. Kinetic theory and rheology of dumbbell suspensions with Brownian motion. -Fortschritte in Hochpolymer-Forschung, 1971, B.8, S.1-90.
432. Oldroyd I.G. The hydrodynamics of materials whose rheological properties are complicated. -Rheol. Acta, 1961, v.1, N.4-6, p.337-344.
433. Циприн М.Г. Течение растворов и расплавов полимеров при стационарном и периодическом деформировании. Сообщение 2. - Механика полимеров. 1977, №2, с.294-305.
434. Bernstein B. Small shearing oscillations superimposed on large steady shear of the BKZ fluid. -Int. J. Nonlinear Mech., 1969, v.4, N.3, p.183-200.
435. Bernstein B., Forsdick R.L. On four rheological relations. - Rheol. Acta, 1970, v.9, p.186-193.
436. White I.L. Consideration of unconstained elastic recovery in viscoelastic fluids. -Trans. Soc. Rheol., 1975, v.19, p.271-294.
437. Carreau P.I. Rheological equations from molecular network theories. -Thesis Ph. D., University of Wisconsin, 1968, 177 p.
438. Stratton R.A., Butcher A. Experimental determination of the relationships among various measures of fluid elasticity. -J. Polym. Sci., Part A 2, 1971, v.9, N.9, p.1703-1717.
439. Pearson P.S., Mueller S.J. Comparison of the rheological properties of linear and star-branched polyisoprenes in shear and elongational flow. -Polymer Preprints, 1982, v.23, N.2, p.21-29.
440. Городцов В.А., Леонов А.И. О кинематике, неравновесной тер-

- модинамике и реологических соотношениях в нелинейной теории вязкоупругости. -ПММ, 1968, т.32, №1, 71-94.
441. Будтов В.П. Определение спектров времен релаксации разбавленных растворов полимеров. -ВМС, 1976, А ХУІІІ, 1, с.57-62.
442. Баранчеева В.В. Вязкоупругие свойства эластомеров узкого молекулярно-массового распределения и их смесей. Автореферат диссертации. Московский институт ^{тонкой} химической технологии им.Ломоносова. М., 1977.
443. Ho T.Ch., Denn M.M. Stability of plane poiseuille flow of a highly elastic liquid. -J. Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1977/1978, v.3, p.179-195.
444. Graessley W.W. Linear viscoelasticity in entangling polymer systems. -J. Chem. Phys., 1971, v.54, N12, p.5143-5157.
445. Onogi S., Masuda T., Kitagawa K. Rheological properties of anionic polystyrenes. -Macromolecules. 1970, 3, N.2, p.109-125.
446. Marin G. Contribution a l'etude des proprietes viscoelastiques en regime lineaire du polystyrene a l'etat fondu. Universite de Pau et des Pays de l'Adour. These pour obtenir le grade de docteur es sciences. 1977, 258 p.
447. Малкин А.Я., Яновский Ю.Г., Борисенкова Е.К., Ярлыков Б., Бережная Г.В., Шаталов В.П., Шалганова В.Г., Юдин В.П. Вязкоупругие свойства и течение полибутадиенов и полиизопренов. -Высокомолекулярные соединения. Сер.А, 1972, т.14, №14, с.2425-2442.
448. Graessley W.W., Segal L. Flow behavior of polystyrene systems un steady shearing flow. -Macromolecules. 1969, v.2, p.47-57.
449. Endo H., Fujimoto T., Nagasawa M. Normal Stress and shear stress in viscoelastic liquid under steady shear flow: ef-

- fect of molecular weight heterogeneity. -J. Polym. Sci., A-2, 1971, v.9, N.2, p.345-362.
450. Sakai M., Fujimoto T., Nagasawa M. Steady flow properties of monodisperse polymer solutions. Molecular weight and polymer concentration dependences of steady shear compliances at zero and finite shear rates. - Macromolecules, 1972, v.5, p.786-792.
451. Ver Strate G., Philippoff W. Phase separation in flowing solutions. -J. Polym. Sci., Polymer Letter Ed., 1974, v.12, N.5, p.267-275.
452. Laufer Z., Jalink H.L., Steveraann A.J. Time dependence of shear and normal stress of polystyrene and poly (ethylene oxide) solutions. -J. of Polymer Sci., Polymer Chemistry edition, 1973, v.11, p.3005-3015.
453. Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э. Реология наполненных полимеров. Установившееся сдвиговое течение и периодическое деформирование 3. Нормальные напряжения и высокоэластичность при простом сдвиговом течении. -Механика полимеров, 1978, №1, с.172-175.
454. Cross M. Polymer rheology. Influence of molecular weight and polydispersity. -J. Appl. Poly. Sci., 1969, v.13, N.4, p.765-778.
455. Myerholtz R.W. Oscillating flow behavior of high density polyethylene melts. -J. Appl. Polym. Sci., 1967, v.11, N.5, p.687-698.
456. Кокс Р., Мейсон С. Течения жидкостей по трубам при наличии взвешенных частиц. -В сб.: Реология суспензий. М., Мир, 1975, с.104-139.
457. Uhland E. Stratified two - phase flow of molten polymers in circular dies. -Polymer Engineering and Science, 1977, v.7, N.9.

458. Ван Оуэн Х. Реология полимерных смесей и суспензий. -В кн.: Полимерные смеси. М., Мир, т.1, 1981, с.337-396.
459. Schreiber H.P., Storey S.H. Molecular fractination in capillary flow of polymer fluids. -J. Polym. Sci., 1965, v.B3, N.9, p.723-727.
460. Whitlock L.R., Porter R.S. The source of degradation during extrusion of polystyrene. -J. Appl. Polymer Sci., 1973, v.17, N.9, p.2761-2770.
461. Ван дер Вегт В.К., Смит П.П.А. Эластическое поведение резиновых смесей. -В сб.: Труды Международной конференции по каучуку и резине. М., 1971, с.351-356.
462. Smith F.P., Darby R. Prediction of the onset of extrudate distortion in polyethylenes from rheological data. -Polym. Eng. Sci., 1976, v.16, N.9, p.626-637.
463. Трапезников А.А. Реология и структурообразование олеоколлоидов. -В сб.: Успехи коллоидной химии. М., Наука, 1973, с.201-211.
464. White I.L. A continuum theory of nonlinear viscoelastic deformation with application to polymer processing. -J. Appl. Polym. Sci., 1964, v.8, N.3, p.1129-1146.
465. Galeski A., Ploszajski J., Fایتelson L.A., Kpyszewski M. Shear induced vortices in high molecular weight polyethylene oxide melt. -Polymer Bulletin, 1982, N.7, p.283-288.
466. Stein R.S., Wilson P.R. Scattering of light by polymer films possessing correlated orientation fluctuations. -J. Appl. Phys., 1962, v.33, p.1914.
467. Баранов В.Г., Волков Т.И., Френкель С.Я. К интерпретации рассеяния поляризованного света от концентрированных растворов и пленок полимеров. -ВМС, 1965, т.7, №9, с.1565-1570.

468. Menges G., König D., Luttgens R., Sarholz R., Schurmann E. Nachdruckpulsationen bei der Herstellung von dickwandigen, hochbeanspruchten Bauteilen aus thermoplastischen Werkstoffen. -Plastverarbeiter, 1980, B.31, N.4, S.185-193.
469. Циприн М.Г., Периодическое сдвиговое деформирование расплавов наполненного полиэтилена. Рига, Институт механики полимеров, 1969, 174 с. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук.
470. Файтельсон Л.А., Циприн М.Г., Приедитис Д.Б. Периодическое деформирование расплава полиэтилена в трубной головке экструдера. -Пластические массы, 1970, №9, с.38-41.
471. Menges G., Dalhoff W., Mohren P. Hochdruckplastifizierung von Kunststoffen, ihre Bedeutung und Anwendung. -Kunststoffe, 1970, B.60, N.2, S.85-88.
472. Бриедис И.П. Высокочастотное периодическое деформирование вязкотекучих полимеров. -Механика полимеров, 1973, №4, с.722-728.
473. Ирген Л.А., Соловьев А.Г., Киенкас О.П. Физико-механические свойства наполненного полиэтилена, его литье под давлением и экструзия. -В сб.: Материалы семинара "Модифицированные и наполненные полимерные материалы". Л., ДНТП, 1968, с.10-16.
474. Шенкель Г. Шнековые прессы для пластмасс. Л., 1962, 274 с.
475. Бернхардт Б. Переработка термопластичных материалов. М., Химия, 1965, 747 с.
476. Silberger A., Tzur G. Kinetorheology.- In: "Proc. 7-th. Int. Congr. Rheol., Gothenburg, 1976". Gothenburg, 1976, p.129-133.
477. Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Расчеты высокоэффективных по-

- лимеризационных процессов. М., Химия, 1980, 312 с.
478. Малкин А.Я. Изменения реологических свойств в процессах образования и превращения полимеров. -Успехи химии. 1981, т.50, вып.10, с.167-160.
479. Казакевич А.Г., Жаров А.А., Ямпольский П.А., Ениколопян Н.С., Гольданский В.И. Полимеризация акриламида в условиях сверхвысоких давлений и деформаций сдвига. -Д АН СССР, 1969, т.186, №6, с.1348-1350.
480. Жорин В.А., Жаров А.А., Казакевич А.Г., Ениколопян Н.С. Движение вещества на наковальнях Бриджмена при высоких давлениях в сочетании с деформацией сдвига. -Физика твердого тела, 1975, т.17, вып.2, с.393-396.
481. Жаров А.А., Чистотина Н.П. Установка для измерения напряжения сдвига при высоких давлениях. -Приборы и техника эксперимента. 1974, №2, с.229-231.
482. Бляхман Е.М. Эпоксидные смолы. -В кн.: Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, т.3, 1977, с.992-1001.
483. Weissenberg K. The Testing of materials by means of the rheogoniometer. Sangamo Controls Ltd., 1964.
484. Алксне В.И., Якобсон Э.Э., Киселева В.Д. Вязкоупругость отверждающейся эпоксидной композиции в области "критического ветвления". -Механика полимеров. 1976, №1, с.154-158.
485. Duiser J.A., Staverman J. On the theory of rubber elasticity. -In: Physics Non-Crystalline Solids, Amsterdam, 1965, p.376-386.
486. Chompff A.J., Duiser J. A Viscoelasticity of network consisting of crosslinked or entangled macromolecules. I Normal modes and mechanical spectra. -J. Chem. Phys., 1966, v.45, N.5, p.1505-1514.
487. Stephen D.M., Ferry J.D. Dynamic mechanical properties of polyvinyl chloride gels. -J. Phys. Chem., 1962, v.66,

р.1639-1645.

488. Алксне В.И., Кронберг В.Ж., Киселева В.Д. Взаимосвязь химических процессов полимеризации эпоксидных смол с вязкоупругими характеристиками отверждающихся эпоксидных композиций. -Изв. АН Латв.ССР, Сер. хим., 1975, №4, с.436-441.
489. Яновский Ю.Г. Исследование процесса структурирования эпоксидных композиций динамическим методом. -В сб.: Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей. Вып. I, Ярославль, Ярославский политехн. ин-т, 1977, с.106-110.
490. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М., Химия, 1973, 295 с.
491. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М., Химия, 1978, 312 с.
492. Murayama T., Bell J.P. Relation between the network structure and dynamic mechanical properties of a typical amine-cured epoxy polymer. -J. Polym. Sci., 1970, Part A-2, v.8, p.437-445.
493. Kenyon A.S., Nelsen L.E. Characterization of network structure of epoxy resins by dynamic mechanical and liquid swelling tests. -J. Macromol. Sci., A -3, 1969, p.275-295.
494. Андрианов К.А., Емельянов В.Н. Некоторые аспекты теории гелеобразования в реакциях полифункциональных соединений. - Успехи химии. 1976, т.45, вып.10, с.1817-1841.
495. Черняк К.И. Эпоксидные компаунды и их применение. Судостроение. Л., 1967, 400 с.
496. Babayevski P.G., Gillham J.K. Epoxy thermosetting systems: dynamic mechanical analysis of the reactions of aromatic diamines with the diglycidyl ether of bisphenol A. -J. Appl. Polym. Sci., 1973, v.17, p.2067-2088.

497. Малкин А.Я., Бережная Г.В., Виноградов Г.В. Вязкостные и высокоэластические свойства растворов монодисперсных полибутадиенов в области критических концентраций. -Механика полимеров. 1972, №6, с.896-902.
498. Тростянская Е.Б., Бабаевский П.Г. Формирование сетчатых полимеров. -Успехи химии. 1971, т.40, вып.1, с.117-141.
499. White R.P. Time- temperature superpositing of viscosity time profils of three high temperature epoxy resins. -Polym. Eng. and Sci., 1974, v.14, N.1, p.50-57.
500. Благонядежин В.Л., Мезенцев Н.С. Экспериментальное исследование влияния технологического фактора прикатки на физико-механические свойства стеклопласта. -Механика полимеров. 1976, №6, с.1043-1047.
501. Киселева В.Д., Файтельсон Л.А. Вибропрессование изделий из фенопластов. -Пластические массы. 1972, №12, с.33-34.
502. Коган А.М., Рахлин И.В., Юшкевич В.И. Актуальные вопросы экономики переработки пластических масс. -Пластические массы. 1971, №5, с.5-11.
503. ГОСТ 5689-79. Массы прессовочные фенольные.
504. ГОСТ 20437-75. Материал прессовочный АГ-4.
505. Тарнопольский Ю.М., Петров А.В., Акунц К.А. Влияние параметров прессования на прочность пластической массы АГ-4-В. - Пластические массы. 1962, №4, с.65-67.
506. Тарнопольский Ю.М., Портнов Г.Г. Исследование процессов переработки реактопластов литьем под давлением. Определение технологических режимов переработки. -Пластические массы. 1963, №11, с.19-23.
507. Стреляев В.С., Тарнопольский Ю.М., Тимофеев А.Ф., Шлица Р.П. Влияние параметров формования на прочность деталей из стеклопластиков. -В сб.: Вопросы динамики и динамической прочности. Вып.11, Рига, из-во АН Латв.ССР, 1964, с.57-65.

508. Данилкин Н.Н., Канавец Л.Ф. Исследование реологических свойств реактопластов на ротационном пластометре. -Пластические массы. 1970, №1, с.29-32.
509. Соколов А.Д., Канавец И.Ф. Исследование свойств кремнийорганических полимеров, содержащих оксифенильные группы. - Пластические массы. 1964, №5, с.27-33.
510. Акутин М.С., Шафрановский А.Н., Володин В.М. Основные пути интенсификации процессов переработки пластических масс и повышения их качества. -Пластические массы, 1971, №5, с.2-5.
511. Smith T.L., Ferry J.D., Schremp F.W. Measurements of the mechanical properties of polymer solutions by electromagnetic transducers. -J. Appl. Phys., 1949, v.20, p.144-153.
512. Справочник по пластическим массам. Под ред.Гарбара М.И., Катаева В.М., Акутина М.С. ТУ №П-361-66, т.2, М., Химия, 1969, с.520.
513. Файтельсон Л.А., Циприн М.Г., Гутманас Б.Ю. Доклад на У симпозиуме по реологии. Институт нефтехимического синтеза АН СССР, май 1970 г.
514. Файтельсон Л.А., Бриедис И.П., Яковлев Ю.П. Способ определения вибровязкости. Авторское свидетельство СССР №277393. Опубликовано 22.07.70. Бюллетень изобретений №24.
515. Десов А.Е. Основные вопросы технологии вибропркатного бетона. -В сб.: Труды НИИЖБ. Вып.20. Технология и свойства бетонов для изделий, изготовляемых методом вибропрката. М., Стройиздат, 1961, с.5-51.
516. Миклашевский Е.П. Глубинное вибрирование бетонной смеси. М., Стройиздат, 1981, 176 с.
517. Десов А.Е. Некоторые вопросы структуры, прочности и деформации бетонов. -В сб.: НИИЖБ."Структура, прочность и деформации бетонов" под ред.Десова А.Е. М., Стройиздат, 1966,

с.4-58.

518. Файтельсон Л.А. Механизм разжижения свежего бетона при вибрации и режимы виброформования. -В сб.: Формование бетона. Материалы координационного совещания. М., Стройиздат, 1973, с.61-67.
519. Быховский И.И. Основы теории вибрационной техники (§47). М., Машиностроение, 1969, 362 с.
520. Кузнецов С.В. Об одной модели пористого грунта. -ПМТФ, 1961, №1, с.85-94.
521. Файтельсон Л.А. Способ послойного формования. Авторское свидетельство №180784. Бюллетень изобретений №8, 26.03.66.
522. Бриеде В.А., Файтельсон Л.А. О вибрировании бетона. -В сб.: Исследования по механике строительных материалов и конструкций. Вып.IV, Рига, Рижский политехнический институт. 1969, с.3-32.
523. Бриеде В.А., Файтельсон Л.А. Градиент колебательной скорости как фактор, определяющий вибровязкость бетонных и растворных смесей. -Коллоидный журнал. 1969, т.31, №3, с.338-344.
524. Cronvley O. Effect of vibration on air content of mas concrete. -J. Amer. Coner. Inst. 1953, v.24, N.10, p.909-920.
525. Линарт П.П. Давление бетонной смеси на стенки формы при вертикально направленном вибрировании. -В сб.: Исследования по бетону и железобетону. Вып.VIII, Рига, Зинатне, 1965, с.109-117.
526. L'Hermitte R. Recentes recherches sur la vibration du beton frais. Cahiers du Centre Scientifique et Technique du Bati-ment. 1950, Cahier 77, p.I-XI.
527. Десов А.Е. Новые виды бетонов и керамики. ВНИТИ, тема 3, №Б-56-8, М., 1956, 104 с.
528. Десов А.Е., Шмигальский В.Н. Экспериментальные данные о рас-

- пространении колебаний различных частот в бетонных смесях при станковом вибрировании. -Сб. трудов ВНИИЖБ: Вып.19, М., Стройиздат. 1961, с.34-57.
529. Файтельсон Л.А. Уплотнение бетона в кассетных формах. Рига, Из-во АН Латв.ССР, 1962, 19 с.
530. Чуркин Ю.М. Результаты испытаний автоматической установки для формования плит. -В сб.: Труды НИИЖБ. Вып.33. М., Стройиздат, 1964, с.158-165.
531. Десов А.Е., Чуркин Ю.М. Распространение отражения колебаний в жестких бетонных смесях при поверхностном вибрировании. - В сб.: Труды НИИЖБ. Вып.29. М., Стройиздат. 1962, с.76-91.
532. Röllinger W. Allgemeines über die Verdichtung und Formgebung. -Betonstein-Zeitung, 1955, N.11.
533. Файтельсон Л., Бриедис И. Определение коэффициента затухания в бетонной смеси методом интерферометра. В кн.: Исследования по бетону и железобетону, вып.УIII, Рига, 1965, с.35-50.
534. Файтельсон Л.А. Устройство для формования в вертикальном положении изделий из бетона и подобного материала. Авторское свидетельство №174977. Бюллетень изобретений №18, 07.09.65.
535. Файтельсон Л.А., Зобков В., Линартс П.П. Рижская поршневая (экономическая технология формования крупногабаритных конструкций). -Строительная газета, №83 (4232) 14.07.63.
536. Файтельсон Л.А., Орликов А., Линартс П.П., Бриедис И.П. Вибропоршень в кассете. -Строительная газета. 13.05.64.
537. Файтельсон Л.А. Формовка железобетонных панелей в вертикальных кассетных формах. -В сб.: Исследования по бетону и железобетону. Вып.УI. Рига, 1961.
538. Файтельсон Л.А., Линартс П.П. Вибропоршневое формование сборных крупногабаритных железобетонных конструкций. -В сб.: Моск. дома научно-техн. пропаганды им.Ф.Э.Дзержинского: Ра-

циональные методы формования различных железобетонных конструкций. М., 1964, с.27-39.

539. Гершберг О.А. Технология бетонных и железобетонных изделий. М., Стройиздат, 1971, 358 с.
540. Балатьев П.К., Соколов В.А., Румянцев С.Г. Кассетный способ производства железобетонных изделий. М., Стройиздат, 1972. 176 с.)
541. Рекомендации по технологии формования сборных железобетонных конструкций для промышленного строительства. ЦНИИОМТП. М., Стройиздат, 1970. 46 с.
542. Повышение качества сборного железобетона. Под ред. Савалова И.Г. М., Стройиздат, 1973. 231 с.
543. Брауде Ф.Г., Евдокимов В.А., Кармишенский А.Н., Осмаков С.А., Лучинкин Р.Н. Повышение эффективности формования железобетонных изделий в кассетах. ЛДНТП, Л., 1969, с.35.
544. Осмаков С.А., Брауде Ф.Т. Виброударные формовочные машины. Л., Стройиздат, 1976. 128 с.
545. Нарусов Ю.Б., Чайковский С.А., Каменцев В.П. Секционный виброподдон для изготовления блоков пролетных строений мостов. -Транспортное строительство, 1965, №7, с.25-27.
546. Харьков Н.Е., Загль О.А., Штейн И.И. Новое в изготовлении предварительно-напряженного железобетона. Одесса, из-во "Маяк", 1965. 58 с.
547. Силовые формы с вибропоршнем. -В сб.: Техническая информация Министерства промышленности строительных материалов СССР. Промышленность сборного железобетона. Вып.12. М., 1965, с.12-13.
548. Лившин Л., Соколов Ю., Диордиенко Я., Казаев В. Совершенствование методов изготовления преднапряженных железобетонных балочных конструкций. -Промышленное строительство и

- инженерные сооружения, 1966, №2, с.17-19.
549. Вибропоршневое уплотнение бетона. -Строитель, 1966, с.13-14.
550. Ларина Е.А. Производство сборного железобетона. -Механизация строительства, 1966, №6, с.28-29.
551. Каменцев В.П., Мойжес Л.Б., Литвинцев Л.Е. Совершенствование технологической оснастки, оборудования конструкций мостовых балок с непрерывным армированием. -Бетон и железобетон, 1966, №12, с.5-10.
552. Шишкин Р.Г. Сборные железобетонные конструкции одноэтажных промышленных зданий. М., Стройиздат, 1971, 383 с.
553. Стефанов Б.В. Технология бетонных и железобетонных изделий. Киев, Будивельник, 1965. 392 с.
554. Балатьев П.К. Пути механизации производства сборного железобетона. -Механизация строительства, 1966, с.7-4.
555. Промышленность строительных материалов СССР 1917-1967 гг. Под ред.Болдырева А.С. М., Стройиздат, 1967. 332 с.
556. Скрамтаев Б.Г. Новые научно-технические проблемы технологии бетона в промышленности сборного железобетона. Всесоюзное совещание по проблеме технологии бетона в промышленности сборного железобетона. Доклады. М., Стройиздат, 1965. 30 с.
557. Никулеску Д.Д. Строительство крупнопанельных жилых зданий. Бухарест, Меридиане, 1967. 291 с.
558. Kaucky Z., Kohut J. Tendence v technologii a teorii predpjatého beton v. SSSR. -Inzenyrskie stavby. 1966, N.4, p.157.
559. Сизов В.Н., Киров С.А., Попов Л.Н., Свечин Н.В. Технология бетонных и железобетонных изделий. М., Высшая школа, 1972. 518 с.
560. Komlos K. Zhutnovanie betonu v bateriach vibracnym prahom. -

Pozemni stavby. 1963, N.9, 508 p.

561. Клевцов В., Шишкин Р.Г. Предварительное напряжение железобетонные стропильные и подстропильные фермы. М., Стройиздат, 1965. 15 с.
562. Сулименко Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе. М., Высшая школа, 1976. 278 с.
563. Морозов М.К. Механическое оборудование заводов сборного железобетона. Киев, Высшая школа, 1977. 264 с.
564. Савинов О.А., Лавринович Е.В. Теория и методы вибрационного формования железобетонных изделий. Л., Стройиздат, 1972. 153 с.
565. Антоненко Е.А. Донецкий завод ж-бетонных конструкций производительностью 700 тыс.м² производственных площадей. -В кн.: Пути дальнейшего повышения технического уровня производства сборных железобетонных конструкций для промышленного строительства. М., Госкомитет по промышленности строительных материалов, 1965, с.70-72.
566. Зобков В.Н. Специализация промышленности сборного железобетона в Латвийской ССР. -В кн.: Пути дальнейшего повышения технологического уровня производства сборных железобетонных конструкций для промышленного строительства. М., Госкомитет по промышл. строительных материалов, 1965, с.137-139.
567. Леонов Г.В. Опыт формования конструкций на длинных стендах. -В кн.: Новое в технологии формования сборного железобетона. Материалы семинара. М., МДНТП, 1974, с.42-46.
568. Прудовский М.К. Защита от вибрации на заводах сборного железобетона. М., Стройиздат, 1972. 65 с.
569. Куличихин С.Г., Малкин А.Я. Кристаллизация полимеров при деформировании. -В кн.: Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М., Химия, 1980, с.91-143.

570. Бартенев Г.М., Бабурин С.В., Изыксон Б.М. Течение целлюлозных дисперсных сред в области сверханомалии вязкости. — В сб.: Прикладная реология и течение дисперсных систем. Свердловск, УНЦАН СССР, 1981, с.80–83.

П Р И Л О Ж Е Н И Я

Приложение I
(II-I)*

Реометр вынужденных колебаний с последовательным соединением механических импедансов образца и установки /I, 2/.

Реометр предназначен для измерения вязкоупругих характеристик расплавов термопластов, в том числе наполненных. Была выбрана схема, при которой генератор механических колебаний мог быть вынесен за пределы термостата, а сопротивление тяги, соединяющей генератор с рабочим узлом, не влияло бы на результаты измерения.

I. Схема реометра.

Применялась схема с последовательным соединением импедансов образца и сопряженных с ним частей установки. Выбранная схема имеет методическое преимущество, состоящее в возможности измерять одинаковые кинематические параметры – смещения вибрируемой платформы и платформы с заданным механическим импедансом. Использование электродинамического вибратора в качестве генератора механических колебаний, позволяет наиболее просто регулировать амплитуду и частоту смещения приводимой платформы. Скорость колебаний верхней и нижней платформ измеряется индукционными датчиками скорости. Действительная и мнимая составляющие импеданса определяются из замеренных амплитуд скорости колебаний верхней $|\bar{V}_1|$ и нижней $|\bar{V}_2|$ платформ и углу \mathcal{U} сдвига фаз между ними.

Электронная схема измерительной части позволяет определять \bar{V}_1 , \bar{V}_2 , векторную разность $\bar{V}_2 - \bar{V}_1$ и угол \mathcal{U} меж-

ж

Римские цифры обозначают номер главы, арабские – номер приложения к главе.

ду векторами \bar{V}_1 и $\bar{V}_2 - \bar{V}_1$.

В этом случае

$$\frac{1}{Z_0} + \frac{1}{Z_1} = \frac{1}{Z_2}, \quad (\text{П. I. I.})$$

где Z_0 - импеданс образца; Z_1 - импеданс платформы массы M с упругостью подвески K ; Z_2 - импеданс вибрирующей платформы.

$$Z_0 = Z_1 \frac{|\bar{V}_1|}{|\bar{V}_2 - \bar{V}_1|} e^{i\psi} \quad (\text{П. I. 2.})$$

Обозначив

$$\frac{|\bar{V}_1|}{|\bar{V}_2 - \bar{V}_1|} = C, \quad Z_0 = Z_1 C (\cos \psi + i \sin \psi) \quad (\text{П. I. 3.})$$

Пренебрегая массой образца

$$Z_0 = \beta \left(\eta' - i \frac{G'}{\omega} \right); \quad Z_1 = R_m + i \left(\omega M - \frac{K}{\omega} \right), \quad (\text{П. I. 4.})$$

где β - отношение сечения образца, параллельного платформам к его толщине; R_m - вязкое сопротивление движению платформы.

Подставляя (П. I. 4.) в (П. I. 2.):

$$\eta' = \frac{C}{\beta} \left[R_m \cos \psi + \sin \psi \left(\omega M - \frac{K}{\omega} \right) \right]; \quad (\text{П. I. 5.})$$

$$G' = \frac{C}{\beta} \omega \left[R_m \sin \psi + \cos \psi \left(\omega M - \frac{K}{\omega} \right) \right] \quad (\text{П. I. 6.})$$

Частота собственных колебаний платформы $\omega_0 = (K/M)^{1/2}$.

В диапазоне частот вынужденных колебаний, удаленных от частоты собственных колебаний платформы, влиянием вязкого сопротивления R_m можно пренебречь. В таком случае, учитывая, что

$$\eta' = G''/\omega : \quad G'' = C \frac{K - \omega^2 M}{\beta} \sin \psi \quad (\text{П. I. 7.})$$

$$G' = C \frac{K - \omega^2 M}{\beta} \cos \psi \quad (\text{П. I. 8.})$$

$\tan \delta = G''/G'$. Из (П. I. 4.) и (П. I. 8.), учитывая сделанные допущения, следует, что если $\omega < \omega_0$, то $\delta = \psi$, если $\omega > \omega_0$, то $\psi = \delta - 180^\circ$.

Оптимальный диапазон измерений. Из (П. I. 7) и (П. I. 8) следует, что $|G^*| = \frac{X_1}{b} \omega \frac{|V_1|}{|V_2 - V_1|}$, где $X_1 = \frac{K}{\omega} - \omega M$. Ошибка при определении $|G^*|$ складывается из постоянной ошибки, связанной с характеристикой прибора $\frac{X_1}{b}$, и ошибки (переменной), связанной с измерением V_1 и V_2 . Абсолютная ошибка измерения (для одного образца) находится дифференцируя выражение $C = \frac{V_1}{V_2 - V_1}$: $\Delta C = \frac{V_2 \Delta V_1 + V_1 \Delta V_2}{(V_2 - V_1)^2}$;

относительная ошибка

$$W_C = \frac{\Delta C}{C} = \frac{V_2}{V_2 - V_1} (W_{V_1} + W_{V_2}), \quad (\text{П. I. 9})$$

т.к. $\frac{V_2}{V_1 - V_2} = 1 + \frac{Z_0}{Z_1}$, то

$$W_C = \left(1 + \frac{Z_0}{Z_1}\right) (W_{V_1} + W_{V_2}) \quad (\text{П. I. 10})$$

Из (П. I. 10) и рис. II-I.1 видно, что относительная ошибка измерения при $Z_1/Z_0 > 4$ снижается настолько, что дальнейшее снижение ее нецелесообразно, т.к. приводит к необходимости измерять весьма малые значения V_1 . Желаемое отношение импедансов наиболее целесообразно достигать за счет подбора площади образца и плоскости сдвига, а также изменением жесткости подвески верхней платформы.

2. Конструкция реометра (рис. II-I.2).

Рабочие пластины через упругие подвески связаны с остовом прибора, состоящего из плиты 9, массивной плиты 16 и четырех стоек 18. Образец 1 помещается между рабочими пластинами 2 и 3 соответственно верхней 17 и нижней 6 платформ. Рифление глубиной 100 мкм рабочих поверхностей пластин предотвращает возможное скольжение по ним образца при работе с пастами. (При обычно применяемых образцах толщиной от 2 до 4 мм, глубина рифления составляет от 1,25 до 2,5% толщины образца). Образец вдавливается в рифленные поверхности рабочих пластин с помощью клиньев 4 и 5, обеспечивающих смещение поверхности пластин только в

вертикальном направлении. Это смещение осуществляется поворотом микрометрического винта 7, в результате которого клин 5 перемещается по направляющим короба 6. Вертикальное перемещение клина 4 обеспечивается гибкими упругими элементами II. Нижняя платформа 6 подвешена к плите остова рабочего узла 9 на четырех упругих линейках IO, длина которых ℓ_2 определяется максимальной амплитудой смещения нижней плоскости A_2 и максимально допустимой амплитудой вертикального смещения нижней платформы $\Delta h = A_2^2 / 2 \ell_2$. В использованной конструкции при амплитуде горизонтального смещения платформы 500 мкм, амплитуда вертикальной составляющей смещения $\Delta h = 1,1$ мкм. Верхняя платформа I7 весом I70 г подвешена к остову прибора на четырех вертикальных пластинчатых подвесках 8 и четырех горизонтальных струнах из легированной стальной проволоки I2. Струны закреплены в зажимах I3 и имеют предварительный натяг, осуществляемый при помощи микрометрических винтов I4. При максимальной амплитуде горизонтального смещения верхней платформы IOO–I20 мкм, минимальное значение натяжения струн составляет 0,2 до 0,3 от предварительного натяга. Натяг S' определяется из максимального прогиба струны ν под действием заданной сосредоточенной силы P в середине пролета струны.

$$\nu = \frac{P\ell}{2S} \left(\frac{1}{2} - \frac{\text{th}(\alpha \ell/2)}{\alpha \ell} \right); \quad \alpha = \sqrt{\frac{S'}{EJ_x}};$$

$$S' = \Delta \ell K_1; \quad K_1 = \frac{EF}{\ell}$$

где F – площадь поперечного сечения струны; E – модуль упругости материала струны; J_x – момент инерции сечения струны. Допустимое удлинение струны определяется максимальным растягивающим напряжением $\sigma_m = E \frac{\Delta \ell + A_1}{\ell} \leq 0,76 \tau$, где σ_m – предел текучести; A_1 – амплитуда смещения верхней платформы. Диаграмма $\sigma - \epsilon$ для примененных струн показана на рис. II–I.3 и свидетельствует, что струны проявляют линейную

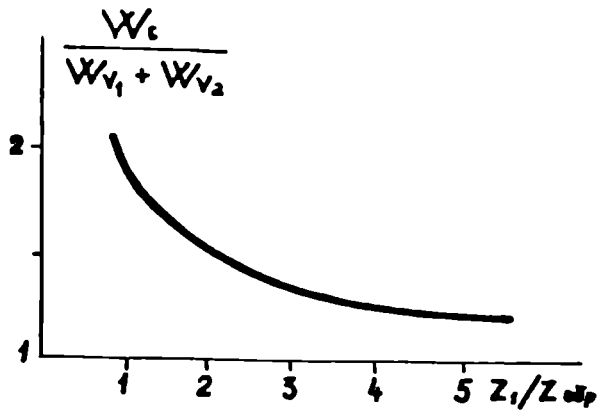


Рис. II-I.1. Зависимость ошибки измерений от отношения импеданса платформы к импедансу образца.

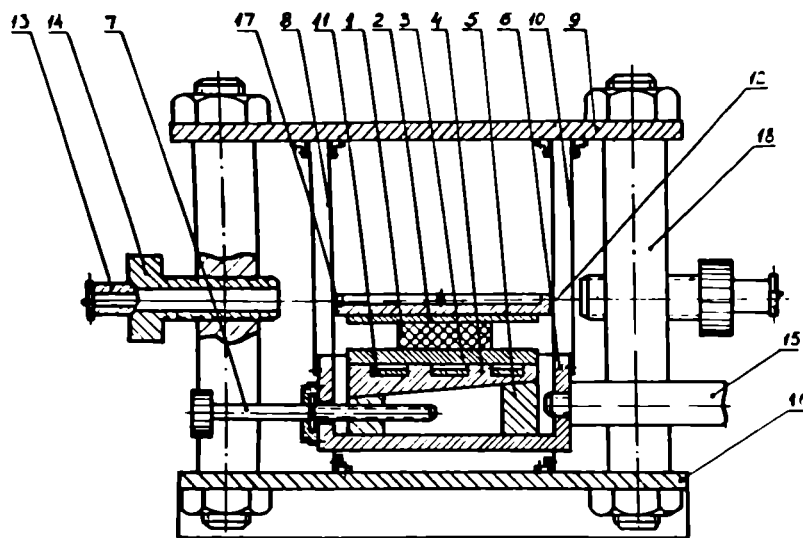


Рис. II-I.2. Конструкция реометра. Пояснения в тексте.

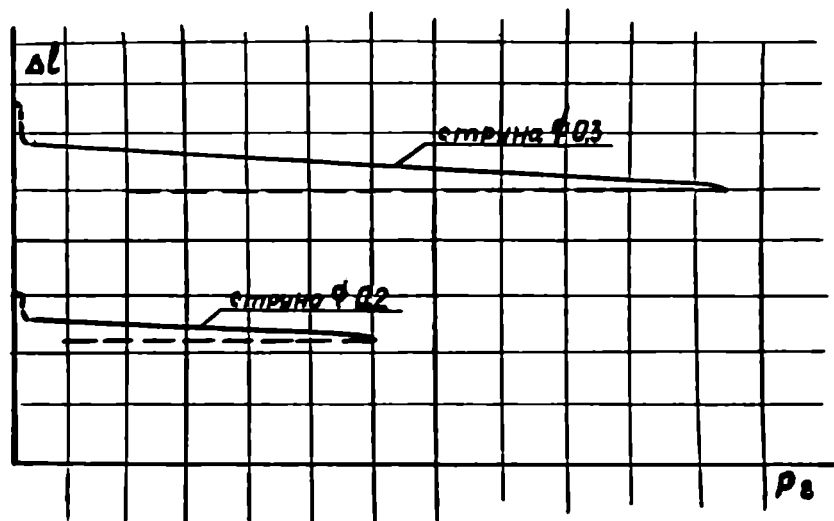


Рис. II-I.3. Диаграмма растяжения струн.

упругость практически до разрыва, т.е. $\sigma_m \approx 30 \text{ кг/мм}^2$. В опытах применялись струны двух диаметров: $\phi = 0,2 \text{ мм}$ и $\phi = 0,3 \text{ мм}$. Расчетные $E = 2 \cdot 10^6 \text{ кг/мм}^2$ и $\ell = 154 \text{ мм}$. Отсюда $K_{0,2} = 15,9 \cdot 10^7 \text{ дин/см}$ - для струн $\phi = 0,2 \text{ мм}$ и $K_{0,3} = 37 \cdot 10^7 \text{ дин/см}$ - для струн $\phi = 0,3 \text{ мм}$. Для одинакового натяжения всех струн и контроля этого натяжения груз 50 г подвешивался в середине струны и соответствующий расчетный прогиб устанавливался с помощью микрометрических винтов И4. Общая жесткость подвесок верхней платформы $K = 4 (K_1 + K_2)$. Жесткость вертикальных подвесок II: $K_2 = \frac{192 E J}{\ell^3}$, где $\ell_1 = 20 \text{ см}$ - длина подвесок II. При $\delta = 1,0 \text{ см}$; $h = 0,05 \text{ см}$; $J = \frac{\delta h^3}{12}$; $4K_2 = 2 \text{ кг/см}$, что менее 1,5% общей жесткости подвески. Жесткость подвески верхней платформы $K = \omega_0^2 M$, а ее вязкое сопротивление движению $R_m = 2 M \beta$, где $\beta = \ell n(A_1/A_2)/t$ - декремент затухания; M - масса платформы. Для использованного реометра $R_m = 1,2 \cdot 10^3 \text{ г/сек}$. Расхождение значений K , определенных экспериментально и рассчитанных в предположении, что модуль упругости материала подвесок уменьшается на 5% при повышении температуры на 100°C , не превышает 3% в диапазоне изменения температур от $+20$ до $+200^\circ\text{C}$ и при предварительном натяжении струн подвески от 100 до 300 мкм, $K_{0,2} = 16,5 \cdot 10^7 \text{ дин/см} \pm 3\%$; $K_{0,3} = 35 \cdot 10^7 \text{ дин/см} \pm 2,5\%$. При температуре опытов 130°C жесткость подвески, определенная по ω_0 была: $K_{0,2} = 16 \cdot 10^7 \text{ дин/см}$; $K_{0,3} = 33 \cdot 10^7 \text{ дин/см}$.

Диапазон частот, в котором с точностью до 3% для расчета составляющих комплексного модуля сдвига применимы (учитывая жесткость подвесок) упрощенные формулы (П.1.7) и (П.1.8), равен $130 \text{ Гц} > \omega > 190 \text{ Гц}$ - для струн 0,2 мм, $170 \text{ Гц} > \omega > 250 \text{ Гц}$ - для струн 0,5 мм. Вне этого диапазона частот следует пользоваться формулами (П.1.5) и (П.1.6).

Колебания нижней платформе 6 передаются от вибратора электродинамического вибростенда через тягу 15. Диапазон рабочих частот вибратора от 10 до 1000 Гц, амплитуда скорости колебаний до 150 мм/сек. Корпуса индукционных датчиков с постоянными магнитами жестко прикреплены к плите остова рабочего узла 9. Катушки датчиков прикреплены к верхней 17 и нижней 6 платформам. Рабочий узел размещен в камере электротермостата, из которой он может выдвигаться для настройки и смены образца. Измерения проводятся после стабилизации температуры, контролируемой тремя термодарами, расположенными в двух точках нижней платформы и в контрольном сосуде с силиконовым маслом в средней зоне термостата. Контроль и регулирование температуры осуществлялись электронным потенциометром ЭПП-09. Для предотвращения окислительной деструкции в термостат подавался азот. Общий вид реометра и его рабочего узла приведены на рис. II-1.4а, б, в.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Файтельсон Л.А., Циприн М.Г. Амплитудно-частотный реометр. Авторское свидетельство №257139. -Бюллетень изобретений 1969, №35, II.XI. Приоритет от 19.02.68.
2. Файтельсон Л.А., Циприн М.Г. Зависимость вязко-упругих свойств расплавов полимеров от степени наполнения, частоты и градиента колебательной скорости сдвига. -Механика полимеров, 1968, №3, с.515-522.

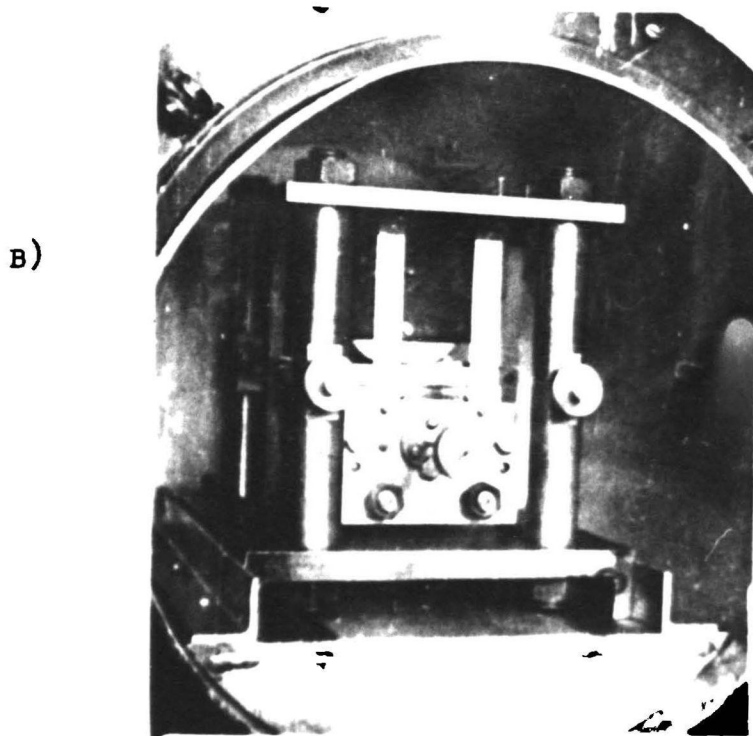
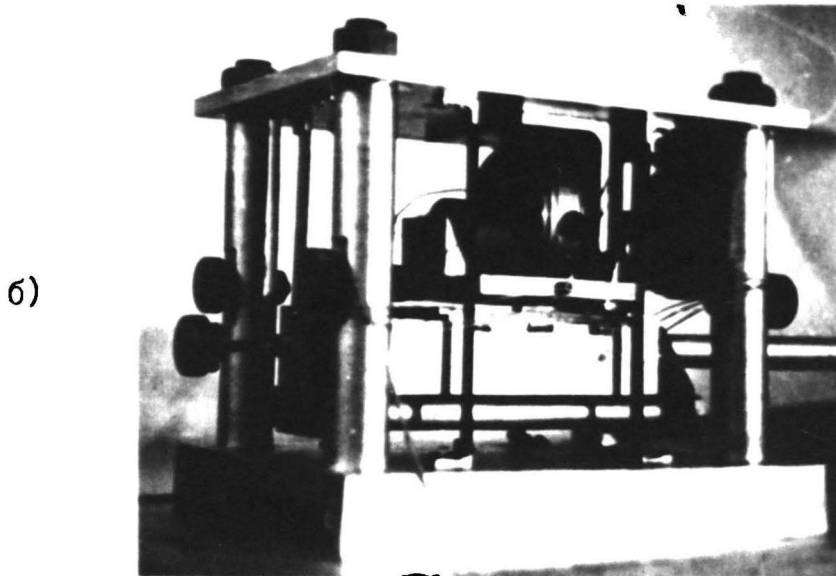
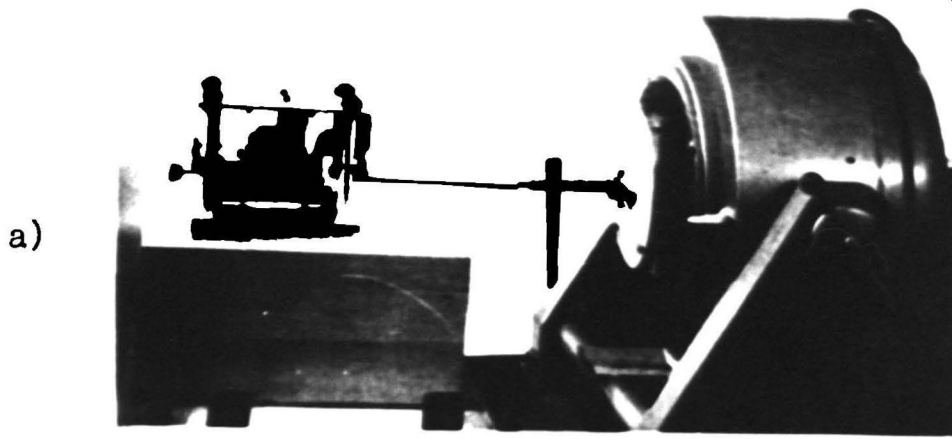


Рис. II I.4. а - реометр, соединенный тягой с вибростендом;
 б - реометр;
 в - реометр в термостате.

Приложение 2.

II-2

Методика вычисления составляющих комплексного модуля сдвига и учета волновых эффектов /I,2/.

На ротационных реометрах (например R - I8) с рабочим узлом конус-плоскость измеряемыми величинами при периодическом сдвиге являются углы поворота измерительной пластины Φ_0 и приводимого в колебательное движение конуса θ_0 . Когда угол сдвига фаз $\mathcal{Y} \geq 65^\circ$, то малые ошибки в измерении угла \mathcal{Y} приводят к значительным ошибкам в определении $G'(\omega)$. В таких случаях проводился анализ Фурье входного и выходного сигналов и определялись коэффициенты Фурье первой гармоники $a_{1к}$ и $b_{1к}$ для входного сигнала и $a_{1п}$ и $b_{1п}$ для выходного

$$\vartheta = \Phi_0 / \theta_0 = \sqrt{a_{1п}^2 + b_{1п}^2} / \sqrt{a_{1к}^2 + b_{1к}^2} \quad (\text{П.2.1})$$

$$\mathcal{Y} = \arctg(a_{1к}/b_{1к}) - \arctg(a_{1п}/b_{1п})$$

(Период разбивался на 24, 36 и 48 частей, причем результаты практически совпадали. Программа анализа Фурье была составлена для 36 точек за период).

Комплексный модуль сдвига (с учетом волновых эффектов в образце) вычислялся по приближенной зависимости /3/

$$e^{i\mathcal{Y}} / \vartheta = 1 - \left[\alpha S \left(1 + \frac{\alpha^2}{2} \right) - \frac{3\alpha^2}{10} \right] \frac{i\rho\omega^2 R^2}{G^*} - \frac{\alpha^3 S \rho^2 \omega^4 R^4}{10 |G^*|^2}, \quad (\text{П.2.2})$$

где $S = 3 [K - \omega^2 I] / 2\pi \omega^2 R^5 \rho$, K - жесткость торсиона,

I - момент инерции измерительной поверхности по отношению к оси вращения, α - угол между конусом и плоскостью. Разделив (П.2.2) на действительную и мнимую части и, совершив некоторые преобразования, можно записать

$$G'(\omega) = \omega [A(c+E) - BF] / 2(A^2 + B^2);$$

$$G''(\omega) = -\omega [B(c+E) + A] / 2(A^2 + B^2) \quad (\text{П.2.3})$$

где $A = \cos(\varphi/\vartheta) - 1$; $B = \sin \varphi/\vartheta$;

$$C = 3\alpha [(K - \omega^2)(1 - \alpha^2/2) - \alpha \pi R^2 \omega^2 \rho/5] / 2\pi R^2 \omega,$$

$$D = 3\alpha \rho (K - \omega^2 I) / 20\pi R ;$$

$$E = \sqrt{0,5 (\sqrt{(C^2 - 4AD)^2 + (4BD)^2} + C^2 - 4AD)} ;$$

$$F = \sqrt{0,5 (\sqrt{(C^2 - 4AD)^2 + (4BD)^2} - C^2 - 4AD)} .$$

Если волновыми эффектами можно пренебречь, то

$$e^{i\varphi/\vartheta} = 1 - \alpha S(i\varphi \omega^2 R^2) / G^*, \quad (\text{П.2.4})$$

откуда

$$G'(\omega) = 3\alpha (K - \omega^2 I) \vartheta \cos(\varphi - \vartheta) / 2\pi R^2 (1 + \vartheta^2 - 2\vartheta \cos \varphi), \quad (\text{П.2.5})$$

$$G''(\omega) = 3\alpha (K - \omega^2 I) \vartheta \sin \varphi / 2\pi R^2 (1 + \vartheta - 2\vartheta \cos \varphi).$$

В наиболее неблагоприятном случае (модельная система ПО при 60°C , $\omega = 199$ рад/сек) вычисленные по (П.2.3) и (П.2.5) значения G' и G'' различались на 1,2 и 4,0 % соответственно, т.е. волновыми эффектами можно было пренебречь. Для геометрии плоскость-плоскость с учетом инерции образца (из выражения для комплексного модуля сдвига, приведенного в /4/) получены подобные (П.2.3) выражения для действительной и мнимой составляющих и установлено, что их численные значения, вычисленные из опытов при геометриях рабочего узла конус-плоскость и плоскость-плоскость совпадают в пределах точности измерений, т.е. не хуже 6% для обеих составляющих. Последнее свидетельствует об отсутствии влияния пристенного скольжения /1/.

Л и т е р а т у р а.

1. Якобсон Э.Э., Файтельсон Л.А. Реология наполненных полимеров. Установившееся сдвиговое течение и периодическое деформирование. 2. Методика определения касательных и первой разности нормальных напряжений, а также частотной зависимости составляющих комплексного модуля сдвига с учетом особеннос-

тей, налагаемых дисперсным наполнителем. -Механика полимеров, 1977, №6, II25 с.

2. Бриедис И.П., Файтельсон Л.А. Учет инерции образца при динамических измерениях реологических характеристик полимеров. -Механика полимеров, 1966, №I, с.130-138.
3. Walters K., Kemp R.A. On the use of rheogoniometer, part II - oscillatory shear. In: Polymer Systems, edd. by R.W.Whorlow, R.E.Welton, London, Macmillan, 1968, p.237-261.
4. Walters K., Kemp R.A. On the use of a rheogoniometer. Part. III. Oscillatory shear between parallel plates. -Rheologica Acta, 1968, v.7. N.1, p.1-8.

Приложение 3.

II-3

Учет жесткости динамометра, образца и прибора при измерении нормальных напряжений в нестационарных режимах /I/.

Для измерения сдвиговых σ_{12} и первой разности нормальных напряжений $\rho_w = \sigma_{11} - \sigma_{22}$ в полимерных жидкостях при простом сдвиговом течении используются ротационные реометры с рабочим узлом конус-плоскость и плоскость-плоскость. Измерение ρ_w в случаях установившегося периодического деформирования и переходных процессов стационарных режимов корректно, если размеры образца в процессе измерения остаются неизменными, т.е. в приборах, оборудованных компенсационной схемой измерения, характерное время которой существенно меньше времени переходных процессов измеряемой нормальной силы. Так как время отслеживания сервосистемой конечно (для реогониометра Вейссенберга оно соответствует частоте 1 Гц), то для процессов с большей частотой используется схема без компенсации изменения зазора, что вызывает необходимость внести поправки в вычисления ρ_w . При периодическом сдвиге особо ощутимая ошибка, как указывалось, по-видимому впервые в [2], вносится в определении переменной составляющей разности нормальных напряжений.

На рис. I показаны эквивалентные схемы соединения жесткостей образцов и силоизмерителей при измерении σ_{12} и ρ_w . Жесткость динамометра для измерения крутящего момента обозначена K , для измерения нормальной силы - K_n ; Δ_2 - их смещения; K^* - жесткость образца на кручение; K_n^* - тоже вдоль оси вращения рабочего узла. Обратимая деформация образца при сдвиге или от действия ρ_w показана смещением эквивалентного упругого элемента Δ_1 . При измерении σ_{12} (см. схе-

му а) $\Delta_{общ} = \Delta_1 + \Delta_2$, т.е. суммируются эквивалентные податливости. Коэффициент жесткости системы образец-силоизмеритель в таком случае равен $K_{общ} = |K^*|K / (|K^*| + K)$. Следовательно, независимо от сдвиговой жесткости образца K^* , суммарная жесткость системы меньше жесткости силоизмерителя. При измерении P_w по схеме суммируются не податливости, а жесткости образца и силоизмерителя, так как в этом случае $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta$. При измерении силы, действующей вдоль оси вращения элемента рабочего узла (нормальной силы), обычно ограничиваются определением $P_{узл} = K_n \cdot \Delta$, а величиной $P_D = |K_n^*| \cdot \Delta$ пренебрегают. Действительное значение переменной нормальной силы равно сумме этих сил $P_n = P_{узл} (1 + |K_n^*| / K_n)$. Неучет жесткости образца при измерении β_{12} (схема - а) не вносит существенной ошибки в результат. Например, если жесткость силоизмерителя в 10 раз ниже жесткости образца, то поправка составит $\beta_{12} / 11$. Если же жесткость образца в ортогональных плоскостях сдвига направлении K_n^* на порядок выше жесткости динамометра нормальной силы, то вместо истинного значения P_w будет определена величина, равная $0,1 P_w$. Как показано далее, в среднем диапазоне частот, реализуемых на механических спектрометрах и при обычной для измерений P_w и β_{12} геометрии рабочего узла конус-плоскость, жесткость образца $|K_n^*|$ может достигать 10^{14} дин/см, что существенно больше K_n стандартных приборов.

Рама серийно выпускаемых реогониометров имеет жесткость в направлении действия P_n от 10^{10} до 10^{13} дин/см (т.е. она сопоставима с жесткостью образца в том же направлении). В расчетной схеме она должна учитываться, и на схеме (рис.1в) отображена как эквивалентный элемент с жесткостью $K_{ст}$. Суммарный коэффициент жесткости системы равен

$$K_{общ} = K_n + |K_n^*| K_{ст} / (K_{ст} + |K_n^*|) .$$

Аналитический метод расчета жесткости образца в узле с гео-

метрией конус-плоскость неизвестен. В /3/ угол конуса α и радиус плоскости R_2 экспериментально варьировались до тех пор, пока $\max P_w$ в предстационарной области не переставал от них зависеть. Для расплавов полиэтиленов таким требованиям удовлетворяли $\alpha = 8^\circ$ и $R_2 = 1,2$ см.

В /4/ жесткость образца определялась расчетно-экспериментальным способом по собственным частотам колебаний реогониометра в направлении P_n без образца и с ньютоновской жидкостью известной вязкости. Уравнение движения подвижных частей прибора записывалось

$$M \ddot{z} + \Phi \eta^* \dot{z} + Kz = P_A e^{i\omega t}, \quad (\text{П.3.1})$$

где z - перемещение эквивалентной массы M ; K - константа жесткости, принимаемая равной жесткости динамометра нормальной силы; η^* - вязкость образца; P_A - амплитуда переменной нормальной силы; Φ - константа пропорциональности (форм-фактор) комплексного сопротивления образца $\Phi \eta^*$. По собственной частоте колебаний ω_0 системы без образца можно найти ее приведенную массу $M = K/\omega_0^2$, а по затухающим колебаниям системы с образцом - ньютоновской жидкостью - сопротивление образца данной геометрии $\Phi \eta$ (в этом случае (П.3.1) запишется: $M \ddot{z} + \Phi \eta \dot{z} + Kz = 0$).

Жесткость образца в рабочем узле конус-плоскость (рис.2) можно определить, решая вариационным методом задачу теории упругости с применением процедуры Ритца с последующим использованием принципа соответствия решений упругих и вязкоупругих задач /5/.

Материал образца принимается несжимаемым (коэффициент Пуассона $\mu = 0,5$). При использовании принципа минимума потенциальной энергии /6, 7/ искомые функции перемещения $\bar{u}(\bar{x})$ принимаются в виде ряда $\bar{u}(\bar{x}) = a_n \mathcal{Y}_n(\bar{x})$; $n = 1, 2, \dots, N$, где $\mathcal{Y}_n(\bar{x})$ -

координатные функции, обязательно удовлетворяющие только геометрическим граничным условиям для перемещений; a_n - произвольные константы, определяемые из условия минимума потенциальной энергии

$$I = G \int_V (\varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + S \varepsilon_{ii}) dx - \int_F P_i u_i dF. \quad (\text{П.3.2})$$

Здесь G - модуль сдвига; ε_{ij} - компоненты тензора деформации; S - функция гидростатического давления; P_i - заданные на поверхности F поверхностные силы; V - объем образца.

Рассматриваемая задача осесимметрична. Используется цилиндрическая система координат (рис.2). Объем образца разбивается на две зоны:

$$\text{зона I} \quad 0 \leq r \leq R_1; \quad 0 \leq z \leq h_1;$$

$$\text{зона 2} \quad R_1 \leq r \leq R_2; \quad 0 \leq z \leq \bar{h} = h_1 + (r - R_1) \operatorname{tg} \alpha.$$

Функции перемещений $w(r, z)$ и $u(r, z)$, в направлении осей z и r соответственно, должны удовлетворять геометрическим граничным условиям:

$$u_1(0, z) = u_1(r, 0) = u_1(r, h_1) = 0; \quad w_1(r, 0) = 0; \quad w_1(r, h_1) = \Delta;$$

$$u_2(r, 0) = 0; \quad u_2(r, \bar{h}) = 0; \quad w_2(r, 0) = 0; \quad w_2(r, \bar{h}) = \Delta; \quad (\text{П.3.3})$$

$$u_1(R_1, z) = u_2(R_1, z); \quad w_1(R_1, z) = w_2(R_1, z),$$

где индексы 1 и 2 соответствуют первой и второй зонам. Для рассматриваемой системы функционал (П.3.2) запишется:

$$I = 2\pi G \left\{ \int_0^{R_1} \int_0^{h_1} [\varepsilon_{1r}^2 + \varepsilon_{1\varphi}^2 + \varepsilon_{1z}^2 + 2\varepsilon_{1rz} + S_1(\varepsilon_{1r} + \varepsilon_{1\varphi} + \varepsilon_{1z})] r dr dz + \int_{R_1}^{R_2} \int_0^{\bar{h}} [\varepsilon_{2r}^2 + \varepsilon_{2\varphi}^2 + \varepsilon_{2z}^2 + 2\varepsilon_{2rz} + S_2(\varepsilon_{2r} + \varepsilon_{2\varphi} + \varepsilon_{2z})] r dr dz \right\} - \Delta P_H, \quad (\text{П.3.4})$$

где

$$\varepsilon_r = \partial u / \partial r; \quad \varepsilon_\varphi = u / r; \quad \varepsilon_z = \partial w / \partial z; \quad \varepsilon_{rz} = \frac{1}{2} (\partial u / \partial z + \partial w / \partial r). \quad (\text{П.3.5})$$

С учетом (П.3.3) принимается: $S_1 = \text{const}; \quad S_2 = \text{const};$

$$u_1 = \frac{3\Delta}{h_1^3} r(z^2 - zh_1); \quad u_2 = \frac{3\Delta}{h^3} r(z^2 - zh);$$

$$w_1 = -\frac{6\Delta}{h_1^3} \left(\frac{z^3}{3} - \frac{z^2 h_1}{2} \right), \quad w_2 = -\frac{6\Delta}{h^3} \left(\frac{z^3}{3} - \frac{z^2 h}{2} \right) \quad (\text{П.3.6})$$

Из (П.3.5) и (П.3.6):

$$\varepsilon_{1r} + \varepsilon_{1\varphi} + \varepsilon_{1z} \equiv 0; \quad \int_0^{R_1} \int_0^{2\pi} (\varepsilon_{2r} + \varepsilon_{2\varphi} + \varepsilon_{2z}) r dr dz \equiv 0 \quad (\text{П.3.7})$$

Подставляя (П.3.5) и (П.3.6) в (П.3.4) и, учтя (П.3.7), после интегрирования:

$$I = 2\pi G \Delta^2 A - \Delta P_n, \quad (\text{П.3.8})$$

где

$$A = \frac{R_1^2}{h_1} \left(\frac{9}{10} + \frac{3}{8} \frac{R_1^2}{h_1^2} \right) + \frac{R_2 - R_1}{t_g \alpha} \left[\frac{6}{35} t_g^2 \alpha + \frac{6}{5} - \frac{3}{5} \times \right.$$

$$\times \left. \frac{h_0^2}{h_2 h_1} + \left(\frac{6}{5} + \frac{3}{2 t_g^2 \alpha} \right) \left(1 + \frac{3 h_0^2}{h_2 h_1} - \frac{h_0^3 (h_2 + h_1)}{2 h_2^2 h_1^2} \right) \right] -$$

$$- \frac{h_0 (R_2 - R_1)}{(h_2 - h_1) t_g \alpha} \left(\frac{21}{5} + \frac{6}{35} t_g^2 \alpha^2 + \frac{9}{2 t_g^2 \alpha} \right) \ln \frac{h_2}{h_1} . \quad (\text{П.3.9})$$

Условие минимума функционала (П.3.8) $dI/d\Delta = 0$ дает уравнение для нахождения Δ $\Delta = \frac{P_n}{4\pi G A}$. Следовательно, жесткость рассматриваемого образца с учетом соответствия упругих и вязкоупругих решений равна:

$$K_n^* = 4\pi G^* A \quad (\text{П.3.10})$$

Для малых углов α и малых усечений конуса $h_1 - h_0$, приняв $t_g \alpha \ll 1$, $h_0 \ll h_2$ и так как $h_1 = h_0 + R_1 t_g \alpha$ и $h_2 = h_0 + R_2 t_g \alpha$, из (П.3.9) и (П.3.10) следует:

$$K_n^* = 6\pi G^* \left\{ \frac{R_1^4}{4(h_0 + R_1 t_g \alpha)^3} + \frac{R_2 - R_1}{t_g^3 \alpha} \times \right.$$

$$\times \left. \left[1 - \frac{3 h_0}{(R_2 - R_1) t_g \alpha} \ln \frac{h_0 + R_2 t_g \alpha}{h_0 + R_1 t_g \alpha} \right] \right\} \quad (\text{П.3.11})$$

Если принять $h_0 = 0$, то жесткость образца

$$K_n^* \Big|_{h_0=0} = 3\pi G^* \left(\frac{4 R_2 - 3 R_1}{2 t_g^3 \alpha} \right) \quad (\text{П.3.12})$$

Таблица П.3.1.

Влияние размеров рабочего узла (конус-плоскость) реогониометра на ортогональную жесткость образца (модуль сдвига материала $G_{2\omega}^* = 10^6$ дин/см²)*

№ рабочего узла	α	$R_2, \text{см}$	$h_1 - h_2, \text{см}$	$R_1, \text{см}$	$\frac{ K^* }{ G^* }, \text{см}$	$ K^* , \text{дин/см}$
1.	30°	5,00	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-1}$	$1,36 \cdot 10^8$	$1,36 \cdot 10^{14}$
2.	1°	2,50	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-1}$	$8,18 \cdot 10^6$	$8,18 \cdot 10^{12}$
3.	2°	2,50	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-1}$	$1,02 \cdot 10^6$	$1,02 \cdot 10^{12}$
4.	4°	3,75	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$2,81 \cdot 10^{-1}$	$1,95 \cdot 10^5$	$1,95 \cdot 10^{11}$
5.	4°	2,50	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$2,61 \cdot 10^{-1}$	$1,27 \cdot 10^5$	$1,27 \cdot 10^{11}$
6.	8°	1,20	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-1}$	$7,03 \cdot 10^2$	$7,03 \cdot 10^9$

* Размеры рабочего узла 4 приводятся по /9/, 6 - по /10/. Для рабочего узла 4 принято $h_1 - h_2 = 197$ мкм; для рабочего узла 6: $h_1 - h_2 = 370$ мкм. Жесткость образцов 1-5 рассчитывались по (I2), образца 6 - по (I0).

Отметим, что подобная формула может быть получена из решения для вязкой жидкости /8/, если вязкость заменить ее комплексным значением. Так как действие P_n изменяет h_2 , то изменяется жесткость образца (рис.3). По (П.3.II) и (П.3.I2) можно рассчитать, как K_n^* влияет на измерения в нестационарных режимах. Рассчитанные по (П.3.I2) жесткости некоторых образцов приведены в табл.П.3.1 (принято $G_{2\omega}^* = 10^6$ дин/см²).

При размерах образца 3 (см.табл.П.3.1) и значении $|K_n^*| = 1,36 \cdot 10^{11}$ дин/см (используемом в /10/) отношение $|K_n^*|/K_n$ равно 7,52, т.е. относительная ошибка в определении P_w будет 88,3% (в предположении, что $K_{ст} = \infty$). Если же применить динамометр жесткостью $9,81 \cdot 10^{10}$ дин/см (используемый в /3/), то относительная ошибка составит более 99%. Для снижения последней в /3/ ужесточены силоизмеритель, рама и (в ущерб однородности поля скоростей деформации) используется конус с $\alpha = 8^\circ$ при $R = 1,2$ см. Если $\alpha = 8^\circ$, то максимальная задаваемая на реогониометре Вейссенберга амплитуда деформации равна 25%.

Возможные ошибки при определении P_w без учета жесткости образца и прибора при использовании "стандартной" геометрии и "жестких" систем по /3/ сведены в табл.П.3.2.

Таблица П.3.2.

Ошибки* в определении нормальной силы для образца геометрии $\alpha = 8^\circ$, $R_2 = 1,2$ см при использовании силоизмерителей и ужесточенной рамы реогониометра ($K_{ст} = 9,81 \cdot 10^{10}$ дин/см) по /3/ (принято $G_{2\omega}^* = 10^6$ дин/см²).

Пружи- на **	Макси- мальная нормаль- ная сила, 10^5 дин	Макси- мальное переме- щение, см	Жесткость силоизме- рителя K_n , дин/см	Ошибка без учета жест- кости рамы $\frac{P - P_{изм}}{P} 100\%$	Ошибка с учетом жесткости рамы $\frac{P_{ист} - P_{изм}}{P_{ист}} 100\%$
P6	98,1	10^{-4}	$9,81 \cdot 10^{10}$	6,69	6,27
P7	19,62	10^{-4}	$1,96 \cdot 10^{10}$	26,38	25,06
P8	4,905	10^{-4}	$4,905 \cdot 10^9$	58,90	57,22

* Кроме ошибок, приведенных в таблице, следует учесть ошибку из-за неоднородности поля скоростей деформирования и ошибку в определении истинной скорости деформирования (для $\alpha = 8^\circ$ они по /12/ составят 3,25%).

** Принято по /3/.

Недостаточная жесткость станины приборов побуждает исследователей увеличивать ее при помощи дополнительных рам /3, 13/. В новых типах ротационных реогониометров жесткость рамы также увеличена. В табл.П.3.3 приведены значения жесткостей трех наиболее распространенных ротационных приборов, пригодных для определения P_w в нестационарных режимах. Они сопоставляются с жесткостью образца в ортогональном направлении для $\alpha = 2^\circ$, $R_2 = 2,5$ см в предположении $G_{2\omega}^* = 10^6$ дин/см². Как видно, при измерении в предстационарном режиме жесткость станины новейших конструкций приборов должна учитываться.

Таблица П.3.3.

Отношение жесткости образца ($\alpha = 2^\circ$, $R_2 = 2,5$ см, $G_{2\omega}^* = 10^6$ дин/см²) к жесткости систем измерения нормальных напряжений некоторых реогониометров.

Наименование ротационного реогониометра	Жесткость рамы, дин/см	Общая жесткость всей системы, включая раму $K_{общ}$, дин/см	Ошибка в определении P_w при неучете жесткости образца $\frac{\delta_{ист} - \delta_{изм}}{\delta_{ист}} \cdot 100\%$
Реогониометр Вейссенберга (модернизированный по /3/)	-	$6,81 \cdot 10^{10}$	93,76
Реогониометр Вейссенберга (модернизированный по /13/)	$9,81 \cdot 10^{10}$	$4,905 \cdot 10^{10}$	95,42
"Инстрон" модели 3250 /14/	$2,7 \cdot 10^{12}$	10^{10}	99,03
Механический спектрометр "Иммас" /15/	-	$4,2 \cdot 10^9$	99,59

Жесткость образца следует учитывать не только при определении абсолютного значения комплексного коэффициента нормальных напряжений, но и при определении угла сдвига фаз между деформацией и переменной составляющей нормальной силы из-за отклонения величины зазора между элементами измерительного узла от номинального.

Следует обратить внимание еще на одну возможную ошибку при измерении P_w , которая сказывается в первую очередь на измерении постоянной составляющей при периодическом сдвиговом деформировании. При использовании динамометров жесткостью до $9,81 \cdot 10^{10}$ дин/см максимальное перемещение центральной оси прибора не превышает 1 мкм, что соизмеримо с температурными деформациями деталей прибора от изменения температуры в помещении, которые для реогониометра $R - 18$ равны приблизительно 1 мкм/°C /16/. Эти температурные деформации накладываются на полезный сигнал, пропорциональный нормальной силе, действующей в образце.

Так как определение положения датчика зазора при $h_0 = 0$ и выставление номинального зазора рабочего узла с образцом сдвинуты во времени, то изменение при этом температуры и, следовательно, нетермостатированных частей прибора, вызовет ошибку в измерении P_n из-за изменения h_0 . Для исключения ошибки измерения необходимо, как указывалось в /16/, либо вычитать из измеряемого сигнала значения температурной деформации прибора по результатам его температурной калибровки, либо стабилизировать температуру всего прибора. При этом для систем, у которых максимальное смещение под центральной осью не превышает 1 мкм, точность поддержания заданной температуры прибора $+0,2^\circ\text{C}$, принятая в /3/, может оказаться недостаточной. Для уменьшения влияния на результаты измерения P_w изменений температуры прибора целесообразна конструкция по схеме, показанной на рис. 4б. В этой схеме температурные деформации деталей крепления рабочего узла прибора (не находящиеся в термокамере) направлены в одну сторону, в отличие от приборов, перечисленных в табл. П.3.3 (рис. 4а).

В ы ы ы . I. При измерениях первой разности нормальных напряжений P_w в нестационарных режимах течения вязкоупругих жидкостей (например, в случае периодического деформирования и при переходных процессах стационарных режимов) в реогониометрах с геометрией рабочего узла конус-плоскость жесткость образца материала в направлении оси вращения конуса K_n^* — величина того же порядка, что и жесткость силоизмерителя, поэтому при вычислениях P_w следует учитывать K_n^* .

2. Получена аналитическая зависимость для расчета жесткости образца при геометрии рабочего узла конус-плоскость в направлении оси вращения конуса по известному комплексному модулю сдвига материала.

3. Указаны возможные погрешности при измерении фазового угла

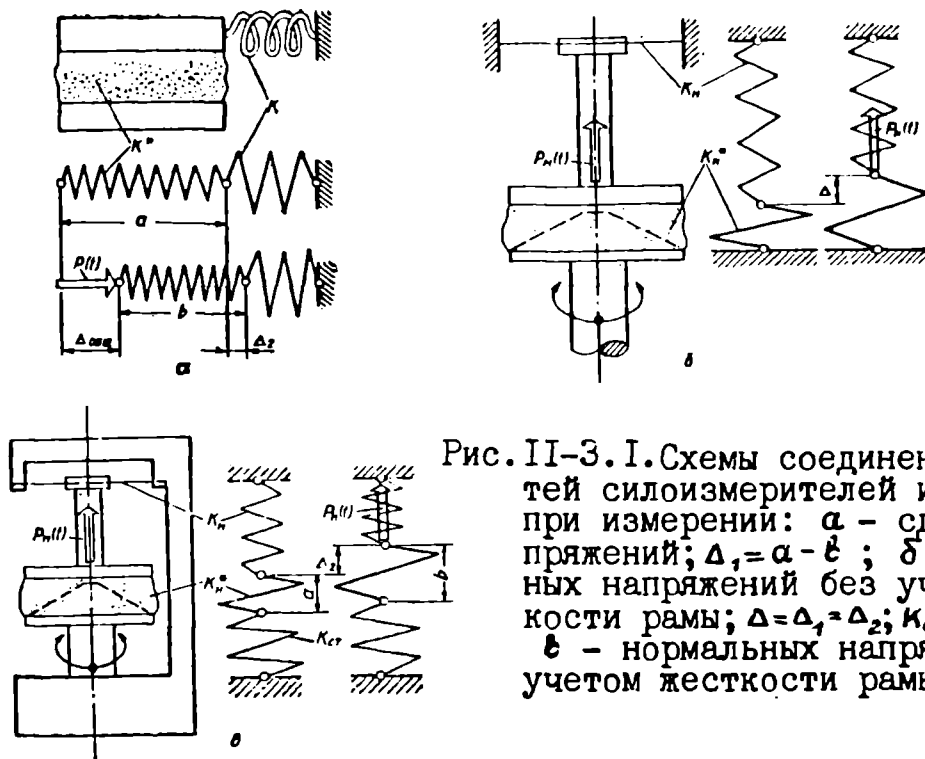


Рис. II-3.1. Схемы соединений жесткостей силоизмерителей и образца при измерении: а - сдвиговых напряжений; $\Delta_1 = a - \epsilon$; б - нормальных напряжений без учета жесткости рамы; $\Delta = \Delta_1 = \Delta_2$; $K_{\text{сб}} = K_H + |K|$; ϵ - нормальных напряжений с учетом жесткости рамы; $\Delta_2 = \epsilon - a$.

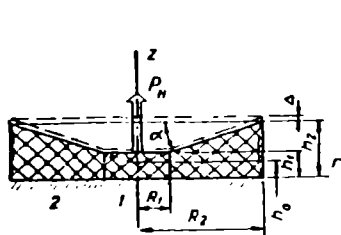
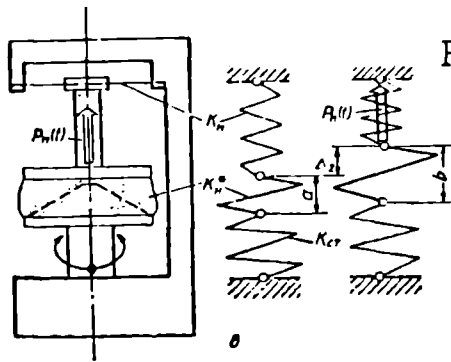


Рис. II-3.2.

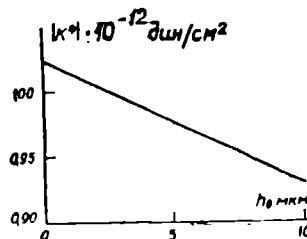


Рис. II-3.3.

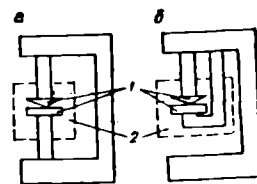


Рис. II-3.4.

Рис. II-3.2. Образец конус-плоскость. h_1-h_2 - номинальный зазор. 1, 2 - зоны.

Рис. II-3.3. Изменение коэффициента жесткости образца в зависимости от увеличения h_0 рабочего узла 3 (см. табл. I).

Рис. II-3.4. Схемы термостатирования рабочего узла реогониометра: а - в приборах, перечисленных в табл. 3; б - схема, обеспечивающая снижение влияния изменения температуры станины прибора на измерения σ_1 . 1 - элементы рабочего узла; 2 - термокамеры.

в зависимости от изменения температуры станины прибора в процессе измерения.

Л и т е р а т у р а.

1. Гонца В.Ф., Алексеенко А.И., Файтельсон Л.А. Влияние жесткости динамометра, образца и прибора на результаты измерения первой разности нормальных напряжений при сдвиге. -Механика композитных материалов. 1979, №5, с.908-915.
2. Файтельсон Л.А., Алексеенко А.И. Нормальные напряжения при периодическом сдвиговом деформировании. -Механика полимеров. 1973, №3, с.321-328.
3. Meissner J. Modifications of the Weissenberg rheogoniometer for measurement of transient rheological properties of molten polyethylene under shear. Comparison with tensile data. - J. Appl., Polym. Sci., 1972, v.16, p.2877-2899.
4. Kajiura H., Endo H., Nagasawa M. Sinusoidal normal stress measurement with the Weissenberg rheogoniometer. -J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1973, v.11, p.2371-2376.
5. Шермергор Т.Д. Описание релаксационных явлений в структурно-неоднородных полимерах методами корреляционных функций. - В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л., 1972, с.307-349.
6. Лавендел Э.Э. Расчет резино-технических изделий. М., 1976, 232 с.
7. Гонца В.Ф. Влияние слабой сжимаемости на решение задачи теории упругости для несжимаемого материала. -В кн.: Вопросы динамики и прочности. Рига, 1970, вып.20, с.181-195.
8. Hansen M.G., Nazem F. Transient normal force transducer response in a modified Weissenberg rheogoniometer. -Trans. Soc. Rheol., 1975, v.19, p.21-36.

9. Алксне В.И., Якобсон Э.Э., Киселева В.Д. Вязкоупругость отверждающейся эпоксидной композиции в области "критического ветвления". -Механика полимеров. 1976, №1, с.154-158.
10. Endo H., Nagasawa M. Normal stress and shear stress in a viscoelastic liquid under oscillatory shear flow. -J. Polym. Sci., A-2, 1970, v.8, p.371-387.
11. Akers L.S., Williams M.C. Oscillatory normal stress in dilute polymer solutions. -J.Chem.Phys., 1969, v.58, p.3834-3841.
12. Adams N., Lodge A.S. Rheological properties of concentrated polymer solutions. II. Cone-and-plate and parallel-plate pressure distribution apparatus for determining normal stress differences in steady flow. -Phil. Trans. Roy. Soc., 1964, v.256, A-1068, p.149-189.
13. Nazem F., Hansen M.G. Stress growth and relaxation of an molten polyethylene in a modified Weissenberg rheogoniometer. - J. Appl. Polym. Sci., 1976, v.20, p.1355-1370.
14. Instron, Rheological Equipment for Capillary and Rotary Rheometry, 1977. -Проспект фирмы на выставке "Химия-77".
15. Michele J. Zur Rheometrie viscoelastischer Fluide mit der Kegel-Plate-Anordnung. II. Anlauf- und Relaxationsmessungen. Rheol. Acta, 1978, v.17, p.59-68.
16. Алексеенко А.И., Файтельсон Л.А. Изменение узла нормальных напряжений реогониометра Вейссенберга. -Механика композитных материалов. 1979, №3, с.553-556.

Приложение 4.

III-I

Учет особенностей, налагаемых дисперсным наполнителем на методику определения касательных и первой разности нормальных напряжений /I/.

а) Размеры зазоров рабочего узла должны удовлетворять требованию малости частиц наполнителя. Например, при использовании рабочего узла "конус-плоскость", при радиусе основания конусов $R = 2,5$ см и $R = 3,75$ см (углы при вершине конуса - 172° , что обеспечивает пренебрежимые отклонения от однородного поля скоростей сдвига и практически отсутствие вторичных течений /2/), вершины конусов были усечены на 171 и 197 мкм, что существенно превышает максимальный размер частиц наполнителя. Точность определения σ_{12} во всем диапазоне измерения $\pm 3\%$, что соизмеримо с повторимостью результатов при измерениях на образцах-двойниках. Точность измерения P_w составляла 4-5%, если $P_w > 10^3$ дин/см² и снижалась до 10-15% при $P_w < 10^2$ дин/см².

б) Оценивалось также влияние центробежных сил /3, 4/ на P_w , измеряемое исходя из суммарной осевой силы ($N_a = -\pi A \rho R^4 \Omega^2 / 2$, где $A = const$). В наиболее неблагоприятном случае это влияние не превышало 2,9% и им пренебрегалось.

в) Другое проявление центробежного эффекта - миграция частиц на периферию образца /5/, которая при длительном течении и высоких значениях Ω может влиять на определяемые σ_{12} и P_w . Влияния такой миграции оценивалось по контрольному измерению σ_{12} и P_w при малых Ω после завершения цикла испытаний образца при последовательном увеличении Ω . Обычно расхождение не превышало 3% в наиболее неблагоприятном из исследованных случаев (низкая вязкость матрицы, наибольшие значения R). Поэтому миграцией частиц наполнителя для всех использованных в

работе композиций пренебрегалось.

г) Эффект пристенного слоя с проскальзыванием материала у границы образец-поверхность рабочего узла /6/, заключающийся в различной концентрации наполнителя в граничных слоях и в среднем по объему образца. Проверкой влияния упомянутых эффектов являются измерения при разных геометрических размерах и геометриях рабочего узла. Дополнительно к рабочему узлу "конус-плоскость" применялся также рабочий узел плоскость-плоскость с $R = 2,5$ см. Изменяли высоту того же образца h от 0,225 до 0,141 см и сопоставляли кривые течения. (Напряжение сдвига вычислялось по известной зависимости (см., например, /7/))

$$\sigma_{12}(\dot{\gamma}_M) = \sigma_{12PR} \left[(3/4) + d \lg \sigma_{12PR} / 4 d \lg \dot{\gamma}_M \right],$$

$$\text{где } \dot{\gamma}_M = R \Omega / h \quad ; \quad \sigma_{12PR} = 2M / \pi R^3$$

Результаты измерения при разных h и в геометрии конус-плоскость совпадали в пределах повторимости на образцах-близнецах, которая для σ_{12} в наполненных системах составляла примерно 4%. Такие контрольные измерения позволяют заключить об отсутствии скольжения на границах образца, пренебрежимом вкладе пристенных слоев. Последние очевидно более существенны при неоднородном поле скоростей и напряжений сдвига /8/.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. Якобсон Э.Э., Файтельсон Л.А. Реология наполненных полимеров. Установившееся сдвиговое течение и периодическое деформирование. 2. Методика определения касательных и первой разности нормальных напряжений с учетом особенностей, налагаемых дисперсным наполнителем. -Механика полимеров. 1977, №6, II25с.
2. Paddon D.I., Walters K. On edge effects and related sources in rotational rheometry. -Rheologica Acta, 1979, № 5, p.565-575.

3. Walters K. Rheometry. London, Chapman and Hall, 1975, 278 p.
4. Huppler I.D., Ashare E., Holmes L.A. Rheological properties of three solutions. Part.1. Non-Newtonian viscosity, normal stress and complex viscosity. -Trans. Soc. Rheol., 1967, v.11, p.159-179.
5. Ashare E. Rheological properties of narrow distribution polystyrene solutions. -Trans. Soc. Rheol., 1968, v.12, p.535-557.
6. Highgate D.I., Whorlow R.W. Migration of particle in polymer solutions during cone and plate viscometry. -In.: Polymer systems, Edd. by R.W.Whorlow, R.E.Welton. London, Macmillan, 1968, p.251-261.
7. Nielsen L.E., Lee B.L. Dynamic mechanical properties of some polystyrene composites. -J. Composite materials, 1972, v.6, p.136-146.
8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., Химия, 1979, 304 с.
9. Кокс Р., Мейсон С. Течение жидкости по трубам при наличии взвешенных частиц. В сб.: Реология суспензий. М., Мир, 1975, с.104-139.

Приложение 5
IV-I

Реометр вынужденных колебаний с параллельным соединением импедансов образца и установки. (Конструкция, методика определения вязкоупругих характеристик образца, оценка погрешностей измерения).

Импеданс установки с образцом

$$Z = Z_0 + Z_y, \quad (\text{П.5.1})$$

где Z - импеданс образца; Z_y - импеданс подвижных частей установки без образца.

Конструкция реометра показана на рис. IV-I.1. Образец 20 устанавливается между двумя платформами (1 и 2), верхняя из которых (2) упруго подвешена к станине прибора 4, а нижняя 1 при измерениях скреплена с основанием станины 15. Платформа 2 приводится в колебательное движение электродинамическим генератором механических колебаний (7,8,11) и имеет жесткую связь с подвижной катушкой 8 последнего.

По комплексному отношению возмущающей силы к скорости смещения подвижных частей реометра определяется механический импеданс Z , который зависит от вязко-упругих характеристик материала образца и его геометрических размеров и сопротивления движению подвижных частей реометра.

Скорость смещения верхней платформы 2 измеряется электродинамическим датчиком скорости, катушка 13 которого крепится к верхней платформе 2, а магнит 12 - к станине прибора 4. Амплитуда возмущающей силы электродинамического генератора механических колебаний

$$|\bar{F}| = B\ell |\bar{i}| \quad (\text{П.5.2})$$

где $B\ell$ - произведение плотности магнитного потока в зазоре

для подвижной рабочей катушки генератора δ на длину проводника этой катушки ℓ ; i — сила тока в катушке. Значение $B\ell$ определялось сопоставлением перемещения Δ подвижной катушки электродинамического генератора механических колебаний при нагружении ее заданной силой F с перемещением под действием постоянного тока i пропускаемого через обмотку катушки, помещенной в поле постоянного магнита. Так как одинаковым Δ , соответствуют одинаковые силовые воздействия, то отношение F к i при одинаковых Δ равно значению $B\ell$. Измеренные $\Delta_1 = f_1(|\bar{I}|)$ и $\Delta_2 = f_2(|\bar{i}|)$ линейны, что свидетельствует о постоянстве значения $B\ell$ во всем измеренном диапазоне изменения i (насыщение магнитопровода не наступает). Численно $B\ell$ в использованном преобразователе равно $0,364 \text{ кГа}^{-1}$. Сила тока измерялась по падению напряжения на активном сопротивлении, включенном в электрическую цепь рабочей катушки электродинамического генератора, милливольтметром с внутренним усилителем, повышавшим напряжение подаваемое на фазометр (рис. IY-1.2). Амплитуда скорости смещения подвижных частей реометра $|\bar{V}|$ измерялась датчиком, электродвижущая сила $|\bar{E}|$ катушки которого пропорциональна $|\bar{V}| = A \omega$. Характеристику датчика

$$K = |\bar{E}| / \omega A \quad (\text{П.5.3})$$

определяли по измерению $|\bar{E}| = f(\omega \cdot A)$ при значениях ω и A , использовавшихся в опытах. Амплитуды смещения A верхней пластины измерялись тарировочным микроскопом МПВ-1 с 125 кратным увеличением. Экстраполяция этой линейной зависимости в область меньших амплитуд (недоступных для МПВ-1) позволила измерять амплитуды соответствующие пределу чувствительности милливольтметра. При нижнем пределе измеряемой Э.Д.С. = 0,5 мв, можно определять скорость смещения при амплитудах от 0,2 мкм для

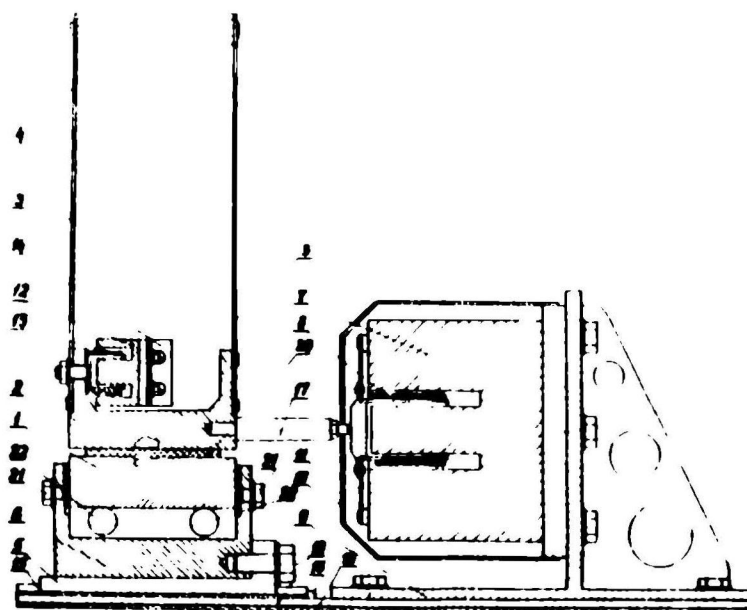
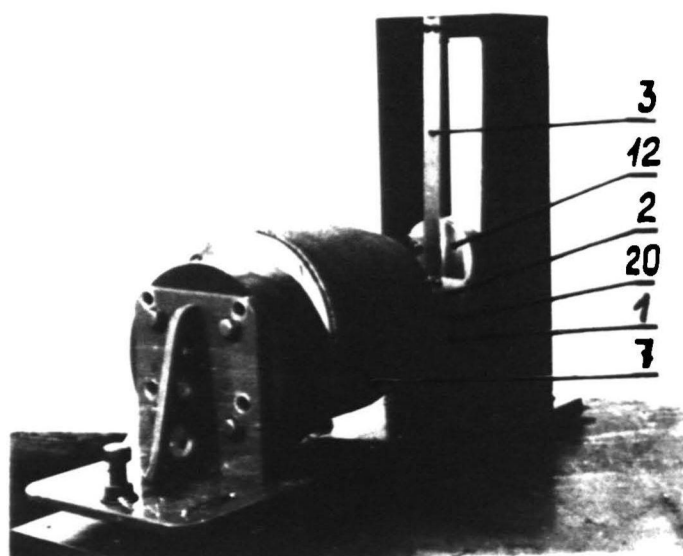
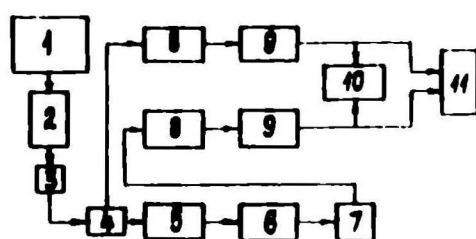


Рис. IV-2.1. Амплитудно-частотный реометр с параллельным соединением импедансов образца и прибора (пояснения в тексте).



- I - генератор ГЗ-33;
- 2 - усилитель ТУ-600;
- 3 - амперметр;
- 4 - калибровочное активное сопротивление;
- 5 - электродинамический преобразователь;

- 6 - реометр;
- 7 - электродинамический датчик скорости;
- 8 - вольтметр ВЗ-7;
- 9 - усилитель напряжения;
- 10 - фазометр Ф2-1;
- 11 - двухлучевой осциллограф ДЭСО-1.

Рис. IV-2.2. Блок-схема измерительного устройства.

частоты 20 гц и 0,02 мкм для частоты 200 гц. Такие высокие разрешающие способности измерительной системы существенны при изучении предела линейности вязкоупругих динамических характеристик высоконаполненных полимеров. Из (П.5.3) следует, что скорость смещения \bar{V} совпадает с Э.Д.С. подвижной катушки датчика E , а возмущающая сила генератора механических колебаний F (из (П.5.2)), совпадает по фазе с силой тока в подвижной катушке генератора. Угол сдвига фаз между возмущающей силой и скоростью смещения может измеряться по углу сдвига по фазе тока в рабочей катушке генератора и напряжения в катушке датчика скорости. Механический импеданс установки с образцом $\bar{Z} = R_0 + iX_0 = B\ell\bar{i}/\bar{V}$; $R = B\ell|\bar{i}|\cos\varphi/|\bar{V}|$; $X = B\ell|\bar{i}|\sin\varphi/|\bar{V}|$, где $|\bar{i}|$ и $|\bar{V}|$ амплитудные значения силы тока в катушке генератора и скорости смещения верхней пластины соответственно.

Из (П.5.1): $\bar{Z}_0 = \bar{Z} - \bar{Z}_y = R_0 + iX_0$; $R_0 = R - R_y$; $X_0 = X - X_y$;
 $R_y = B\ell|\bar{i}_y|\cos\varphi_y/|\bar{V}_y|$; $X_y = B\ell|\bar{i}_y|\sin\varphi_y/|\bar{V}_y|$,
 где $|\bar{i}_y|$; $|\bar{V}_y|$ и φ_y - сила тока в рабочей катушке, амплитуда скорости смещения верхней платформы и угол сдвига фаз между ними при отсутствии образца, измеряемые на всех используемых при деформировании образца частотах.

Зависимости для вычисления вязкоупругих характеристик:

$$|G^*| = \omega|\bar{Z}_0|c = \omega c\sqrt{R_0^2 - X_0^2}, \quad |\eta^*| = |\bar{Z}_0|c = c\sqrt{R_0^2 + X_0^2}$$

$$G' = X_0\omega c; \quad G'' = R_0\omega c; \quad \eta' = R_0c,$$

где $c = h/S$ - коэффициент формы образца; h - высота образца; S - площадь сечения в плоскости сдвига.

Импеданс образца $\bar{Z}_0 = R_0 + iX_0$ равен разности измеряемого механического импеданса $\bar{Z} = B\ell\bar{i}/\bar{V}$ и импеданса установки без образца \bar{Z}_y

$$\bar{Z}_0 = \bar{Z} - \bar{Z}_y; \quad R_0 = R - R_y; \quad X_0 = X - X_y$$

Динамические вязкоупругие характеристики в этом случае выра-

зятся:

$$|G^*| = \omega |\bar{Z}_0| c, \quad |\eta^*| = |\bar{Z}_0| c; \quad G'' = R_0 \omega c;$$

$$\eta' = R_0 c, \quad G' = X_0 \omega c$$

Эти зависимости применимы при условии, что инерцией образца можно пренебречь, что высота образца существенно меньше длины волны распространяющейся в нем.

Так как $\bar{Z}_0 = \bar{Z} - \bar{Z}_y$, то точность определения будет тем выше, чем больше отношение \bar{Z} / \bar{Z}_y . Размеры образца необходимо подбирать такими, чтобы составляющие \bar{Z} , были больше \bar{Z}_y не менее чем в 3-4 раза. В противном случае возможна существенная ошибка, например, если погрешность измерения импеданса \bar{Z} сопоставима со значением \bar{Z}_y .

Класс точности приборов, при помощи которых производились электрические измерения, ошибки при определении постоянных приборов и тарировок датчиков относятся к систематическим ошибкам, которые не могут компенсироваться числом повторных измерений. Эти ошибки, исходя из номинальной погрешности использованных измерительных приборов были равны при определении абсолютного значения комплексного модуля сдвига в среднем 7%. Случайные ошибки, обусловлены погрешностями в определении геометрических размеров образцов и условиями их приготовления. В случае высоконаполненных композиций на основе растворов каучука ошибка по измерениям $|G^*|$ на пяти образцах не превышала 3,0%. Эта ошибка (при строгом соблюдении методики приготовления образцов) меньше систематической.

При колебаниях верхней платформы точки подвески платформы описывают дугу радиусом равным примерно длине подвески. Не трудно убедиться, что при длине подвески 21,5 см и амплитуде смещения 100 мкм, вертикальное смещение составит 0,047% от горизонтального и им можно пренебречь.

Сигналы датчика скорости установки без образца и с образцом -

высоконаполненным пластифицированным каучуком – проверялись измерителем нелинейных искажений ВМ-224 "Tesla". Коэффициент нелинейных искажений

$$K_n = \sqrt{\frac{U_2^2 + U_3^2 + \dots + U_n^2}{U_1^2}}$$

где U_1, U_2, \dots, U_n – амплитуды соответственно первой, второй и n -ой гармоник. В диапазоне частот от 45 до 420 гц и

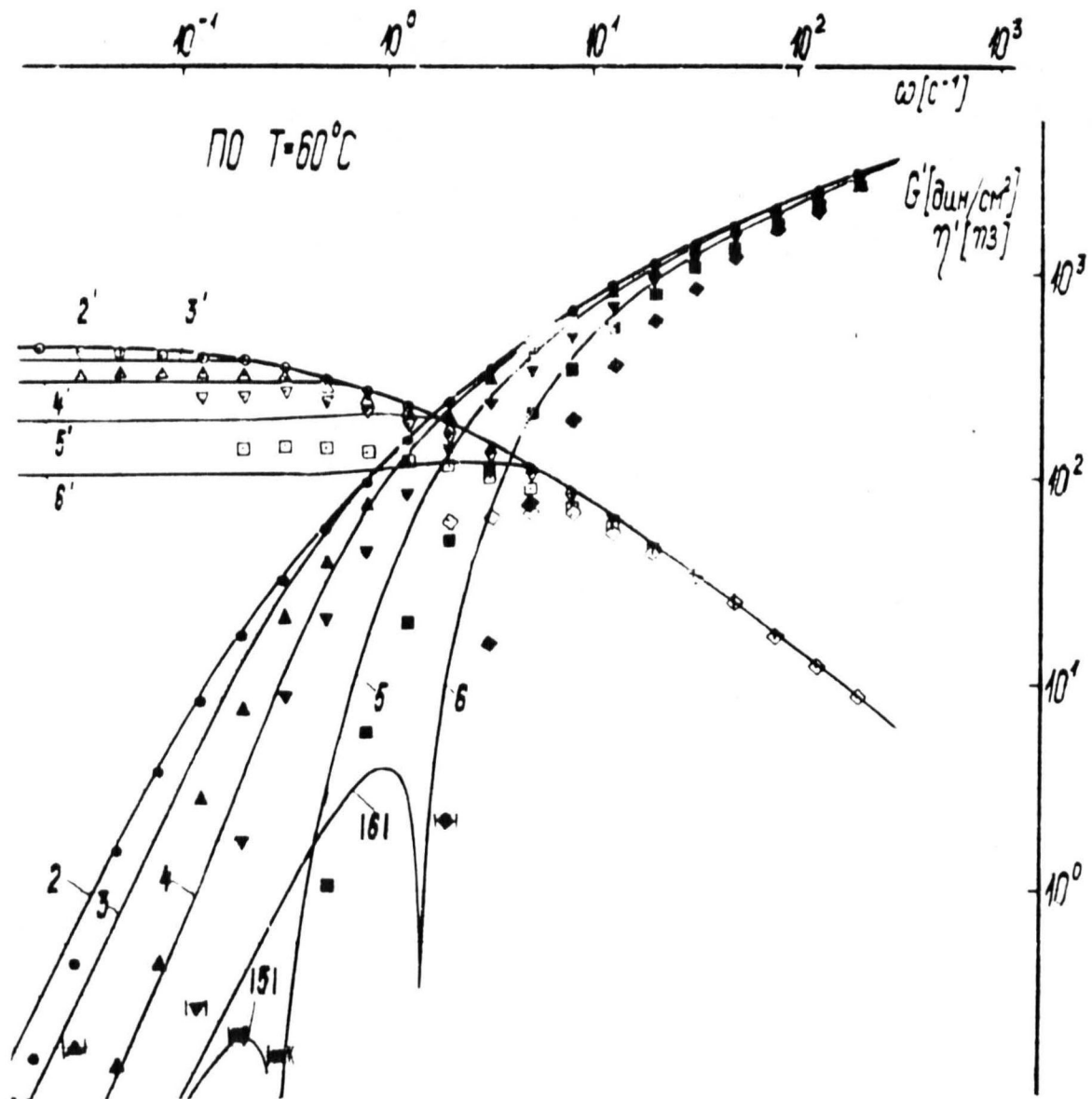
$A \cdot \omega \leq 0,194 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ для прибора без образца $K_n \leq 0,03$, а в том же диапазоне частот и $\dot{\xi} \leq 0,1 \text{ с}^{-1}$ для прибора с образцом значения $K_n \leq 0,23$. В среднем для нелинейной области деформирования $K_n \approx 0,06$. Такие значения характерны для материалов (и при температурах), у которых восстановление исходных характеристик после нелинейного деформирования длится часами.

Приложение 6
УІ-І

Сопоставление результатов опытов и расчета для режима периодического деформирования 8% раствора ПНБ в цетане и того же раствора, наполненного 15% по объему мелом, при стационарном установившемся течении со скоростью сдвига.

Физически нелинейная дифференциальная модель /347/ неудовлетворительно описывала функции $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$ композита (см. табл.3.1). Поэтому сопоставление расчета по (6.57) с опытом выполнялось только для матрицы (рис.П.6.1). Рис.П.6.11 отражает сопоставление результатов опыта для матрицы (П0) и композита (П3) с расчетом по модели с операторной нелинейностью, являющейся обобщением зависимости (6-8а) на дискретный спектр времен релаксации, а рис.П.6.111 по П.6.Х отражает сопоставление результатов расчетов и опыта по нелинейным моделям интегрального типа (табл.3.2).

Параметры моделей приняты исходя из наилучшего описания материальных функций $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$ матрицы П0 и композита П3. Для определения функции релаксации и памяти использовались аппроксимации спектров времен релаксации, применяя параметры, приведенный в табл.2.4. Следует отметить, что материал^{ные} функции $\eta(\dot{\gamma})$ и $P_w(\dot{\gamma})$, по моделям, используемым на рис.П.6.11, П.6.111 и П.6.У1 предсказываются одинаковыми, однако результаты для нестационарных режимов, например наложения стационарного установившегося сдвигового течения на периодический сдвиг, различны.



$\delta_0 [c^{-1}]$	Расчет		Эксперимент	
	G'	η'	G'	η'
0,0179	1	1'	*	x
0,0563	2	2'	●	○
0,179	3	3'	▲	△
0,563	4	4'	▼	▽
1,79	5	5'	■	□
5,63	6	6'	◆	◇

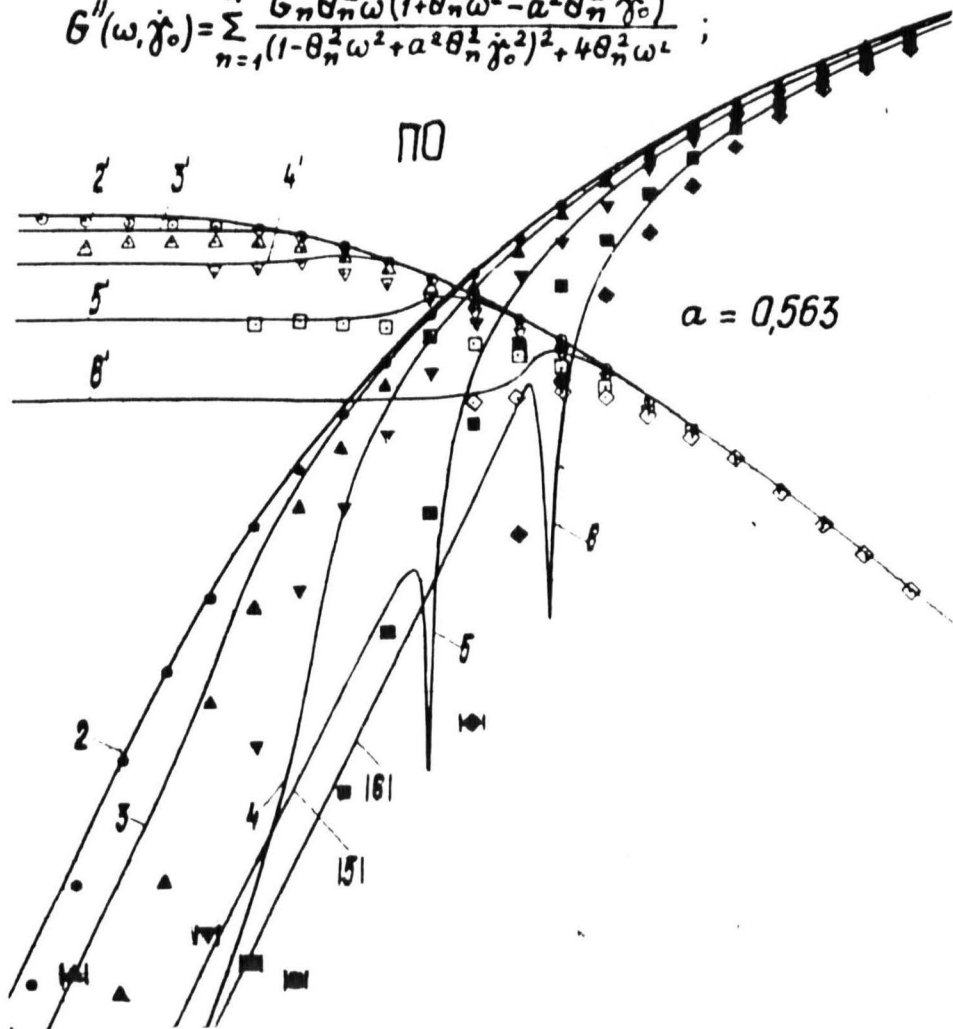
11 - абсолютные значения $-G'(\omega, \delta_0)$
 вычисления выполнены по (6-57)

Нелинейная модель дифференциального типа
 Физическая нелинейность

10^{-1} 10^0 10^1 10^2

Вычисления выполнены по зависимостям:

$$G''(\omega, \gamma_0) = \sum_{n=1}^N \frac{G_n \theta_n^2 \omega (1 + \theta_n^2 \omega^2 - a^2 \theta_n^2 \gamma_0^2)}{(1 - \theta_n^2 \omega^2 + a^2 \theta_n^2 \gamma_0^2)^2 + 4 \theta_n^2 \omega^2};$$

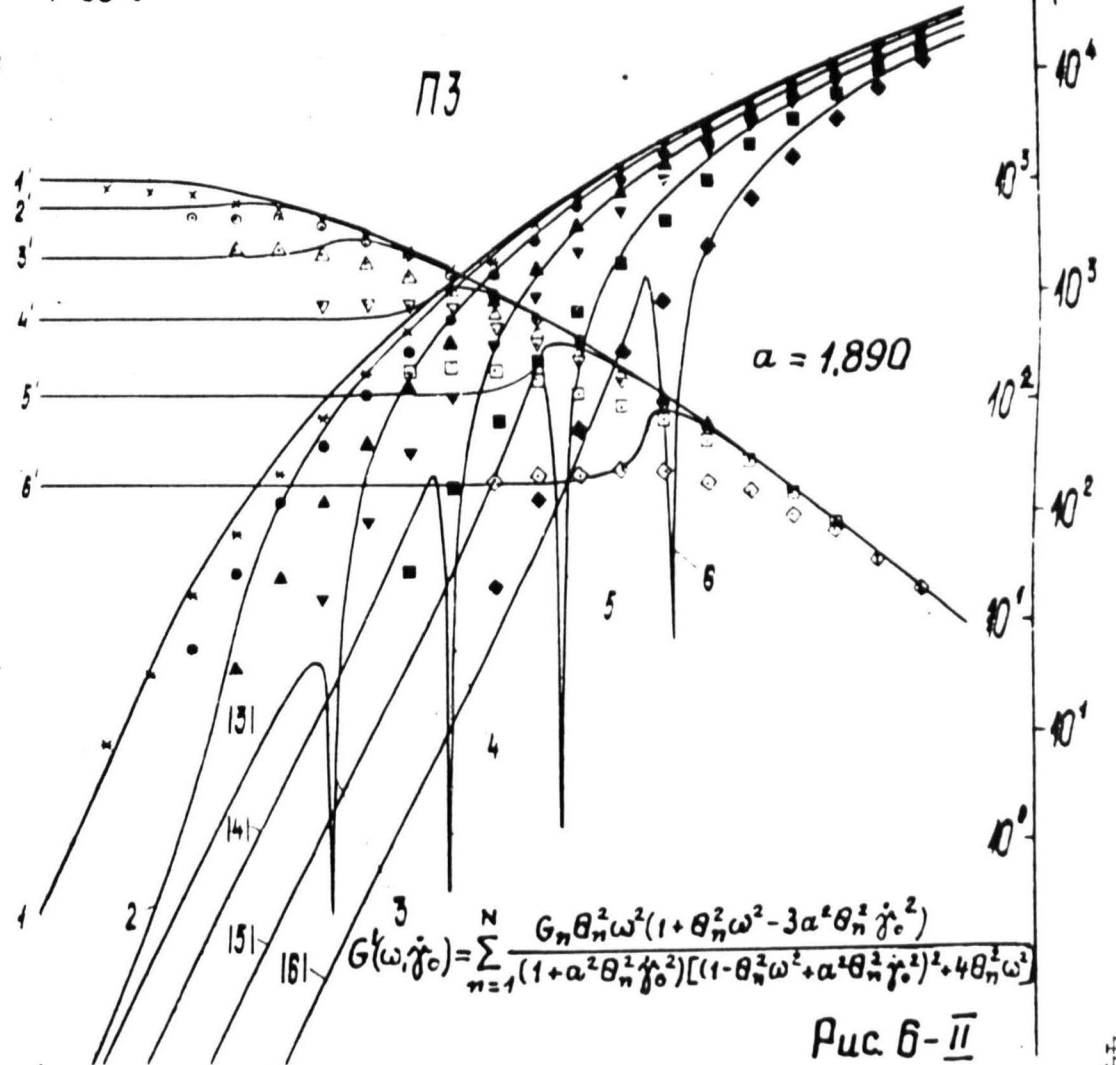


Операторная нелинейность

10^{-1} 10^0 10^1 10^2 по ПЗ

$T = 60^\circ \text{C}$

G' [дин/см²] η' [мз]



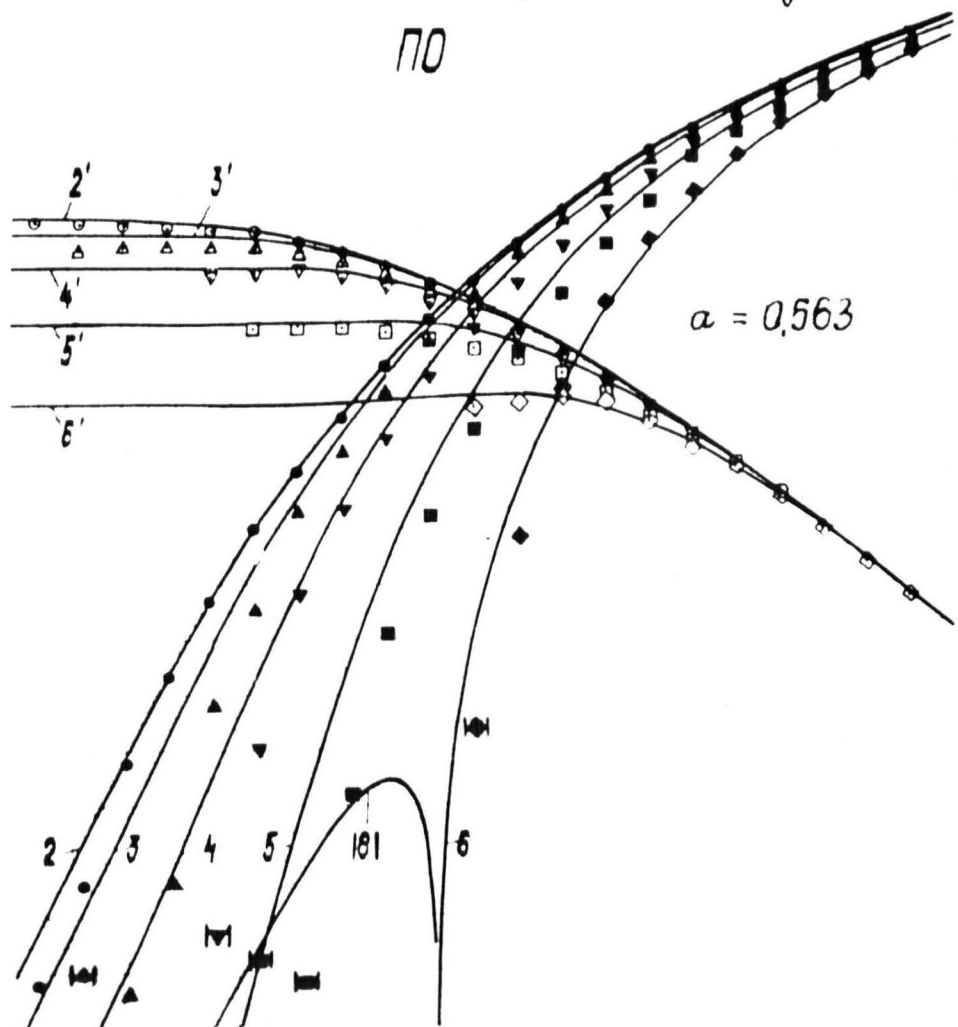
$$G'(\omega, \gamma_0) = \sum_{n=1}^N \frac{G_n \theta_n^2 \omega^2 (1 + \theta_n^2 \omega^2 - 3a^2 \theta_n^2 \gamma_0^2)}{(1 + a^2 \theta_n^2 \gamma_0^2) [(1 - \theta_n^2 \omega^2 + a^2 \theta_n^2 \gamma_0^2)^2 + 4 \theta_n^2 \omega^2]}$$

Рис. 6-II

10^{-1} 10^0 10^1 10^2

$$G'(\omega, \dot{\gamma}_0) = \sum_{n=1}^N \frac{G_n \theta_n^2 \omega^2}{(1 + \theta_n^2 \omega^2)(1 + a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2)} \left[1 - \frac{2a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2}{1 + a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2} \right];$$

ПО

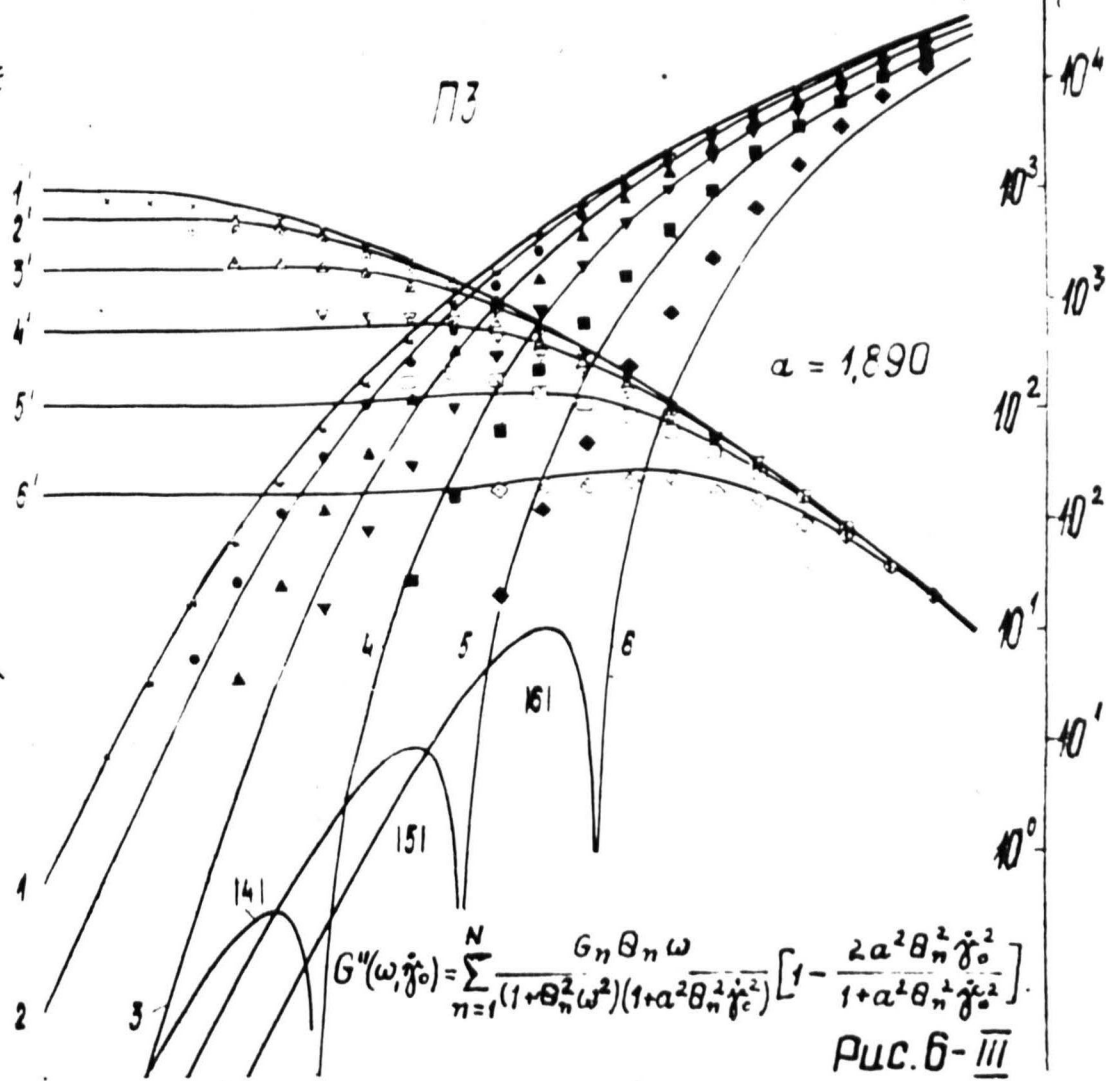


$\alpha = 0,563$

10^{-1} 10^0 10^1 10^2

$T = 60^\circ C$

$\omega [c^{-1}]$ ПО ПЗ
 $G' [дин/см^2]$ $\eta [мз]$

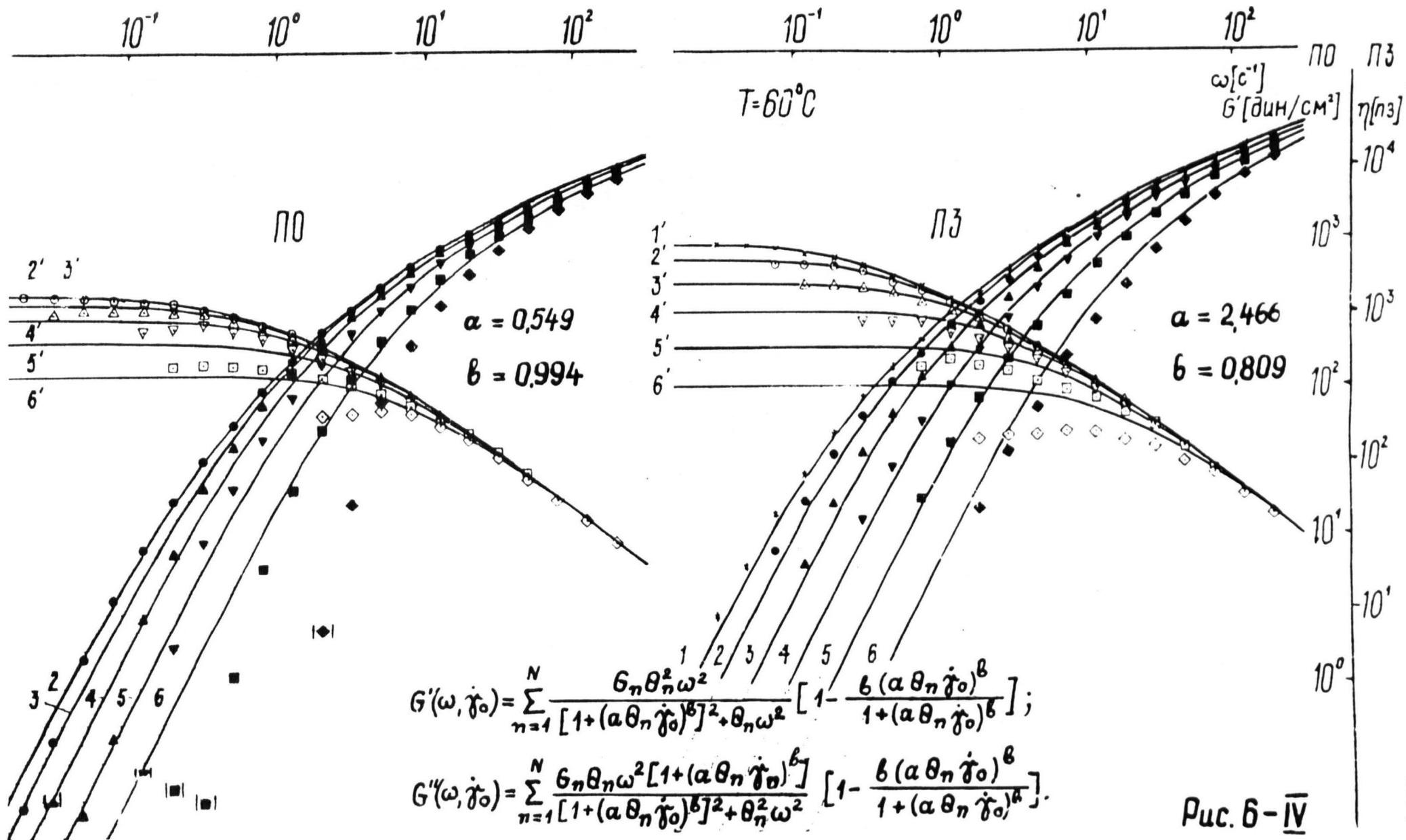


$\alpha = 1,890$

$$G''(\omega, \dot{\gamma}_0) = \sum_{n=1}^N \frac{G_n \theta_n \omega}{(1 + \theta_n^2 \omega^2)(1 + a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2)} \left[1 - \frac{2a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2}{1 + a^2 \theta_n^2 \dot{\gamma}_0^2} \right].$$

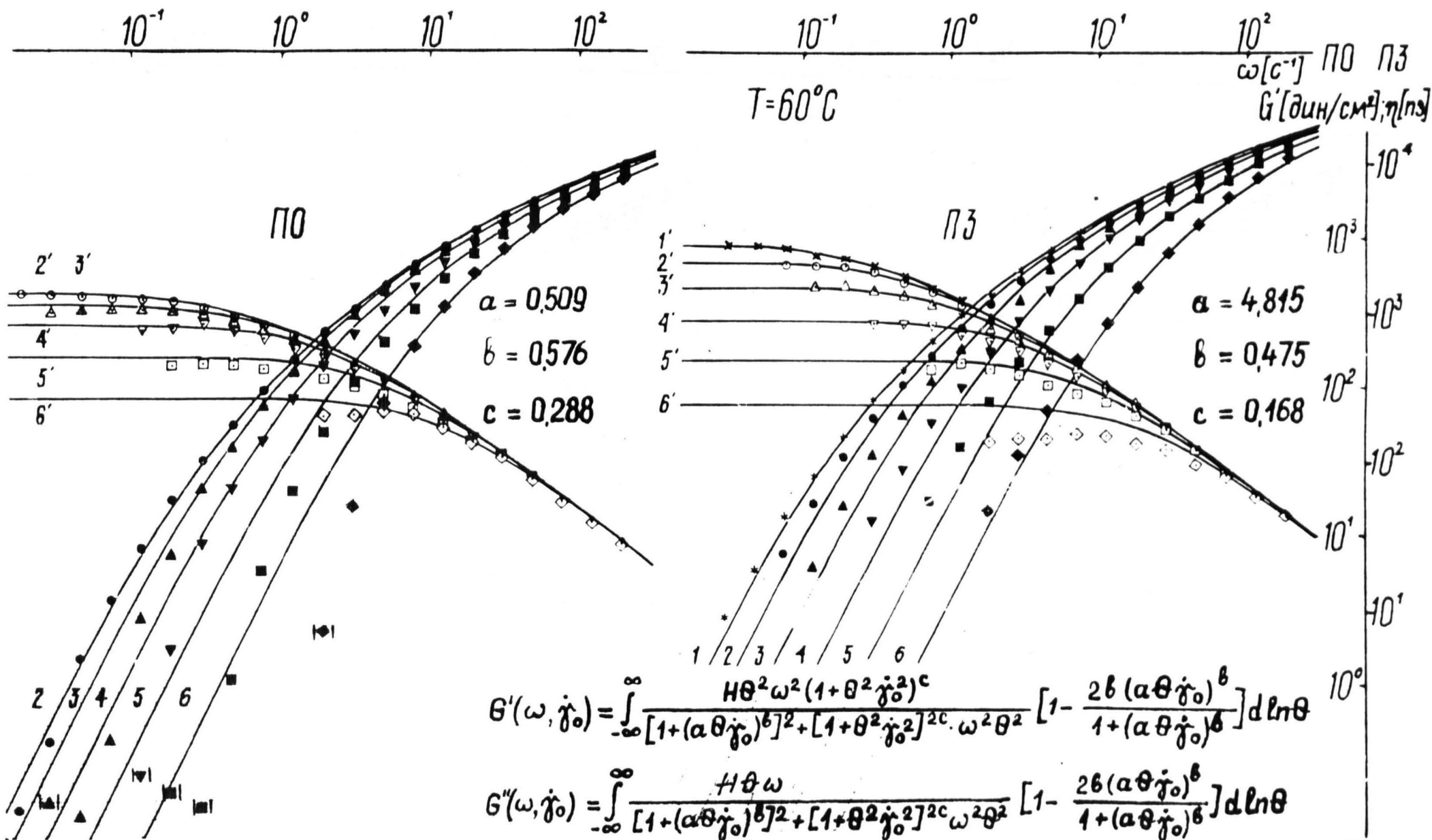
Рис. 6-III

Модель интегрального типа: нелинейная функция релаксации (зависящая от $\dot{\gamma}_e$); модульная нелинейность.



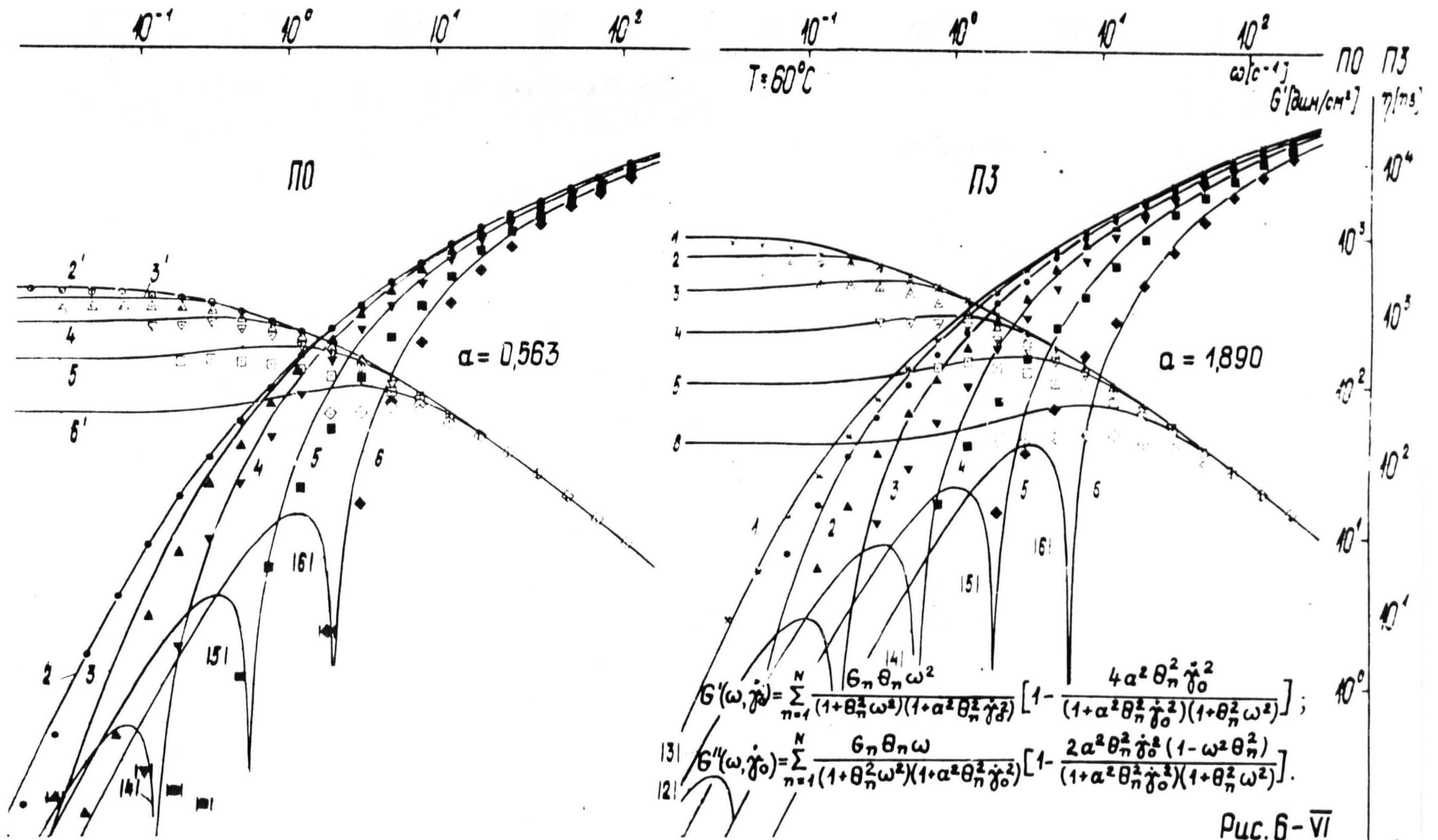
Модель интегрального типа: нелинейная функция релаксации (зависящая от $\dot{\gamma}_e$); релаксационная нелинейность.

Рис. 6-IV



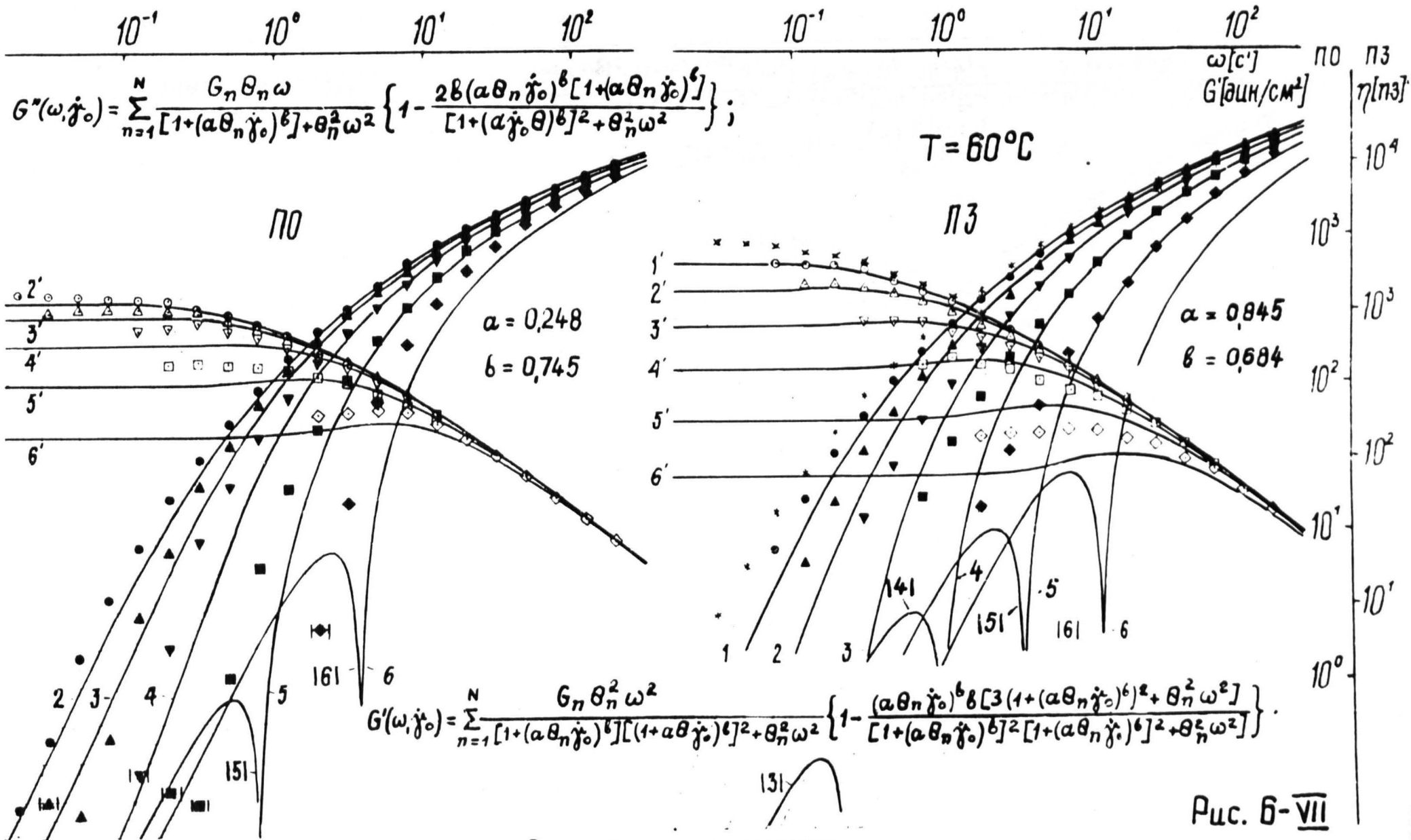
Модель интегрального типа: нелинейная функция релаксации (зависящая от Π_e); общая нелинейность.

Рис. 6-V

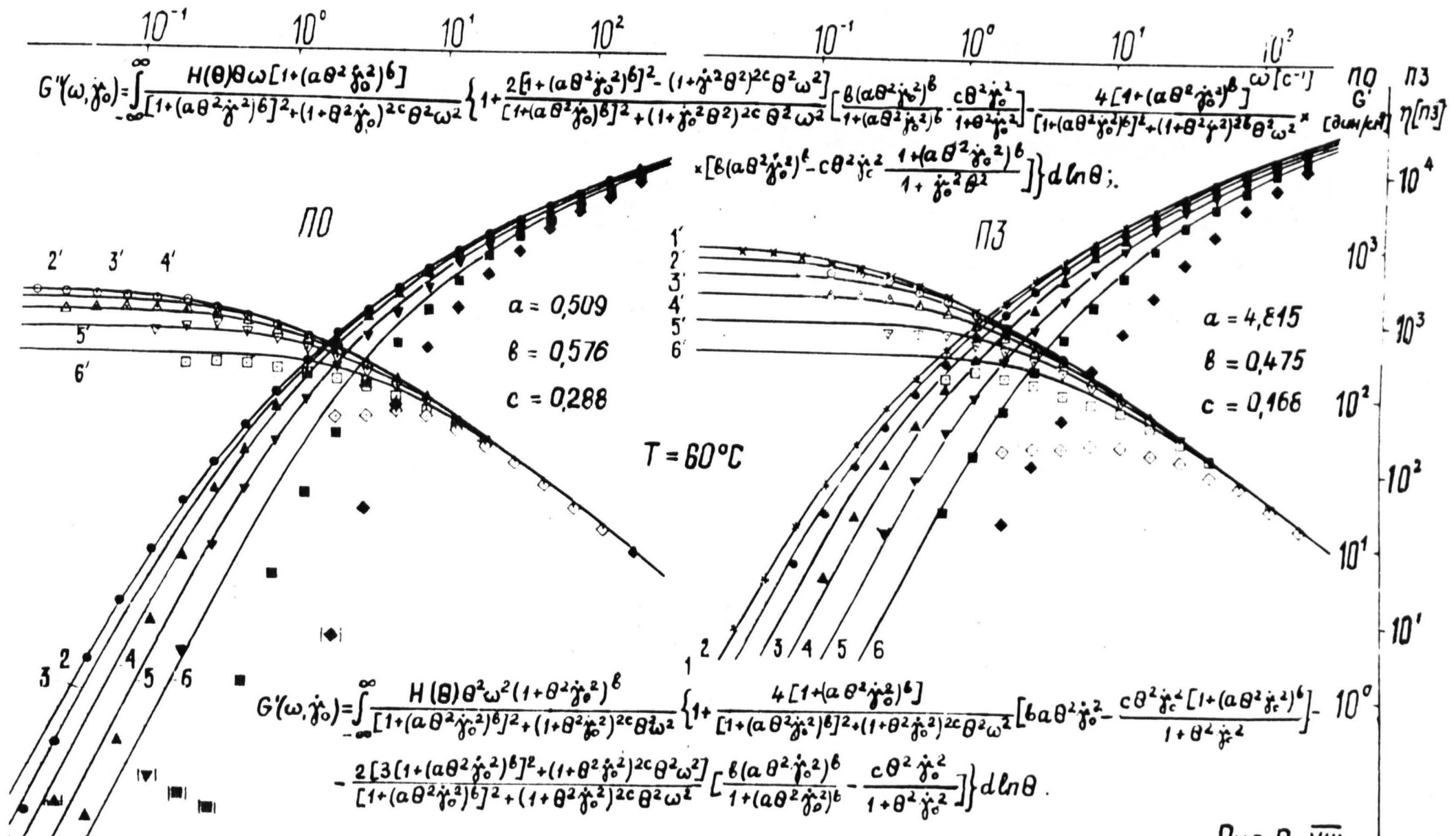


Модель интегрального типа: нелинейная функция памяти (зависящая от $\dot{\gamma}_e$); модульная нелинейность

Рис. 6-VI

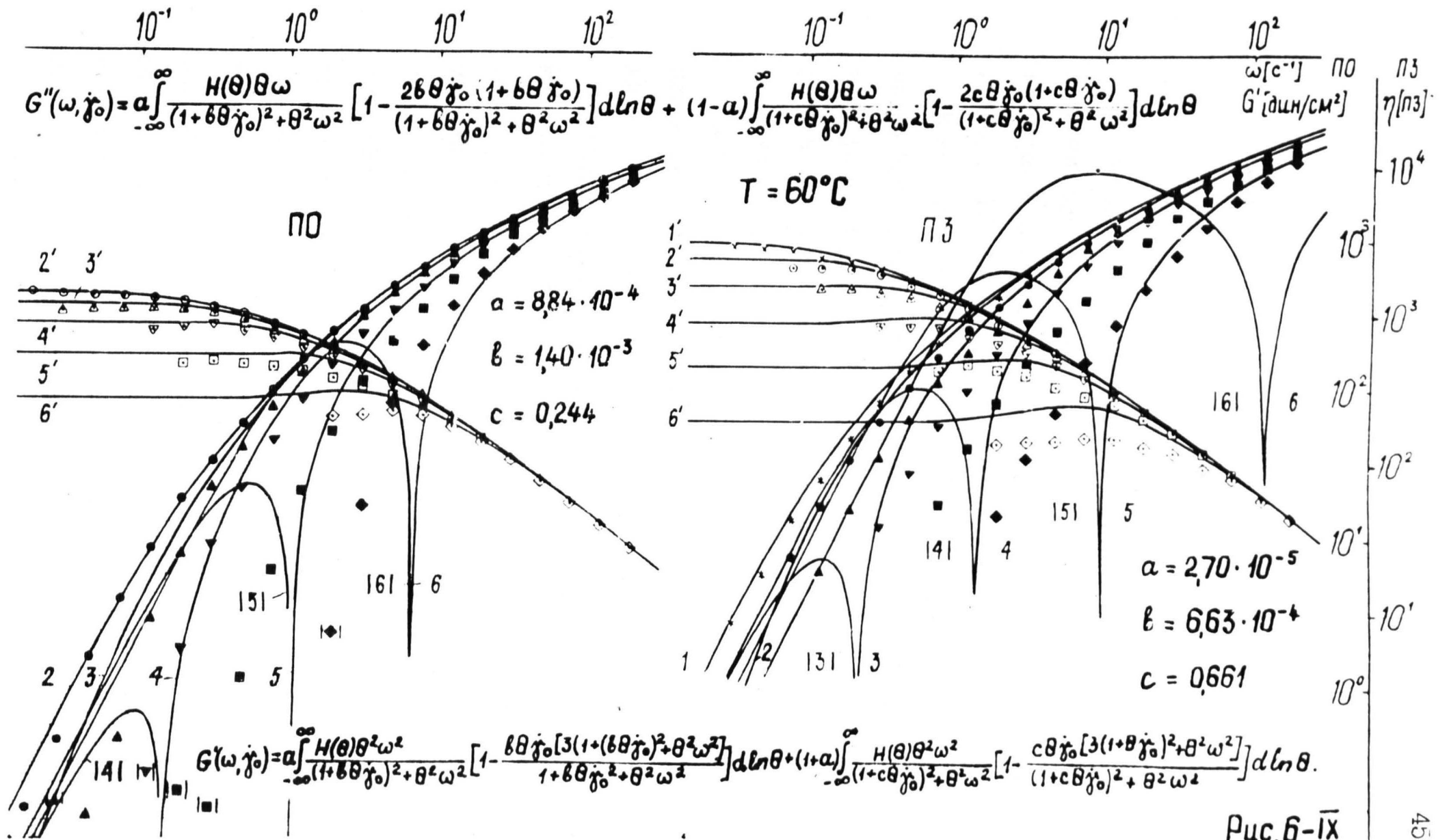


Модель интегрального типа: нелинейная функция памяти (зависящая от $\dot{\gamma}_e$); релаксационная нелинейность.



Модель интегрального типа: нелинейная функция памяти (зависящая от $\dot{\gamma}_e$); общая нелинейность.

Рис. 6-VIII



Модель интегрального типа: нелинейная функция памяти (зависящая от $\dot{\gamma}_0$); модульная нелинейность.

Приложение 7
IX-I

Амплитудно-частотный реометр (на базе вискозиметра ВР-2).

Амплитудно-частотный реометр отношения амплитуды напряжения к амплитуде деформации сдвига создан на базе ротационного вискозиметра ВР-2 ленинградского завода "Металлист"-стандартного прибора /1/, конструкция которого подробно описана в /2/.

В отличие от других ротационных приборов, например реогониометра Вейссенберга /3/, конструкция ВР-2 позволяет легко извлекать рабочий узел с образцом, что облегчает очистку рабочего узла и позволяет увеличить длительность контролируемого измерениями отверждения.

Рабочий узел ВР-2 был заменен и выполнен в геометрии конус-плоскость. Сменные конусы имели угол у основания α от 2° до 6° .

Температурный режим поддерживался при помощи двух регулирующих потенциометров (по одному на каждую полуформу) и контролировался дополнительно термопарой, имевшей контакт с исследуемым образцом. Для реализации периодического сдвига верхняя часть рабочего узла-конус-подвешивалась на крестообразных пластинчатых пружинах, допускавших только поворот конуса в горизонтальной плоскости (угловые смещения). Периодические угловые смещения осуществлялись приводом от электродинамического вибратора. Нижняя часть рабочего узла при периодическом деформировании образца неподвижна. Электродинамический вибратор позволяет практически мгновенно изменять амплитуду колебательного движения, что дает определенное преимущество при исследовании влияния конечных амплитуд деформации на вязкоупругие характеристики

отверждающихся систем. Схема рабочего узла показана на рис.

П. IX. I. Колебания от электродинамического вибратора I конической части рабочего узла 5 передаются через тягу 6 и датчик динамических усилий 2,3. Вторым индукционным датчиком 7 измеряется амплитудное значение скорости тяги в месте ее крепления к конусу. Сигналы с обоих датчиков подаются на фазочувствительный вольтметр - векторметр и осциллограф. Электродинамический вибратор I питается через усилитель от низкочастотного звукового генератора. Комплексный модуль сдвига и его составляющие определяются по методу измерения механического импеданса образца. Механические импедансы образца \bar{Z}_o и установки \bar{Z}_y в этом реометре соединены параллельно: $\bar{Z} = \bar{Z}_o + \bar{Z}_y$; $\bar{Z}_o = \bar{Z} - \bar{Z}_y$;
 $R_o = R - R_y$; $X_o = X - X_y$.

$$\bar{Z} = -i \frac{K}{\omega} \frac{V_2^*}{V_1^*} ,$$

где K - жесткость упругих элементов; ω - круговая частота. Обозначив $V_2^*/V_1^* = \frac{1}{c} \frac{U_F^*}{U_V^*}$

$$\bar{Z} = i \frac{c K}{\omega} \frac{U_F^*}{U_V^*} ,$$

где U_F^*/U_V^* - комплексное отношение возмущающей силы вибратора к скорости смещения тяги в месте ее крепления к конусу рабочего узла.

Фазочувствительным вольтметром - векторметром определяются составляющие сигнала $U_F^* = U_F + j V_F$; $U_V^* = U_V + j V_V$.
 Выражая комплексное отношение U_F^*/U_V^* через отношение их составляющих и подставляя его в выражение для импеданса

$$\bar{Z} = \frac{c K}{\omega} \left(\frac{U_V V_F - U_F V_V}{U_V^2 + V_V^2} - i \frac{U_F U_V + V_F V_V}{U_V^2 + V_V^2} \right) ,$$

$$\text{и } R = \frac{c K}{\omega} \left(\frac{U_V V_F - U_F V_V}{U_V^2 + V_V^2} \right) , \quad X = - \frac{c K}{\omega} \left(\frac{U_F U_V + V_F V_V}{U_V^2 + V_V^2} \right) .$$

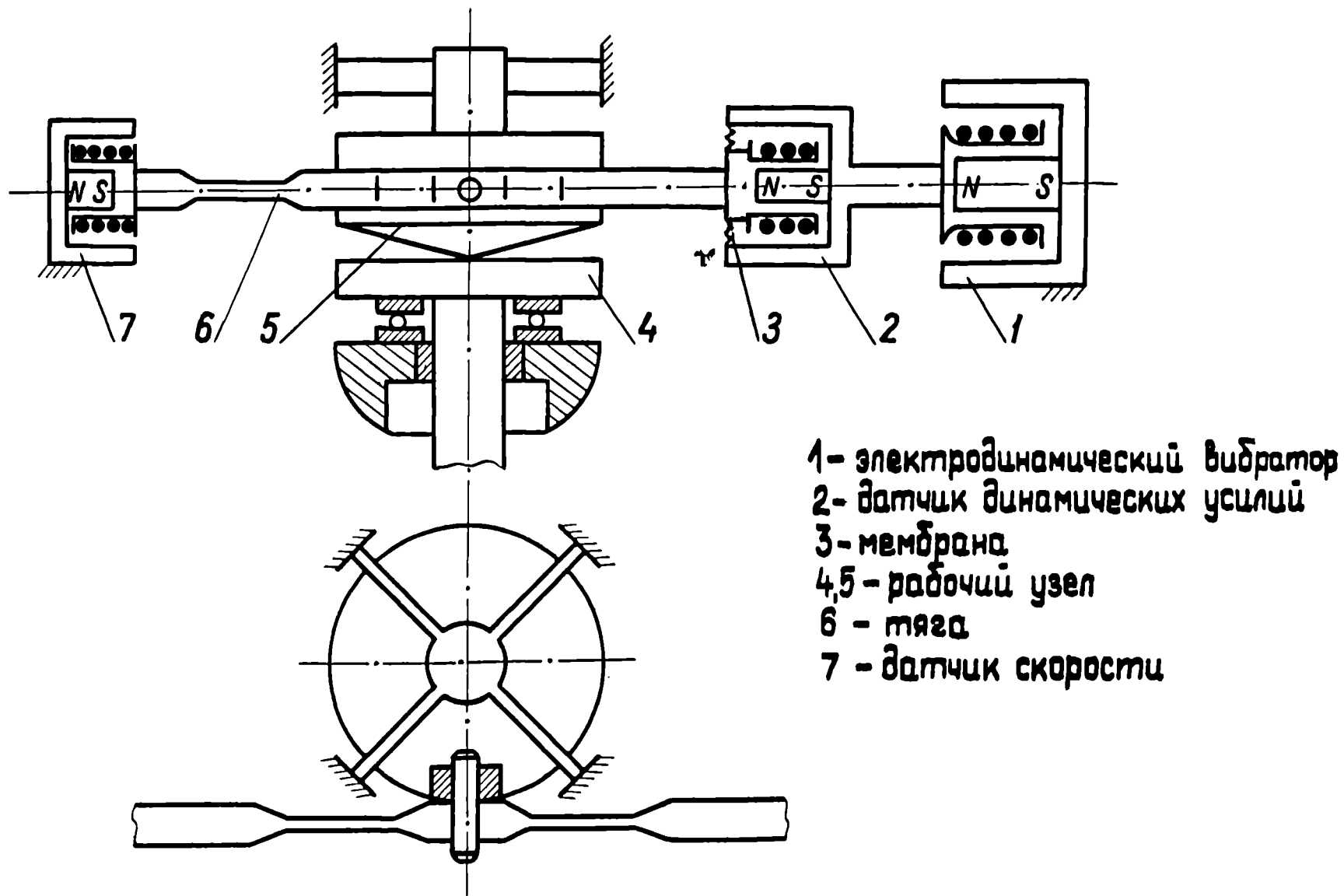


Рис. IX.1. Амплитудно-частотный реометр на базе вискозиметра ВР-2. Схема рабочего узла.

Тарировкой определена константа прибора $cK = 3,2 \cdot 10^7$ дин·см⁻¹.
 Комплексный модуль сдвига и его составляющие вычислялись по зависимостям $G^* = i \frac{\omega}{b} Z_0$; $G' = -\frac{\omega}{b} X_0$; $G'' = \frac{\omega}{b} R_0$,
 где $b = 2\pi z^3 / 3 R_p^2 \alpha$ см; z - радиус основания конуса рабочего узла; R_p - плечо возмущающей силы; α - угол между образующими конуса и плоскостью. В использованном приборе $z = 25$ мм, $R_p = 55$ мм, $\alpha = 3^\circ$ и $b = 20,5$ см.

Точность определения G^* зависит от точности измерения импеданса образца Z_0 . Так как импеданс образца равен разности измеренного импеданса образца с установкой и установки, то точность определения G^* тем больше, чем больше отношение измеренного импеданса к импедансу установки. Для отверждающихся полимерных композиций импеданс образца в начальном этапе мал. Поэтому точность определения с увеличением жесткости образца по мере отверждения материала растет.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. ГОСТ 10722-76. Резина. Методы определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации.
2. Резниковский М.М., Лукомская А.М. Механические испытания каучука и резины. М., Химия, 1968.
3. The Weissenberg Rheogoniometer. Instruction manual. Model R-18. Sangamo Controls Ltd., 1964.
4. Henson J.H.L., Lovett A.J., Learmouth G.S. Use of the Farol-Weissenberg rheogoniometer to follow the early stages of cure of a polyester resin. - J. Appl. Polym. Sci., 1967, v.11, p.2545-2552.

Приложение 8
X-I

Конструкция вибровискозиметра.

Использован ротационный вискозиметр с коакс^иальными цилиндрами (рис. X. I), в котором измерения сопротивления стационарному течению осуществляются при заданном напряжении сдвига. Наружный цилиндр I жестко крепится к подвижной площадке электродинамического вибростенда 4, совершающей колебания с заданной частотой и амплитудой смещения. Внутренний цилиндр (ротор) 2 выполнен в виде стержня с насечкой, осевое перемещение которого исключается благодаря упорным подшипникам 3, которые через жесткую раму связаны с неподвижной конструкцией станины вибростенда. Ротор 2 вращается вокруг вертикальной оси крутящим моментом, создаваемым грузами 7, прикрепленными к нити проходящей через блоки 8 и намотанной на катушку 6. Ротор может фиксироваться в неподвижном положении храповиком 3. Скорость вращения ротора определяется количеством импульсов в течении заданного временного интервала (отсчитываемого счетчиком электрических импульсов типа 3506а) при пересечении перфорированным по периферии диском I0 светового луча, направленного от источника света II на фотоэлемент I2. Сдвиговые периодические деформации в материале, помещенном между наружным цилиндром I и ротором 2, определяются амплитудой смещения площадки вибростенда, измеряемой индукционными датчиками скорости 5, корпус которых (постоянный магнит с кольцевым зазором) укреплен на неподвижной раме, а катушки с обмоткой - на рабочем столике вибростенда. Индуцируемое в обмотке датчиков напряжение измерялось ламповым вольтметром В-3-7. Чувствительность измерительной системы 80,4 мв сек/мм, что при частоте 10 Гц составляло 5040 мв/мм,

а при частоте 50 Гц – 25200 мв/мм (рис.Х12). Нижний предел измеряемых ламповым вольтметром напряжений равен 1 мв с ошибкой не более 4 %. Тарировка датчиков по амплитуде смещения производилась микроскопом МИП-12. Источник колебаний – электродинамический вибростенд с подмагничиванием. Блок-схема установки приведена на рис.Х13.

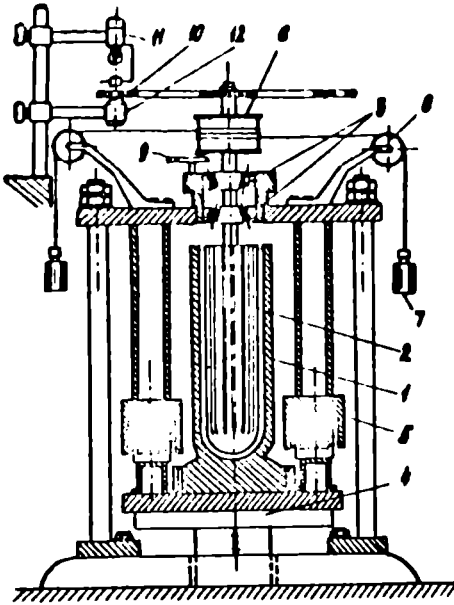


Рис. X-I.1. Вибровискозиметр. Расшифровка обозначений в тексте.

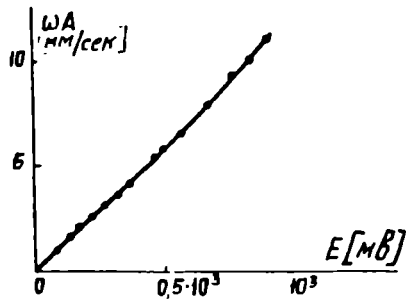


Рис. X-I.2. Тарировка датчика скорости 5.

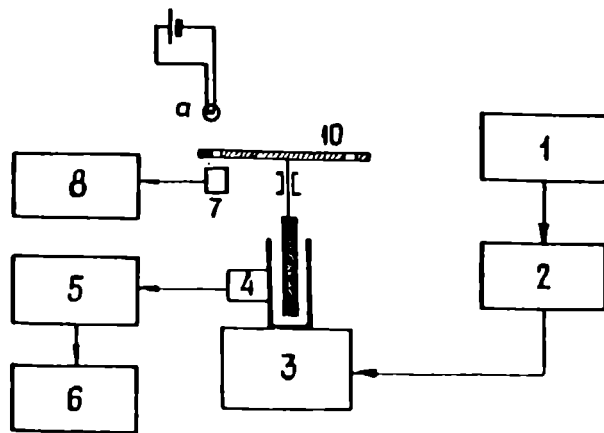


Рис. X-I.3. Блок-схема измерительной установки:
 1 - генератор сигналов 2012; 2 - усилитель ТУ-5-4;
 3 - электродинамический стенд СТ-500; 4 - индукционный датчик скорости; 5 - образцовый вольтметр;
 6 - осциллограф; 7 - фоторезистор; 8 - счетчик импульсов; 9 - источник света; 10 - диск с отверстиями.

I. Распространение колебаний в вибрируемом бетоне.

Вибрируемый свежий бетон при условии, что амплитуда скорости сдвиговой деформации в цементном тесте соответствует области предельно разрушенной структуры, может рассматриваться как линейная вязкоупругая среда. Это позволяет записать:

$$\frac{\rho}{E' + iE''} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (\text{П.9.1})$$

- обычное волновое уравнение, в котором модуль E заменен комплексным модулем $E^* = E' + iE''$, u - смещение.

Решение (П.9.1) естественно представить гармонической функцией времени

$$u = u(x) e^{-i\omega t} \quad (\text{П.9.2})$$

Уравнение относительно $u(x)$ можно получить, подставляя (П.9.2) в (П.9.1):

$$u''(x) = \frac{\omega^2 \rho}{E' + iE''} u(x) = 0 \quad (\text{П.9.3})$$

решение которого

$$u(x) = C_1 e^{ix \sqrt{\omega^2 \rho / (E' + iE'')}} + C_2 e^{-ix \sqrt{\omega^2 \rho / (E' + iE'')}} \quad (\text{П.9.4})$$

Обозначив комплексный показатель

$$\sqrt{\frac{\rho \omega^2}{E' + iE''}} = \frac{\omega}{c} + i\beta \quad (\text{П.9.5})$$

(П.9.4) запишется

$$u(x) = C_1 \exp\left[-\beta x + i\left(\frac{\omega}{c} x - \omega t\right)\right] + C_2 \exp\left[\beta x - i\left(\frac{\omega}{c} x - \omega t\right)\right] \quad (\text{П.9.6})$$

где β - коэффициент затухания; ω/c - волновое число;

c - скорость распространения колебаний. Первый член относится к распространению колебаний в положительном направлении x , второй - в отрицательном.

Из (П.9.5) следует, что

$$E^* = E' + iE'' = \rho c^2 / (1 + i \frac{\beta c}{\omega})^2, \quad (\text{П.9.7})$$

$$|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} = \rho c^2 / [1 + (\beta c / \omega)^2] \quad (\text{П.9.8})$$

и закон деформирования линейного вязкоупругого материала запишется

$$\sigma = \rho c^2 \varepsilon / (1 + i \beta c / \omega)^2 \quad (\text{П.9.9})$$

Это соотношение справедливо для любой линейной вязкоупругой модели и может быть использовано для количественных расчетов, если экспериментально определены входящие в него параметры c и β , независимо от параметров модели.

2. Вибропоршневое и станковое вибрирование.

Из условия совместности колебаний бетона и виброплощадки при $x = 0$, т.е.

$$u = A_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{П.9.11})$$

определяется C_1 и C_2 в (П.9.6) $A_0 = C_1 + C_2$. Из (П.9.9) и (П.9.8) следует

$$\sigma = \frac{i\omega^2 \rho}{\omega/c + i\beta} \left\{ C_1 \exp[-\beta x + i(\frac{\omega}{c}x - \omega t)] - C_2 \exp[\beta x - i(\frac{\omega}{c}x - \omega t)] \right\} \quad (\text{П.9.12})$$

Из граничного условия при отсутствии пригрузки поверхности бетона, т.е. $x = \ell$; $\sigma = 0$ определяются C_1 и C_2 и тогда (П.9.6) запишется

$$u = A_0 \frac{\cos[(\frac{\omega}{c} + i\beta)(\ell - x)]}{\cos[(\frac{\omega}{c} + i\beta)\ell]} e^{-i\omega t}, \quad \dot{u} = -i\omega u \quad (\text{П.9.13})$$

Динамическое давление находится из (П.10.9), учитывая, что $\varepsilon = du/dx$, а $-p = \sigma F$

$$\sigma = -p/F = \frac{\omega \rho c}{1 + i \frac{\beta c}{\omega}} u \operatorname{tg}[(\frac{\omega}{c} + i\beta)(\ell - x)] e^{-i\omega t}, \quad (\text{П.9.14})$$

где u определена в (П.9.13).

Тангенс комплексного аргумента в (П.9.14) можно выразить через комплексную функцию действительных аргументов, а учитывая, что

$u = \dot{u}/-i\omega$; $u = -\ddot{u}/\omega^2$ можно избавиться от комплексной формы записи и, например, для $x = 0$ записать

$$b_0 = -(m/F)\ddot{u} - RF\dot{u}$$

где $m = \frac{\rho c F}{\omega [1 + (\frac{\rho c}{\omega})^2]} \cdot \frac{\sin 2 \frac{\omega}{c} \ell + \frac{\beta c}{\omega} \operatorname{sh} 2\beta \ell}{\operatorname{ch} 2\beta \ell + \cos 2 \frac{\omega}{c} \ell}$,

$$R = \frac{\rho c F}{1 + (\frac{\beta c}{\omega})^2} \cdot \frac{\operatorname{sh} 2\beta \ell - \frac{\beta c}{\omega} \sin 2 \frac{\omega}{c} \ell}{\operatorname{ch} 2\beta \ell + \cos 2 \frac{\omega}{c} \ell}$$

Уравнение движения незагруженной бетоном виброплощадки

$$m_0 \ddot{u} + R_0 \dot{u} + ku = P_0 e^{-i\omega t},$$

решение которого для установившихся колебаний

$$u = P_0 e^{-i\omega t} / \omega (\frac{k}{\omega} - \omega m_0 - i R_0)$$

Амплитуда смещения $A = P_0 / \omega \sqrt{(\frac{k}{\omega} - \omega m_0)^2 + R_0^2}$.

Для загруженной бетоном виброплощадки уравнение движения:

$$(m_0 + m) \ddot{u} + (R_0 + R) \dot{u} + ku = P_0 e^{-i\omega t},$$

решение которого для установившихся колебаний

$$u = P_0 e^{-i\omega t} / \omega [\frac{k}{\omega} - \omega (m_0 + m) - i (R_0 + R)];$$

$$A_0 = P_0 / \omega \{ [\frac{k}{\omega} - \omega (m_0 + m)]^2 + (R_0 + R)^2 \}^{1/2} \quad (\text{П.9.15})$$

$$m = \frac{\rho \lambda F}{4\pi^2 + \alpha^2} \cdot \frac{2\pi \sin 4\pi L + \alpha \operatorname{sh} 2\alpha L}{\operatorname{ch} 2\alpha L + \cos 4\pi L}, \quad R = \frac{\omega \rho \lambda F}{4\pi^2 + \alpha^2} \cdot \frac{4\pi \operatorname{sh} 2\alpha L - \alpha \sin 4\pi L}{\operatorname{ch} 2\alpha L - \cos 4\pi L}$$

Здесь u — смещение; F — площадь сечения формы; m_0 — масса формы и подвижных частей виброплощадки (вибропоршня); k — жесткость опирания виброплощадки; R — дополнительное сопротивление бетона; $L = \ell/\lambda$; $\alpha = \beta\lambda$ — безразмерные, отнесенные к длине волны λ , высота изделия ℓ и коэффициент затухания на длину волны; P_0 — возмущающая сила вибратора. Индекс 0 относится к сечению примыкающему к виброплощадке или к незагруженной виброплощадке.

Амплитуда смещения является модулем (П.9.13)

$$A_x = A_0 \left[\frac{\operatorname{ch} 2\beta(\ell-x) + \cos 2 \frac{\omega}{c} (\ell-x)}{\operatorname{ch} 2\beta \ell + \cos 2 \frac{\omega}{c} \ell} \right]^{1/2} \quad (\text{П.9.16})$$

$$|\varepsilon_x| = A_0 \frac{\omega}{c} \left\{ \left[1 + \left(\frac{\beta c}{\omega} \right)^2 \right] \left[\frac{\operatorname{ch} 2\beta(\ell-x) - \cos 2\frac{\omega}{c}(\ell-x)}{\operatorname{ch} 2\beta\ell + \cos 2\frac{\omega}{c}\ell} \right] \right\}^{1/2}$$

$$|\dot{\varepsilon}_x| = |\varepsilon_x| \omega$$

На рис. X.1 и X.2 показаны графики изменения амплитуды смещения виброплощадки в зависимости от высоты загрузки бетона, которые сопоставлены с расчетом по (П.9.15).

Для граничных условий $x = 0$; $u = A_0 e^{-i\omega t}$ и $x = \ell$; $u = 0$, т.е. поверхностного вибрирования бетона, лежащего на твердом основании и для малой толщины вибрируемого слоя, когда функции синуса могут быть заменены их аргументами, распределение амплитуд смещения и деформации показаны на рис. X.3.

На рис. X.4 показаны амплитуды смещения при вибрировании без пригруза на виброплощадке при разной высоте загрузки формы бетоном. Заштрихованная эпюра – максимальные амплитуды смещения на каждой отметке в процессе послойного заполнения формы и вибрирования. Нижние эпюры – то же для амплитуды деформации.

Пригруз изменяет условия отражения и распределения амплитуд по высоте вибрируемого бетона. Когда импедансы бетона и пригруза полностью согласованы, то амплитуда напряжений и деформации по высоте изделия не имеет экстремумов и убывает по экспоненциальному закону.

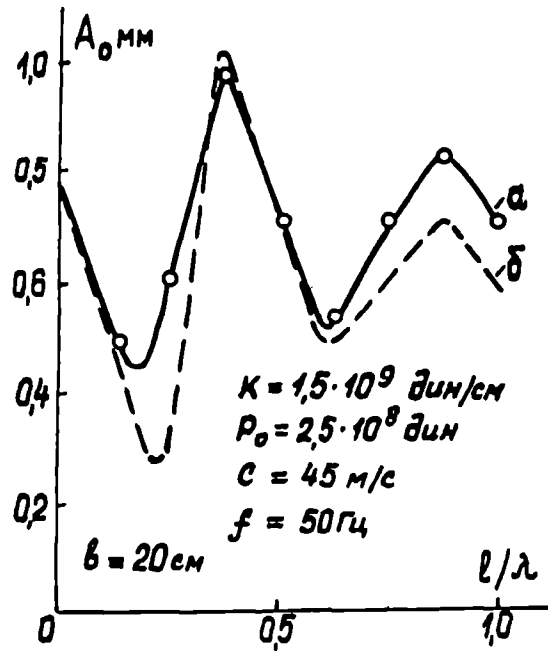


Рис. X 1. Амплитуда вибропоршня в зависимости от высоты загрузки: а) экспериментальная кривая; б) расчетная при $\beta = 0,013$ см⁻¹. Водосодержание 140 кг/м³.

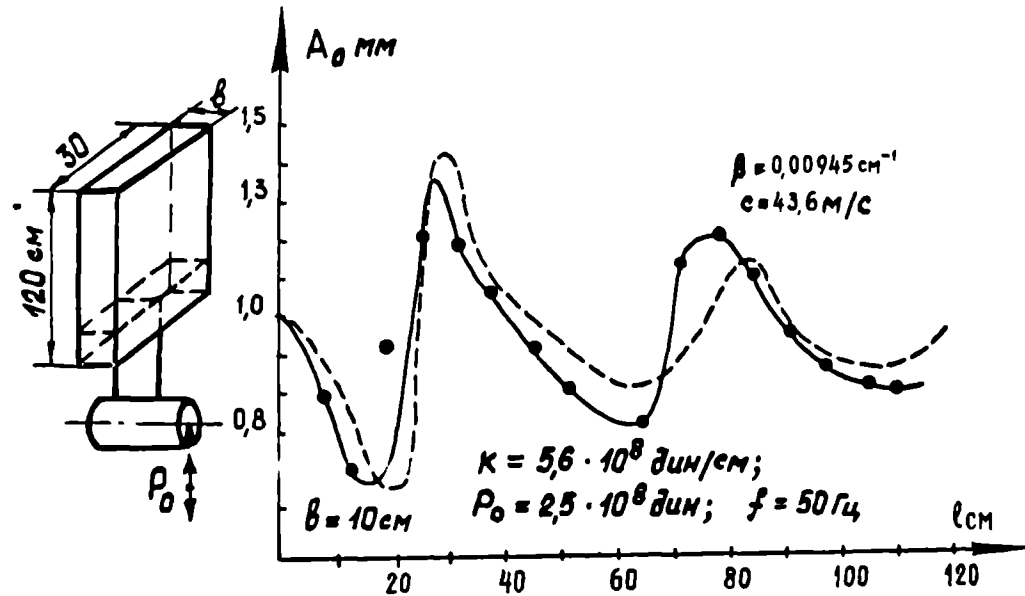


Рис. X 2. Изменение амплитуды смещения вибропоршня от высоты загрузки формы бетоном: — эксперимент; — расчет. Водосодержание бетона 160 кг/м³.

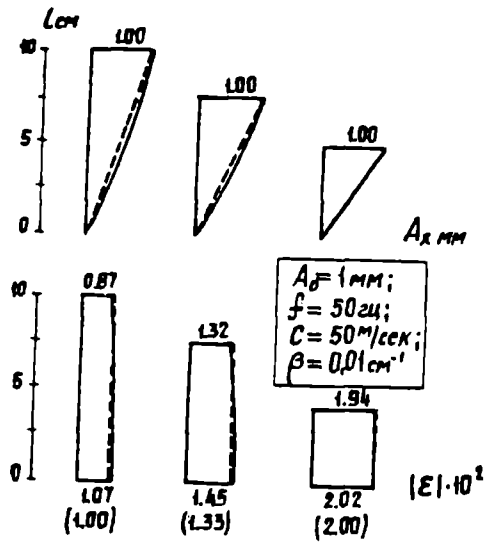


Рис. X 3. Поверхностное вибрирование. Амплитуды смещения A_x и деформации $|\epsilon|$ при виброформовании изделий малой толщины ($l \ll \lambda$). — точное; — — — приближенное решение ($u = A \frac{l-x}{l} e^{-i\omega t}$; $A_x = A_0 \frac{l-x}{l}$;

$$|\epsilon_x| = \frac{du}{dx} = \frac{A_0}{l}.$$

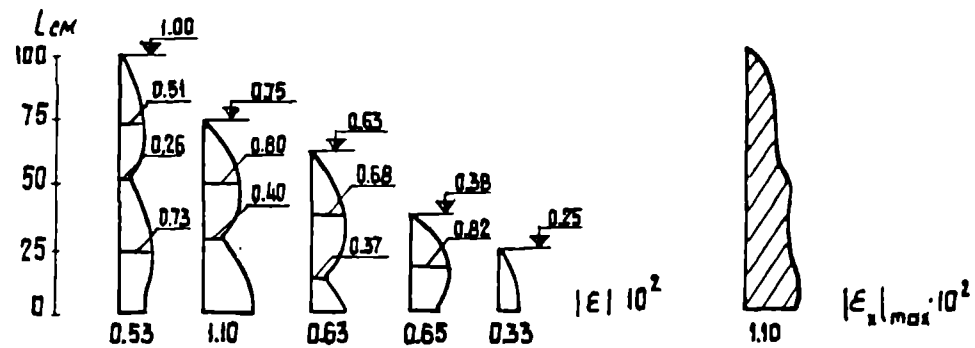
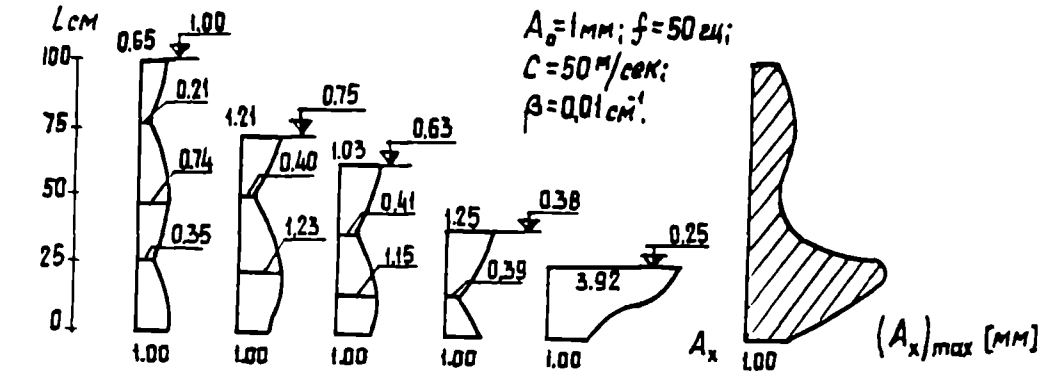


Рис. X 4. Станковое вибрирование. Амплитуды смещения A_x и деформаций $|\epsilon|$ в зависимости от высоты заполнения формы при станковом виброформовании. $|A_x|_{max}$ и $|\epsilon_x|_{max}$ — наибольшие амплитуды смещения и деформации при сплошном заполнении формы бетоном.

LATVIJAS PSR
BŪVMATERIĀLU RŪPNIECĪBAS
MINISTRIJA



226904, Rīgā, PDP, Smilšu ielā 1, tel. 224444
Telegrammu adrese: Rīgā, 47,
Minpromstrojmateriālov

МИНИСТЕРСТВО
ПРОМЫШЛЕННОСТИ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ЛАТВИЙСКОЙ ССР

226904, г. Рига, ГСП, ул. Смилшу, 1,
тел. 224444. Телеграфный адрес:
Рига, 47, Минпромстройматериалов

28 04.83 № 13/01.2 - 2919

Uz/na № _____

Об использовании изобретения
по а/с № 174977

Институт механики полимеров Академии Наук Латвийской ССР

Результаты исследований по реологии и распространению колебаний при виброформовании бетона, проведенные под руководством к.т.н. Л.А.Файтельсона в Институте строительства и архитектуры Академии Наук Латвийской ССР в 1960-63 гг. использовались и до сих пор используются на предприятиях сборного железобетона Минпромстройматериалов ЛатвССР при производстве длинномерных железобетонных конструкций (завод ЖБК-1, Екабпилсское производственное объединение стройматериалов и конструкций).

За эти исследования, проектирование и внедрение технологии группа сотрудников Института строительства и архитектуры Академии Наук ЛатвССР, конструкторского бюро ЦКТБ и заводов ЖБК Минпромстройматериалов ЛатвССР были удостоены в 1965 году Государственной премии Латвийской ССР.

Автору изобретения т.Файтельсону Л.А. за использование авторского свидетельства № 174977 "Устройство для формования в вертикальном положении изделий из бетона и подобного материала" в 1966 году было выплачено авторское вознаграждение 2 872 рубля 94 коп. из расчета годовой экономии 59 098 руб.

Заместитель Министра

В.А.Зобков

Радзиньш
228018

29.04.83
42/2-2173-218
И.С.М.



Научно-исследовательский
химико-технологический
институт (НИХТИ)

6.01.81 № 26/183

На № _____ от _____

С П Р А В К А

По разработкам, выполняемым Институтом Механики Полимеров А.Н.И.ССР в 1974-75 1979 г.г. по договорам № 182 от 20.I.74г. и 15/79/7 от II.I.79г. в настоящее время проходит опытно-промышленную проверку устройство для виброинтенсификации технологических процессов переработки и течения пластических композиций.

В процессе исследований И.М.П.АН Л.ССР оказал помощь в проведении измерений вязко-упругих свойств композиций и в освоении методики работы на реогониометре Вейссенберга и виброреометрах ПСР-1 и ВР-72.

Ожидаемый экономический эффект за счет снижения потерь при переработке снижения объема экспериментальных работ составляет 450 т.р., из них доля И.М.П.А.Л.ССР предварительно может быть оценена в 40%.

Зам. директора

Б.К. Громцев