

за изменением  $\rho_a(\epsilon)$  при деформации. Метод АИ указывает на увеличение, в общем случае, массы аморфной фазы в ориентированных полимерах при растяжении их вдоль оси ориентации, что может быть связано с выдергиванием материала из дефектных участков кристаллитов пучками проходных макромолекул и разрыхлением поверхности кристаллитов напряженными проходными макромолекулами (рис. 6).

Таким образом, применение метода изучения меридионального малоуглового рентгеновского рассеяния и метода АИ к задаче определения плотности аморфной фазы ориентированного ПЭ приводит к близким результатам, если учесть изменение массы аморфных областей при упругом растяжении пленок вдоль оси ориентации.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
20 II 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
2. K. Shimamura, S. Murakami, K. Kobayashi, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 52, 359, 1974.
3. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, В. Н. Кузьмин, А. С. Семенова, А. В. Волотина, Высокомолек. соед., A17, 2080, 1975.
4. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, К. Б. Курбанов, Ш. Туйчиев, Высокомолек. соед., A13, 1993, 1971.
5. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 118, 144, 1968.
6. O. Kratky, Z. analyt. Chem., 201, 161, 1964.
7. P. Debye, A. M. Bueche, J. Appl. Phys., 20, 518, 1949.
8. G. Porod, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 124, 83, 1951; 125, 51, 109, 1952.
9. G. H. Vineyard, Acta crystallogr., 4, 281, 1951.
10. Н. И. Сосенов, Л. А. Фейгин, Сб. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, Ленинград, 1968, вып. 3, стр. 185.
11. D. L. Weinberg, Rev. Sci. Instrum., 34, 691, 1963.
12. Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин, Рентгеновская дифрактометрия, Физматгиз, 1963, стр. 132.
13. O. Kratky, I. Pilz, P. J. Schmitz, J. Colloid Sci., 21, 24, 1966.
14. H. G. Kilian, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 534, 1969.
15. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 8, 265, 1967.
16. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков, Europ. Polymer J., 6, 29, 1970.
17. R. Bonart, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 211, 14, 1966.
18. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2025, 1970.
19. Н. М. Больбит, Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбанов, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 427, 1973.

УДК 541.64:532.135

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

В. Ф. Поляков, А. Я. Малкин, Б. А. Арутюнов, В. А. Платонов,  
Н. В. Васильева, В. Г. Куличихин

Разработан метод определения тепловых эффектов при течении растворов полимеров. Рабочий узел прибора состоит из двух термостатируемых блоков, каждый из которых представляет собой систему коаксиальных цилиндров, оснащенных датчиками теплового потока. Тепловыделения, возникающие при приведении во вращение одного из цилиндров, регистрируются по дифференциальной схеме. Приведены примеры использования прибора для растворов ПИБ в цетане и поли-*n*-бензамида в ДМАА.

Измерение тепловых эффектов, сопровождающих деформирование полимерных систем, давно стало важным методом исследования термодинамики и механизма их деформирования и применялось для полимеров, находящихся в твердом и высокогибком состоянии [1–3]. Однако этот подход, по-видимому, никогда не применяли для полимеров, находящихся в текучем состоянии, хотя аналогичные по смыслу эксперименты проводили на примере пластичных дисперсных систем [4]. Тем не менее разработка метода измерения тепловых эффектов при сдвиговом течении полимерных систем представляет интерес как способ слежения за структурными превращениями при их деформировании. Некоторые типичные результаты применения этого метода для различных по характеру материалов описаны ниже.

Тепловые эффекты при сдвиговом течении полимерных материалов возникают вследствие диссипации энергии вязкого трения, упругих (высокоэластических) деформаций и структурных эффектов. Первый из них непосредственно связан с величиной вязкости  $\eta$  и проявляется в виде тепловыделений постоянной интенсивности  $W$ , причем  $W = \eta \cdot \dot{\gamma}^2$ , где  $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига. Остальные источники тепловыделений при сдвиговом течении проявляются в виде временных тепловых источников переменной интенсивности, дающих некоторые интегральные тепловые эффекты.

Для реализации метода изучения тепловых эффектов при сдвиговом течении полимерных систем был предложен прибор, схематически изображенный на рис. 1. По

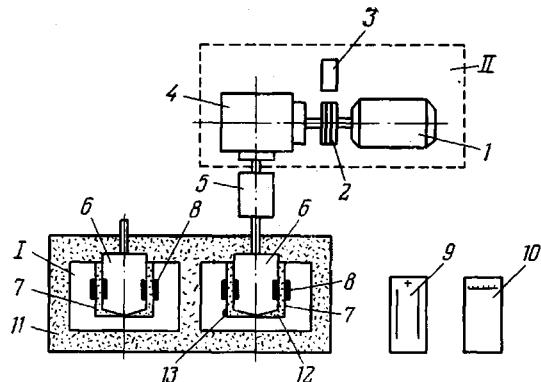


Рис. 1. Схема установки для измерения тепловых эффектов при сдвиговом течении полимерных систем

принципу действия он представляет собой комбинацию ротационного вискозиметра куэттовского типа (с рабочим узлом «цилиндр — цилиндр») и дифференциального калориметра, куда помещен рабочий узел вискозиметра. По конструктивному исполнению прибор состоит из измерительного блока I и привода II для задания требуемой скорости деформирования. Измерительный узел содержит два одинаковых блока, в которые помещены коаксиальные медные цилиндры 6, 7. Диаметр внутреннего цилиндра 39 мм, зазор между цилиндрами 0,5 мм. На наружных поверхностях неподвижных цилиндров 7 и на внутренних вращающихся установлены датчики теплового потока 8. Для контроля температуры в измерительный блок I помещена термопара 13.

Привод состоит из электродвигателя постоянного тока 1, электромагнитной муфты 2, коробки передач 4 и тормозного устройства 3. Диапазон реализуемых скоростей сдвига от 4 до 100  $\text{сек}^{-1}$ . Для проведения исследований при повышенных температурах измерительный узел 1 помещают в термостат 11. Исследуемое вещество 12 загружают в зазоры между обими цилиндрами 6 и 7 в одинаковых количествах. Сигнал от датчиков теплового потока 8, возникающий при задании деформации или после прекращения течения через токосъемник 5, подается на усилитель постоянного тока 9 и записывается потенциометром 10.

Калибровка прибора производится по тепловыделениям при вязком течении ньютоновских жидкостей с известной вязкостью. Для проведения калибровки были выбраны жидкости с вязкостью при  $20^\circ$ : 2,5; 9,77 и 27,3 пуз. По результатам такой калибровки постоянная прибора была установлена равной  $(1,05 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$  кал/сек на мм шкалы вторичного прибора. Результаты измерений зависимости  $W$  от  $\dot{\gamma}^2$ , представляющие собой в координатах  $W - \dot{\gamma}^2$  прямые, показаны для трех ньютоновских жидкостей на рис. 2.

Кроме тарировки, по ньютоновским жидкостям была произведена калибровка с помощью эффекта Джоуля. В этом случае в измерительную ячейку вводили проволочный нагреватель. Эта методика обеспечивает точность измерения количества тепла до 0,2–0,4% [5]. Мощность  $W(t)$  в этом случае рассчитывают обычным методом по формуле Тиана [6].

Результаты такой калибровки дают значение постоянной прибора  $k = 1,06 \cdot 10^{-5}$  кал/сек на мм шкалы вторичного прибора, что совпадает с величиной, установленной тарировкой по ньютоновским жидкостям.

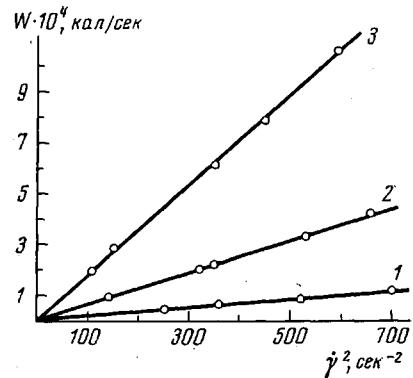


Рис. 2. Зависимость  $W$  от  $\dot{\gamma}^2$  для ньютоновских жидкостей с вязкостью 2,5 (1); 9,77 (2); 27,3 пуз (3)

Для иллюстрации возможностей предложенного метода были проведены исследования жидкостей двух типов. Первый — аномально-вязкий 3%-ный раствор ПИБ марки П-200 в гексадекане. Результаты опытов, выполненных с 3%-ным раствором ПИБ, представлены на рис. 3, причем на этом рисунке крестиками отмечены точки, рассчитанные по кривой течения, как  $W = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}^2$ , где  $\eta$  — эффективная вязкость, зависящая от скорости сдвига и определенная независимо по кривой течения.

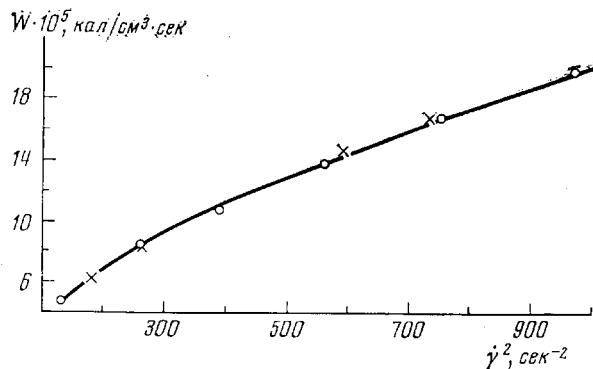


Рис. 3. Зависимость  $W$  от  $\dot{\gamma}^2$  для 3%-ного раствора ПИБ марки П-200 в гексадекане

Из рис. 3 видно, что темп тепловыделения за счет сил вязкого трения уменьшается, поскольку с ростом  $\dot{\gamma}$  уменьшается вязкость, и это полностью коррелирует с независимо определенной кривой течения.

Особый интерес представляет применение предлагаемого метода для оценки структурообразования полимерных систем. Иллюстрацией этого могут служить ре-

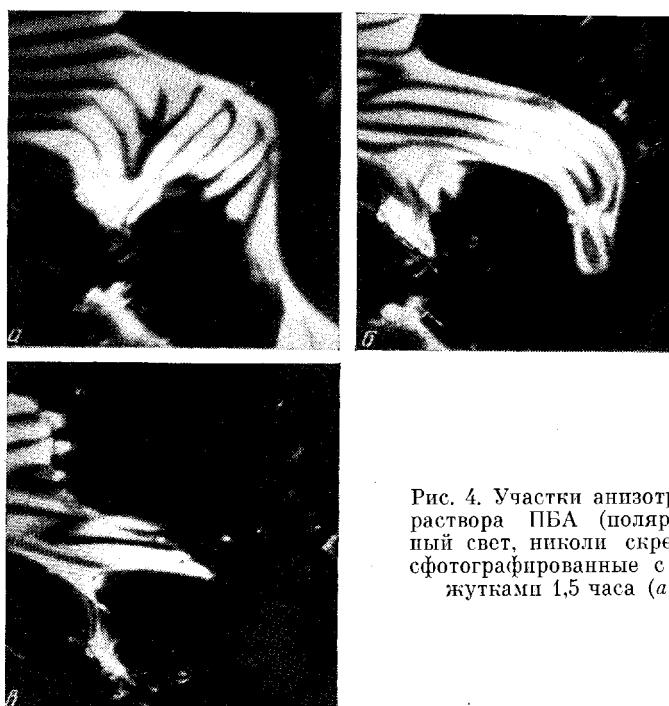


Рис. 4. Участки анизотропного раствора ПБА (поляризованный свет, николи скреплены), сфотографированные с промежутками 1,5 часа (*a—b*)

зультаты исследования протекающих во времени текстурных изменений в жидких кристаллах поли-*n*-бензамида (ПБА) — другом типе исследуемых жидкостей. В зависимости от состояния подложки в препарате ПБА реализуются различные текстуры, в частности, типичные для нематических мезофаз, плоская и гомеотрофная (с расположением длинных осей макромолекул параллельно или перпендикулярно подложке соответственно). Во времени возможен переход одной текстуры в другую, что хорошо

видно из рис. 4, где участок с чередующимися черно-белыми полосами относится к плоской, а разрастающееся темное поле – к гомеотропной текстуре.

Реологические свойства анизотропных растворов ПБА в диметилацетамиде подробно описаны в [7]. Необходимым для обсуждения результатов данной работы является положение о наличии в полимерных жидких кристаллах предела текучести  $\tau_t$ , вблизи которого происходит и практически полная ориентация структурных элементов (агрегатов течения) вдоль потока. Если проводить теплофизические измерения на участке монотонного (с уменьшением скорости сдвига) возрастания вязкости при различной продолжительности пребывания раствора в рабочем узле, то процессы изменения текстуры регистрируются на кривых  $W=f(\dot{\gamma}^2)$  (рис. 5). Непосредственно после загрузки превалирующее влияние на тепловыделения при сдвиге анизотропно-

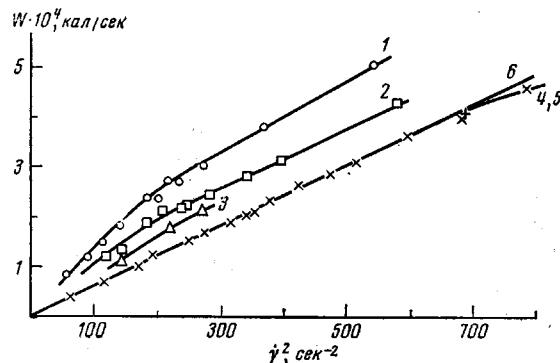


Рис. 5. Зависимость  $W$  от  $\dot{\gamma}^2$  для анизотропного раствора ПБА при продолжительности пребывания раствора в измерительном узле 1 (1); 24 (2); 48 (3); 72 (4) и 96 час. (5); прямая 6 относится к тепловыделениям системы с наибольшей ньютоновской вязкостью

го раствора оказывает текстура пристенного слоя (большие оси молекул лежат вдоль образующей цилиндра и перпендикулярно потоку). Аномалия в реологическом поведении, отражающаяся на зависимости  $W=f(\dot{\gamma}^2)$  существованием начального участка с высокой вязкостью, исчезает только при  $\dot{\gamma}>15 \text{ сек}^{-1}$  (кривая 1, рис. 5). Однако и на ветви соблюдения пропорциональности между  $W$  и  $\dot{\gamma}^2$  вязкость, рассчитываемая из теплофизических измерений, оказывается выше наибольшей ньютоновской (кривая 6), оцененной в реологических экспериментах. Этот эффект может быть объяснен влиянием природы измерительной поверхности (медь в случае теплофизических и сталь – в реологических измерениях), определяющей прочность пристенного слоя и интенсивность протекания ориентационных превращений. Аналогичное влияние материала подложки на текстуру низкомолекулярных жидких кристаллов отмечали в работе [8].

Во времени происходит постоянное снижение абсолютной величины  $W$  с исчезновением начального нелинейного участка с переходом к текстуре, отвечающей квазиньютоновской вязкости (рис. 5, кривая 5). Можно полагать, что через 96 час. изменяется ориентация макромолекул в пристенном слое, и течение происходит с обычным расположением больших осей вдоль потока. Приведенный пример, по-видимому, не отражает всех возможностей предлагаемого метода, но достаточно хорошо иллюстрирует его ценность при регистрации структурных изменений в полимерных системах.

Московский институт химического машиностроения

Поступила в редакцию  
19 II 1976

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Б. Ф. Алексеев, Высокомолек. соед., A11, 1181, 1969.
- F. H. Müller, A. Engelter, Reol. Acta, 1, 39, 1958.
- Г. П. Андрианова, Ю. В. Попов, С. Д. Артамонова, Высокомолек. соед., B17, 876, 1975.
- В. П. Павлов, Г. В. Виноградов, Докл. АН СССР, 125, 1959.
- С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, ч. 1, «Химия», 1964.
- З. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
- S. P. Parkov, V. G. Kulichikhin, V. D. Kalmykova, A. Ja. Malkin, J. Polymer Sci., Polymer Phys., Ed., 12, 1753, 1974.
- L. T. Greagh, A. R. Kmetz, Molec. Cryst. Liq. Cryst., 24, 59, 1973.