

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, В. А. Шаповалов, И. П. Ковалев, Высокомолек. соед., A18, 900, 1976.
2. В. Д. Безуглый, В. А. Шаповалов, Высокомолек. соед., B20, 195, 1978.
3. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, стр. 403.
4. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, О. Тунс, Органические растворители, под ред. Я. М. Варшавского, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 518.
5. M. F. Peover, J. D. Davies, J. Electroanalyt. Chem., 6, 46, 1963.
6. С. Г. Майрановский, В сб. Электросинтез и биоэлектрохимия, «Наука», 1975, стр. 289.
7. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964, стр. 24.

УДК 541.64:532.135

О НЕЛИНЕЙНЫХ ЭФФЕКТАХ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Покровский В. Н., Кручинин Н. П.

Описание нелинейных особенностей течения полимерных систем невозможно без учета структуры полимерных материалов хотя бы в самом общем виде. И прежде всего необходимо учитывать то, что материал состоит из длинных макромолекул, способных к большим деформациям. Действительно, еще в 1948 г. Каргин и Соголова [1] показали, что увеличение коэффициента вязкости с растяжением связано с деформированием полимерных молекул при растяжении образца.

Недавно на основе одномолекулярного приближения была сформулирована теория молекулярного поля, которая привела к наблюдаемому распределению времен релаксации [2]. Для монодисперсной системы времена релаксации медленных процессов фактически совпадают, и потому при описании нелинейных эффектов можно рассматривать один медленный релаксационный процесс. В этом случае динамика процесса эквивалентна динамике двухцентровой гантели и релаксирующему величиной является тензор $\xi_{ij} = \langle s_i s_j \rangle / \langle s^2 \rangle_0$, который определяет меру растяжения макромолекулярных клубков. Здесь s_i — расстояние между центрами трения гантели.

Для формулировки уравнений движения полимерной системы обычные уравнения непрерывности и движения должны быть дополнены определением тензора напряжений σ_{ij} . Определяющие соотношения могут быть получены стандартным образом [3] и имеют вид

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 3\frac{\eta}{\tau} \left(\xi_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) \quad (1)$$

$$\frac{d\xi_{ij}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left(\xi_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) + v_{ii}\xi_{ij} + v_{ji}\xi_{ii}, \quad (2)$$

где $v_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$ — тензор градиентов скорости, p — давление. Входящие в уравнения (1) и (2) коэффициент вязкости η и время релаксации τ пропорциональны коэффициенту трения шарика гантели и (через эту величину) зависят от инвариантов тензора ξ_{ij} , причем

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = f(\xi_{ij}), \quad (3)$$

где η_0 и τ_0 — значение соответствующих величин при нулевых напряжениях.

Характеристики рассмотренных систем

Система	T°	$c, \%$	$\eta_0/\tau_0, \text{дин}/\text{см}^2$	$\eta_0, \text{пазн}$	$\tau_0, \text{с}$	Номер кривой на рисунках
Полистирол, $M=4 \cdot 10^3$ [6]	130	100	$2,4 \cdot 10^8$	10^8	475	1
Полистирол, $M=3,2 \cdot 10^3$ [7]	150	100	$4,8 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^8$	1650	2
Полизобутилен, $M=7 \cdot 10^4$ [8]	22	100	$4,8 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^7$	354	3
	40	—	$4,6 \cdot 10^4$	$3,46 \cdot 10^6$	77,8	4
	60	—	$4,4 \cdot 10^4$	$7,45 \cdot 10^5$	17,1	5
Раствор полиакрилонитрила в ДМФ [5]	22	12,6	3600	230	0,065	6
Раствор ксантогената целлюлозы в растворе едкого натра [5]	22	7	4300	143	0,033	7
Растворы поливинилиденфторида в ДМФ [5]	22	13,6	650	58	0,09	8
		13,6	300	9	0,03	9
Раствор полиакриламида в смеси 1 : 1 (по весу) глицерин – вода [10]	25	1,5	—	$1,8 \cdot 10^4$	47	10
Раствор полиэтиленоксида в композиции 1 : 2 глицерин – вода плюс 11% изопропанола [10]	25	3,0	—	$1 \cdot 10^4$	50	11
Смесь: 62% ПЭ низкой плотности и 38% ПЭ высокой плотности [9]	170	100	$3,1 \cdot 10^4$	$1,41 \cdot 10^6$	45	12
ПЭ низкой плотности [9]	170	100	$5,6 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^6$	7,5	13

Отметим, что отказ от представления о флюктуационной сетке приводит к утверждению, что η и τ зависят, как следствие уравнений (1) и (3), от тензора дополнительных напряжений $\sigma_{ij} + p\delta_{ij}$, но не от градиента скорости. Это обстоятельство существенно при описании неустановившихся движений.

Уравнения (1) – (3) могут быть записаны с учетом эффектов, связанных с внутренней вязкостью, анизотропией среды и гидродинамическим взаимодействием [3]. Однако, как показывает опыт, эти члены не очень существенны и их вкладом можно пренебречь.

Далее рассмотрим нелинейные эффекты при двух типах течения, сдвиговом и продольном, и сравним коэффициенты вязкости при этих течениях.

При стационарном сдвиговом движении, когда только $v_{12} \neq 0$, из уравнений (1) – (3) следует

$$\sigma_{12} = \eta v_{12} \quad (4)$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{33} = 2 \frac{\tau_0}{\eta_0} \sigma_{12}^2 \quad (5)$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = 0 \quad (6)$$

Соотношение между нормальными и сдвиговыми напряжениями уравнений (5) и (6) не зависит от вида функции (3) и подтверждается опытными данными [4].

При стационарном однородном растяжении с заданным градиентом скорости v_{11} из уравнений (1) – (3) следует выражение для растягивающего напряжения

$$\sigma = \lambda v_{11}, \quad \lambda = \frac{3\eta}{1 - \tau v_{11} - 2(\tau v_{11})^2} \quad (7)$$

В последнем соотношении η и τ являются функциями инвариантов тензора дополнительных напряжений, по предположению функциями первого инварианта

$$D = \frac{\tau_0}{\eta_0} (\sigma_{ii} + 3p)$$

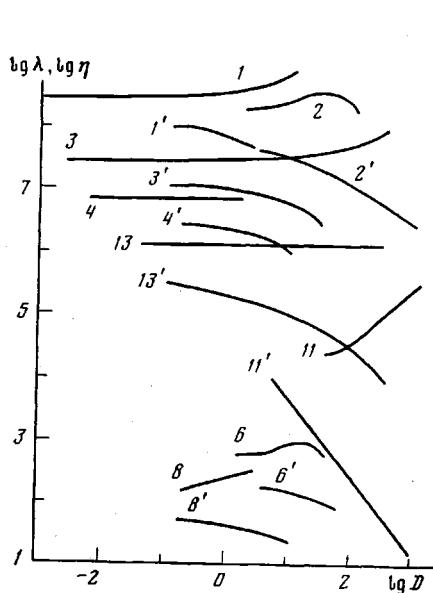


Рис. 1. Значения коэффициентов продольной (цифры без штриха) и сдвиговой (цифры со штрихом) вязкости для некоторых из перечисленных в таблице систем

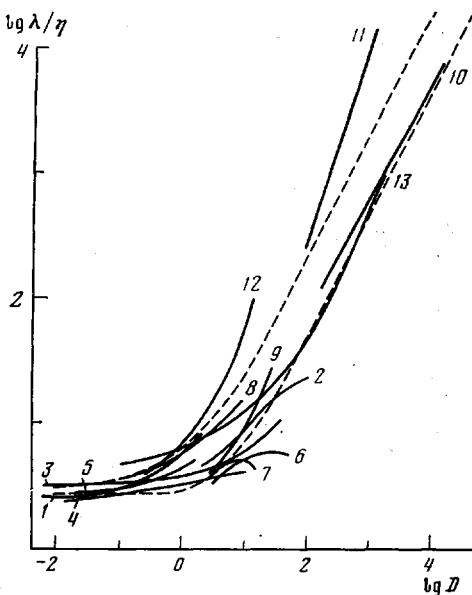


Рис. 2. Сравнение теоретических (пунктирные кривые) и экспериментальных зависимостей для перечисленных в таблице систем

Эта величина выражается, как следует из выражений (1)–(3), через первый инвариант тензора напряжений $I = \frac{\tau_0}{\eta_0} \sigma_{ii}$, который был использован в работе [5]

$$D = 2 \frac{\eta}{\lambda} I^2 \quad (8)$$

Заменяя теперь в соотношении (7) $\tau v_{ii} = \left(\frac{1}{2} \frac{\eta}{\lambda} D\right)^{1/2}$ и решая полученное уравнение относительно λ/η , находим искомое соотношение между коэффициентами продольной и сдвиговой вязкости

$$\frac{\lambda}{\eta} = 3 + \frac{5}{4} D \pm \sqrt{\frac{3}{2} D + \frac{9}{16} D^2}, \quad (9)$$

где при простом сдвиге

$$D = 2 \left(\frac{\tau_0}{\eta_0} \sigma_{12} \right)^2, \quad (10)$$

при простом растяжении

$$D = (-3 - I + \sqrt{9 + 6I + 9I^2})/2, \quad I = \frac{\tau_0}{\eta_0} \sigma \quad (11)$$

Соотношение (9) не содержит неизвестную функцию (3) и дает возможность проверить применимость системы уравнений (1)–(3) для описания полимерных систем.

Отметим, что выражение (7) становится бесконечным при $v_{ii} = 1/2\tau$. Эта особенность не имеет никакого реального смысла, а связана с тем, что выражение (7) применимо при малых растяжениях и, следовательно, при малых градиентах скорости, когда выполняется условие

$$2\tau v_{ii} < 1$$

Для одноосного растяжения достаточно потребовать, чтобы выполнялось условие

$$2\tau v_{11} < 1$$

или

$$2 \frac{\tau_0}{\eta_0} \delta < \frac{\lambda}{\eta}$$

Это условие нарушается при выборе отрицательного знака в формуле (9). Таким образом, в формуле (9) следует оставить положительный знак, которому соответствует верхняя пунктирная кривая на рис. 2.

Для проверки были использованы лит. данные [5–10]. Системы и их характеристики перечислены в таблице, а значения коэффициентов сдвиговой и продольной вязкости, как функции D , изображены на рис. 1. На рис. 2 показаны как функции D значения отношения λ/η для рассмотренных систем вместе с теоретическими значениями, вычисленными по формуле (9). (Цифра у кривой рис. 1 и 2 соответствует номеру системы в таблице.) Характерно, что данные различных авторов собираются вблизи универсальной теоретической кривой.

Совпадение теоретической и наблюдаемых зависимостей подтверждает предсказанный Каргином и Соголовой механизм градиентной зависимости продольной вязкости. При этом градиентная зависимость величины λ/η связана только с растяжением макромолекулярных клубков. Градиентная зависимость η здесь не определяется.

Таким образом, система уравнений (1)–(3) независимо от вида неизвестной функции (3) определяет правильные соотношения между сдвиговыми и нормальными напряжениями при простом сдвиге формулы (5) и (6), между коэффициентами сдвиговой и продольной вязкости (формула (9)). Можно полагать, что система уравнений (1)–(3) применима для описания более сложных движений полимерных систем.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
15 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 540, 1949.
2. В. Н. Покровский, В. С. Волков, Высокомолек. соед., А20, 253, 1978.
3. В. Н. Покровский, Статистическая механика разбавленных суспензий, «Наука», 1978.
4. W. W. Grassley, Advances Polymer Sci., 16, 1, 1974.
5. В. Н. Покровский, Н. П. Кручинин, Г. А. Данилин, А. Т. Серков, Механика полимеров, 1973, № 1, 124.
6. Б. В. Радушкевич, В. Д. Фихман, Г. В. Виноградов, В сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, 24.
7. R. L. Ballman, Rheol. Acta, 4, 137, 1965.
8. В. Д. Фихман, Б. В. Радушкевич, Г. В. Виноградов, В сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 9.
9. C. B. Weinberger, J. D. Goddard, Int. J. Multiphase flow, 1, 465, 1974.
10. F. N. Cogswell, Trans. Soc. Rheol., 16, 383, 1972.

УДК 541.64.543.422.27

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-ОКСИФЕНИЛБЕНЗОКСАЗОЛТЕРЕФТАЛАМИДА С ИОНАМИ Cu^{2+} МЕТОДОМ ЭПР

Кокорин А. И., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И.,
Рудая Л. И., Квитко И. Я.

В работах [1, 2] начато исследование свойств хелатообразующих гетероциклических полiamидов — поли-оксифенилбензимидазолтерефталамида (ПБИ) и поли-оксифенилбензоксазолтерефталамида (ПБО), а также их комплексов с ионами переходных металлов. Было показано, что связыва-