

АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ СЕМАКОВ

**УПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ КАК ДВИЖУЩАЯ СИЛА ИХ  
САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук



Москва – 2011

Работа выполнялась в Учреждении Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Толчяева РАН

Официальные оппоненты:

Член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф.

Александр Львович Вольшский

Доктор физ.-мат. наук, проф.

Эдуард Михайлович Карташов

Доктор физ.-мат. наук

Станислав Абрамович Патлакан

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
г. С.-Петербург

Защита диссертации состоится 21 апреля 2011 г. на заседании Диссертационного совета Д 002.012.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН в помещении актового зала по адресу 119334, Ленинский проспект, 38, корпус 1, 6 этаж.

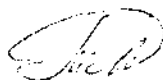
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Автореферат разослан \_\_\_\_\_

18.08.2011

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 002.012.01

кандидат химических наук



Т.А. Ладигина

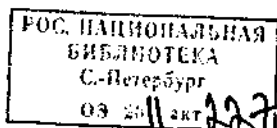
2011 г  
5692

### Актуальность работы

В работе рассмотрен комплекс научных проблем, связанных с явлениями неустойчивости и самоорганизации при деформировании вязкоупругих сред. Неустойчивость физических объектов различного вида – универсальное явление, актуальность которого определяется как фундаментальными проблемами физики, так и технологическими требованиями интенсификации производственных процессов. В настоящее время проблемы неустойчивости рассматриваются в духе представлений термодинамики необратимых процессов в связи с самопроизвольным образованием упорядоченных структур. Неустойчивость процессов деформирования на протяжении многих лет изучалась применительно к течению вязкой жидкости и деформирования твердых тел. В то же время обширная область вязкоупругих конденсированных сред, прежде всего полимерных материалов, оставалась малоизученной, а сколько-нибудь общая модель поведения таких систем не существует. Проблема неустойчивости течения, приводящая к образованию самоорганизующихся структур, в последнее время приобрела острое звучание и активно обсуждается мировым научным сообществом. С точки зрения фундаментальной науки она тесно связана с представлениями о нелинейности поведения коллоидных и полимерных систем.

При высоких скоростях деформирования полимерных жидкостей (растворов и расплавов полимеров) возникает визуально наблюдаемая неустойчивость течения, проявляющаяся в различной форме – регулярных искажениях поверхности материала, автоколебаний скорости, возникновении вихрей, периодическом проскальзывании жидкости по твердой поверхности, разделению потока на области различной структуры (состава). Эти явления оказываются общими для материалов различного типа, общим для которых оказывается наличие упругости текущей среды. Существуют крайне противоречивые суждения относительно природы этих явлений, а известные континуальные реологические уравнения не позволяют понять и описать наблюдаемые эффекты с единых физических позиций. Поэтому развитие общих представлений о движущих силах и общих закономерностях этих явлений представляется актуальной задачей современной физики полимеров.

С практической точки зрения, развиваемые представления представляют собой теоретическое обоснование высокоскоростных процессов в технологии вязкоупругих



полимерных систем. Это относится к таким областям промышленности, как переработка полимеров и создание полимерных композиционных материалов.

### **Цель работы**

Основной целью работы является построение новой модели, описывающей поведение вязкоупругих полимерных растворов и расплавов при высоких скоростях деформаций и ее экспериментальная апробация.

Эта модель, основанная на концепции релаксационного перехода при высоких скоростях сдвига, призвана объяснить и описать особенности поведения полимерных систем как следствие высокоэластических деформаций, которые при высоких скоростях доминируют над вязким течением. Теоретический анализ и численное моделирование должны показать, каким образом течение вязкоупругой жидкости теряет устойчивость, возникает хаос, переходящий в процесс регулярного структурообразования. Построение такой модели, рассматривающей проявление эффекта самоорганизации системы при деформировании, обусловленного упругостью системы, представляет фундаментальный интерес для физики и механики вязкоупругих жидкостей.

Базовые предпосылки новой модели и ее основные предсказания требуют экспериментальных доказательств. Для этого необходимо установить особенности поведения сетки зацеплений макромолекул при высоких скоростях деформации (посредством модельного эксперимента) и провести изучение вязкоупругого поведения в сопоставлении с морфологией течения расплавов полимеров и наполненных полимерных систем. Кроме того, необходимо было разработать новую экспериментальную технику, позволяющую выполнять количественные измерения свойств вязкоупругих сред в сочетании с визуализацией проявлений самоорганизации при ротационных течениях.

### **Научная новизна полученных результатов**

Впервые на основании новых физических представлений относительно природы и механизма деформирования вязкоупругих сред (растворов и расплавов полимеров) при высоких скоростях сдвига предложена и исследована модель поведения этих систем при переходе из текучего в выпущенное высокоэластическое состояние. При этом впервые исследован механизм самоорганизации при деформировании, который

трактуются как следствие упругости среды, являющейся движущей силой этого процесса.

Впервые проведены модельные исследования, которые продемонстрировали, что при высокоскоростном деформировании не происходит распутывание сетки зацеплений, а, напротив, изменение топологии структуры сетки способствует образованию крупномасштабных (на молекулярном уровне) узлов – «эзеп».

Впервые выполнена серия систематических экспериментальных исследований, показавших основные особенности самоорганизации вязкоупругих систем при высоких скоростях деформации. При этом были обнаружены такие характерные эффекты как формирование регулярных структур, эффект бифуркации и возникновение хаотического движения («упругой неустойчивости»).

### **Практическая значимость исследования**

Дискретная модель поведения вязкоупругих сред при высоких скоростях деформаций позволила предложить принципиально новый принцип смешения компонентов, и, в частности, дезагрегирующего введения микро- и наночастиц твердых наполнителей (детонационных наноалмазов и слоистых силикатов) в вязкоупругие полимерные материалы путем проведения технологического процесса в режиме упругой неустойчивости. В результате удалось получить образцы новых полимерных материалов с существенно улучшенными характеристиками при низких степенях наполнения путем значительного подавления эффекта агрегации наночастиц. Разработанный метод смешения обладает уникальными возможностями дезинтегрирования агломератов твердых частиц в полимере и интеркаляции макромолекул в межслоевые пространства слоистых наночастиц.

В условиях высокоскоростного деформирования расплавов полимерных матриц в “досрывном” режиме происходит упорядочение и концентрирование частиц наполнителей в слоевые регулярные структуры. Этот эффект может быть использован для создания новых функциональных полимерных композиционных материалов путем регулирования морфологии нанокомпозитов реологическим методом.

Разработанный новый принцип измерения вязкоупругих свойств во всем диапазоне релаксационных состояний полимерных систем (от расплава до стеклообразного состояния), основанный на использовании Фурье-преобразования сложных сигналов

значительно сокращает время полной реологической характеристики гетерофазных вязкоупругих систем.

Обнаруженный эффект снижения вязкости при течении наполненных систем может использоваться для оптимизации процессов переработки наполненных полимеров.

Основные практические аспекты работы защищены патентами.

#### **На защиту выносятся:**

1. Теоретические представления о поведении вязкоупругих сред (растворов и расплавов полимеров) при высоких скоростях деформации и основанную на них физическую модель поведения этих сред при переходе в область вынужденно эластического поведения.
2. Результаты теоретических расчетов, моделирующих поведение вязкоупругих сред при течениях различной геометрии и предсказанные на основании этих расчетов картины самоорганизации потоков, основанные на концепции упругого деформирования.
3. Макроскопическую модель поведения сетки зацеплений при высоких скоростях деформаций, иллюстрирующую образование скоплений «узлов» и как следствие этого изменение топологии сетки зацеплений.
4. Новая конструкция прибора – механического Фурье-спектрометра, позволяющего проводить измерения вязкоупругих свойств полимеров во всех релаксационных состояниях (в широком диапазоне частот и температур); и результаты применения этого прибора для решения ряда научных задач.
5. Новый метод и прибор для визуализации структурообразования при течениях вязкоупругих полимерных сред, в котором сочетаются оптические и реологические измерения.
6. Результаты экспериментального исследования структур, образующихся при ротационных течениях в области высоких скоростей деформации, позволяющие идентифицировать стадии перехода «хаос-упорядоченные структуры».
7. Экспериментальное доказательство нового эффекта – снижения вязкости наполненных полимерных систем по сравнению с матрицей, и модель, объясняющую этот эффект.

8. Эффекты дезагломерации твердых частиц и интеркаляции макромолекул в межслоевые пространства алумосиликатов при высоких скоростях деформирования, отвечающих переходу в область эластической турбулентности.

#### Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на ряде крупных международных конференций, общероссийских научных конференциях и симпозиумах, а также научно-тематических конференциях, в частности на: научном семинаре «Актуальные проблемы реологии», Барнаул, 2003; 22 Симпозиуме по реологии, Валдай, 2004; International Symposium "Structure Sensitive Mechanics of Polymer Materials. Physical and Mechanical Aspects", Moscow, 2004; 2<sup>nd</sup> Annual European Rheology Conference, 2005, Grenoble – France, 5<sup>th</sup> International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, St. Petersburg, 2005; Proceedings of the 4<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Rheology, 2005, Shanghai, China; European Polymer Congress, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, 2005; "Актуальные проблемы полимерного материаловедения", XIV Ениколоповские чтения, Москва, 2006; 23 Симпозиуме по реологии, Валдай, 2006; Четвертой Всероссийской Каргинской конференции. Москва, МГУ, 2007; Конференции молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем», Карачарово, 2007; European Polymer Congress, Portoroz, Slovenia, 2007; XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, 2007; 24 Симпозиуме по реологии, Карачарово, 2008; Всероссийской научной конференции «Мембраны - 2007», Москва, 2007; Научной конференции ИХХС РАН, посвященной 75-летию института. Москва, 2009; 2-ой конференции молодых ученых "Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем", г. Звенигород, 2009; 9th Biennial International Workshop. Fullerenes and Atomic Clusters IWFAС'2009. St. Petersburg, Russia, 2009; Пятой Санкт-Петербургской конференции молодых учёных с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2009; 2-м Международном Форуме по нанотехнологиям, Москва, 2009; Всероссийской школе-конференции для молодых учёных «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», пансионат «Союз», Московская обл., 2009; V International Conference on Times of Polymers and Composites, Ischia (Italy), 2010; 25 Симпозиуме по реологии. г. Осташков, 2010.

## **Личный вклад автора**

Автор лично разработал теоретическую модель, лежащую в основе диссертационной работы; сделал все теоретические расчеты и компьютерные вычисления на основании разработанных им программ; создал новую экспериментальную технику, использованную при выполнении диссертационной работы; и выполнил экспериментальные исследования.

## **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ в международных и отечественных журналах, рекомендовавших перечень ВАК для публикации результатов докторских диссертаций, главы в 3-х монографиях, 3 патента, а также 45 тезисов докладов конференций.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация представлена на 324 стр. и состоит из Введения, трех основных глав, включающих анализ состояния области, в которой выполнена диссертация (Глава 1), изложения теории и математического анализа развиваемых модельных представлений (Глава 2), экспериментальных исследований, включающих описание новой экспериментальной техники, моделирование поведения конденсированных полимерных систем, результатов изучения явления самоорганизации при деформировании (Глава 3), Списка литературы из 336 наименований и Приложений – расчета потенциальных функций (Приложение 1), описания программы (Приложение 2) и детального описания конструкции нового прибора (Приложение 3). В диссертации содержится 102 рисунка.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Введение**

Сформулированы общие положения и обсуждены тенденции в построении моделей, описывающих поведение вязкоупругих полимерных систем. Известная модель рептации (или «трубки»), являющаяся в настоящее время центральной при обсуждении вязкоупругих свойств полимерных систем, прекрасно описывает поведение макромолекул в линейной области – при низких скоростях деформации. В то же время



предсказания этой модели при переходе в нелинейную область вязкоупругости оказываются в целом не согласующимися с экспериментальными данными. Прежде всего, это связано с предположением о подобии топологического поведения во всей области скоростей деформаций и представлениями о прямой корреляции между распрямлением макромолекул и напряженным состоянием системы. Отсюда следует вывод о том, что в случае моодисперсных полимеров при высоких скоростях деформации расплав сохраняет текучесть, а основным физическим эффектом оказывается неньютоновское поведение с сильным падением вязкости при повышении скорости сдвига. Между тем, довольно давно известна и получила обширное экспериментальное обоснование концепция, предложенная Г.В. Виноградовым с соавторами, согласно которой при высоких скоростях деформирования моодисперсных полимеров они переходят в выпущденное высокоэластическое состояние, и их поведение становится подобным деформированию высокоэластичных сред, течением которых можно пренебречь. В таком случае непыютоновское поведение объясняется «размазанностью» этого перехода по молекулярно-массовому распределению полимера с постепенным переходом фракций в выпущденное высокоэластическое состояние. Представление о релаксационном переходе такого типа является одним из основных физических фактов, положенных в основу настоящей работы.

### **В Главе 1 «Структурообразование при течении полимерных и коллоидных систем. Состояние проблемы»**

обсуждено состояние проблемы и проведен критический анализ существующего массива экспериментальных данных, свидетельствующих о возможностях и закономерностях самоорганизации при деформирования реологически сложных сред. К числу таких сред относятся, прежде всего, растворы и расплавы полимеров, а также гетерофазные коллоидные дисперсные системы. В обзоре рассмотрены следующие вопросы:

- образование регулярных структур при течении однофазных систем;
- роль вязкости в формировании и разрушении структуры;
- формирование периодических структур при течении суспензий;
- образование вторичных течений в вязкой жидкости;
- формирование вторичных структур при течении вязкоупругих сред;

- вторичные течения в мицеллярных коллоидных системах.

Проведенный анализ опубликованных экспериментальных данных, демонстрирующих образование самоорганизованных структур при сдвиге, позволил заключить, что эффекты такого рода характерны для многих “мягких тел” (soft matters) или “сложных жидкостей”, таких как коллоиды различных типов, гели, полимерные растворы и расплавы, плотные суспензии и даже гранулированные среды.

Две принципиальные особенности этих систем могут быть приняты как обязательные факторы упорядочения. Это – упругость системы и возможность ее существования в различных состояниях (последние могут быть различными релаксационными или фазовыми состояниями или даже областями с различной плотностью). Внешние формы формирующихся регулярных структур зависят от условий течения. В капиллярном потоке вязкоупругих полимерных жидкостей появляется регулярная поверхностная структура. Предел текучести и связанные с ним временные эффекты, равно как пробочные эффекты в конденсированных материалах (и даже в гранулированных материалах), связаны с формированием и разрушением структуры. Вихри при куэтовском течении (аналогичные, но не эквивалентные ячейкам Тэйлора-Куэтта) являются следствием упругой неустойчивости. Эффект образования “полосатых” текстур обусловлен разделением материала под воздействием сдвига на различные структурные формы со своими свойствами, и доминирующая причина этого эффекта – также упругость сложных сред.

Таким образом, мы приходим к заключению о доминирующей роли упругости при течении самых разнообразных реологически сложных сред. Отсюда вытекает постановка настоящей работы, основной целью которой является построение модели поведения таких сред, которая позволила бы качественно и количественно рассмотреть роль упругости полимерных жидкостей в их самоорганизации при сдвиговом деформировании.

**В Главе 2 «Дискретная модель самоорганизации вязкоупругих жидкостей при высоких скоростях сдвига. Теория»**

предлагается расчетная модель, позволяющая описать поведение вязкоупругих сред при высоких скоростях деформации, и проводится ее количественный анализ.

Исходные качественные соображения, лежащие в основе предлагаемой модели, сводятся к следующему:

- При высоких скоростях доминирующей частью полной деформации являются обратимая (упругая) составляющая полной деформации, так что течением можно пренебречь и рассматривать поведение среды как эластичного материала.

- Предполагается возможным отказаться от континуального рассмотрения поведения вязкоупругой среды и заменить ее на дискретную модель, поскольку при высоких скоростях сдвига имеет место переход от гомогенного течения к гетерогенным деформациям; в результате чего, становится возможной самоорганизация, сопровождаемая формированием периодических структур через неустойчивости различного вида и дезинтеграцию среды на отдельные элементы. Эту модель можно трактовать, с одной стороны, как чисто расчетную, не привязанную к конкретной молекулярной структуре материала, а, с другой стороны, существует довольно много экспериментальных данных, говорящих о том, что действительно структура полимера при высоких скоростях деформации становится в известной степени дискретной. К такому же выводу пришли на основании анализа результатов оригинального модельного эксперимента, описанного в Главе 3.

Эти соображения воплощены в расчетную модель поведения вязкоупругой среды при высоких скоростях деформирования, показанную на рис. 1.

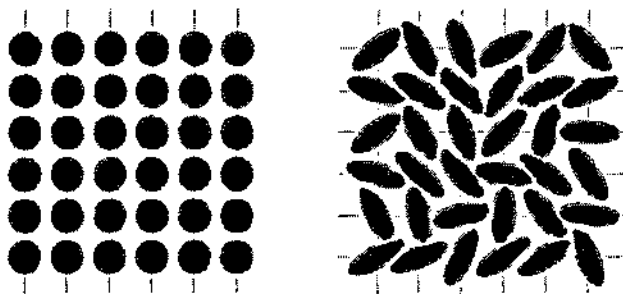


Рис. 1 Дискретная модель высокоэластической среды в “начальном” – в момент перехода от жидкоподобного к каучуко-подобному поведению (слева) и деформированном (справа) состояниях

Согласно предлагаемой модели, поведение среды при высоких скоростях деформации следует рассматривать как последовательность комбинаций дискретных упругих элементов, которые механически взаимодействуют друг с другом. В гипотетическом, неискаженном ("начальном") состоянии первичные элементы – это сферические частицы, но они приобретают эллипсоидальную форму под действием внешних сил и взаимных столкновений. Таким образом, полагаем, что следует говорить о "гранулированной" структуре среды при высокой скорости деформации. Полагаем, что этот подход позволит продвинуться в область сильной нелинейности реологического поведения сложных жидкостей, где стандартные идеи континуальной механики не объясняют и не описывают поведение этих сред.

Под "зерном" понимается структурное формирование достаточно большое, чтобы можно было пренебречь броуновским движением.

Полагаем, что *моделирование поведения* таких систем может исходить из концепции, рассматривающей их как дискретные системы, состоящие из ротаторов, находящихся в узлах решетки, с двумя способами взаимодействия. Первый – деформации ротаторов с их трансформацией от сферической к эллипсоидальной форме и ориентацией во внешнем механическом поле. Второй – контактное упругое взаимодействие ротаторов.

Компьютерные вычисления продемонстрировали, что предлагаемая дискретная модель поведения среды правильно описывает наблюдаемые структурные эффекты, связанные с переходом от хаоса к порядку. Развитая концепция может играть центральную роль при интерпретации сильных нелинейных эффектов в реологии упругих жидкостей.

Содержание модели представляет собой теоретический анализ поведения системы механически взаимодействующих элементов (упругих "частиц") в полях сдвига различной конфигурации.

Левая часть рис. 1 – сферические "зерна", соответствует неискаженному ("начальному") дискретному состоянию системы, которое достигается при переходе от жидко-подобного к упруго-подобному поведению под влиянием деформаций. Самое важное предположение, заложенное в модель, – это концепция чпето упругой деформации структурных элементов выше критической скорости сдвига, когда течением, как таковым, можно пренебречь. Решетка здесь присутствует как

вспомогательный элемент (она нужна, в частности, для нумерации частиц, а ее основной параметр – фиксированный размер ячеек в последующих расчетах не фигурирует) и потому ее наличие не имеет принципиального значения.

При последующем возрастании напряжения сдвига “печальная” форма “зерен” изменяется, приобретая эллипсоидальный вид, изображенный на правой стороне иллюстрации 1. Такая схематичная картина отображает основные этапы этого процесса.

Для системы частиц, расположенных в узлах однородной решетки с фиксированным размером ячейки, уравнение движения структурных элементов задается функцией Гамильтона. Согласно формулировке модели, для определения функции Гамильтона нужно рассмотреть две ее составляющие.

Первая связана с расчетом энергии ориентационного взаимодействия системы упругих эллипсоидов. Центры массы частиц локализованы в узлах решетки, и частицы имеют только вращательные степени свободы. Форма эллипсоидов характеризуется эксцентриситетом  $\varepsilon$ , а их пространственное положение задается вектором  $S_n$ , совпадающим с направлением главной оси ( $|S_n| = \varepsilon$ ).

Для упрощения анализа будем далее предполагать, что упругие деформации описываются единственным значением – модулем упругости Гука  $E$ . Деформационное поведение частиц было смоделировано посредством компьютерных вычислений в вычислительной среде *Comsol Multiphysics* методом конечных разностей. Это позволило найти энергию стерического взаимодействия структурных элементов модели. Аналитическое приближение полученной зависимости плотности упругой энергии  $w_1$  от модуля упругости  $E$ , эксцентриситета и угла между главными направлениями эллипсоидов имеет вид:

$$w_1 = -\beta E \left( 1 + |S_n| |S_{n+1}| \right) \lg \frac{1 + S_n \cdot S_{n+1}}{1 + |S_n| |S_{n+1}|} \quad (1)$$

где  $S_n \cdot S_{n+1}$  – скалярное произведение векторов  $S_n$  и  $S_{n+1}$ .

Вторая составляющая функции Гамильтона отражает поворот частиц под воздействием внешнего поля сдвига. Вид этой функции также был установлен методом компьютерного моделирования: путем численного расчета локальных деформаций упругой частицы, помещенной в эквивалентную ей среду, где действует сдвиг.

Полученные результаты для плотности энергии деформации частиц, обусловленной поворотом эллипсоидальных частиц в поле сдвига, аппроксимированы уравнением:

$$w_2 = -\alpha \tau |g(1 + h \cdot S_n)|, \quad (2)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига,  $h$  – единичный вектор в направлении сдвига. Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  в уравнениях (1) и (2) – числовые коэффициенты, порядка 1.

При записи уравнения, описывающего ротационные движения частиц на решетке, ограничимся приближением, при котором потенциальная энергия частиц намного превышает кинетическую энергию вращения. Это означает, что мы рассматриваем упругие взаимодействия без обмена моментом импульса движения. Тогда функция Гамильтона может быть записана как сумма:

$$H = -\alpha \tau \sum_n^N |g(1 + S_n \cdot h)| - \beta E \sum_n^N (1 + |S_n| |S_{n+1}|) |g \frac{1 + S_n \cdot S_{n+1}}{1 + |S_n| |S_{n+1}|}| \quad (3)$$

Пусть  $S_n$  удовлетворяет классическому уравнению движения

$$\frac{\partial S_{i,j}}{\partial t} = \{S_{i,j}, H\}, \quad (4)$$

где  $\{S_{i,j}, H\}$  – скобки Пуассона, представляющие собой производную Ли по направлению, заданную в векторном пространстве  $R^3$ :

$$\{A, B\} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_n \frac{\partial A}{\partial S_n^\alpha} \frac{\partial B}{\partial S_n^\beta} S_n^\gamma, \quad (5)$$

здесь  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  – символ Леви-Чивиты.

При вычислении скобок Пуассона необходимо принять во внимание, что векторное произведение может быть записано посредством символа Леви-Чивиты

$$a \times b = \sum_{\alpha, \beta, \gamma=1}^3 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} e_\alpha e_\beta b_\gamma \quad (e_i - \text{единичные векторы}), \text{ а значение } 1 + |S_n| |S_{n+1}| \text{ не зависит от}$$

направления. Тогда эволюция частиц на решетке может быть записана в виде векторного уравнения:

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{i,j} = \frac{\alpha \tau}{1 + h_{i,j} \cdot S_{i,j}} h_{i,j} \times S_{i,j} + \frac{\beta E}{1 + S_{i,j} \cdot S_{i+1,j+1}} S_{i,j} \times S_{i+1,j+1} \quad (6)$$

Значение  $\alpha \tau$  в уравнении (6) характеризует эффективное напряжение поля сдвига, а  $\beta E$  представляет собой упругий потенциал стерически взаимодействующих частиц.

Отметим и другую особенность этого уравнения. Оно описывает поведение не самих частиц – ротаторов, обладающих моментом инерции (и, следовательно, кинетической энергией), а безмоментных квазичастиц – упругих возбуждений, связанных с отклонением формы частиц от начальной. Это, в частности, прямо указывает на то, что мы рассматриваем не структурную модель реологического тела, а модель его поведения.

По существу, предлагаемая механическая модель упруго взаимодействующих частиц эквивалентна решеточной модели спиновой системы в классическом приближении (с непрерывным изотропным спином частиц), предложенной Ишмори.

Уравнение вида (6) может быть представлено в форме дифференциального конечно-разностного кубического уравнения Шредингера

$$i \frac{\partial}{\partial t} q_{i,j} = \sum q_{i\pm 1, j\pm 1} - 4q_{i,j} + |q_{i,j}|^2 \sum q_{i\pm 1, j\pm 1}, \quad (7)$$

где  $\sum q_{i\pm 1, j\pm 1} - 4q_{i,j}$  – конечно-разностный аналог оператора Лапласа от переменной  $q$ , а сами переменные  $q$  и  $S$  связаны соотношениями:

$$1 + |q_{i,j}|^2 = \frac{2}{1 + S_{i,j} \cdot S_{i+1, j+1}} \quad (8)$$

$$i(q_{i,j} \bar{q}_{i-1, j-1} - \bar{q}_{i,j} q_{i-1, j-1}) = \frac{2S_{i,j} \cdot (S_{i+1, j+1} + S_{i-1, j-1})}{(1 + S_{i,j} \cdot S_{i+1, j+1})(1 + S_{i,j} \cdot S_{i-1, j-1})} \quad (9)$$

При этом пары  $(q_n, p_n)$  являются сопряженными каноническими переменными

системы частиц и выражаются через проекции вектора  $S_n$ :  $q_n = \arctan \frac{S_n^y}{S_n^x}$ ,  $p_n = S_n^z$ .

Нелинейное кубическое уравнение Шредингера  $i q_t + q_{xx} + |q|^2 q = 0$  – интегрируемое уравнение, и его частные решения описывают процесс распространения уединенных волн или их суперпозиции (многосолитонные решения).

Поскольку уравнение (3) описывает эволюцию системы частиц, важно установить в явном виде связь предыдущих состояний частиц на решетке с их последующими состояниями:

$$S_{i,j}^n = \hat{T} (S_{i,j}^{n-1}) \quad (10)$$

Уравнение (6) содержит два слагаемых, представляющих собой векторные произведения, описывающие вращения частиц во внешнем поле сдвига и в локальном поле соседних частиц. Описание вращений удобно представлять с помощью кватернионов и проводить дальнейшие вычисления, пользуясь алгеброй кватернионов.

Физически значимый диапазон углов между направлениями ориентации соседних клубков и ориентацией клубка по отношению к полю сдвига лежит в интервале от 0 до  $\pi/2$ . Следовательно, слагаемым уравнения (3), при условии малых возбуждений

$|S_{i,j}| \ll 1$ , соответствуют кватернионы вращения:

$$\lambda^* = \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) \\ -(\hat{h}_{i,j} \times S_{i+1,i}) \lambda \sin(\varphi/2) \\ -(\hat{h}_{i,j} \times S_{i+1,i}) \lambda \sin(\varphi/2) \\ -(\hat{h}_{i,j} \times S_{i+1,i}) \lambda \sin(\varphi/2) \end{pmatrix}, \quad \lambda^{\sim} = \begin{pmatrix} \cos(\psi/2) \\ -(S_{i,j} \times S_{i+1,i}) \lambda \sin(\psi/2) \\ -(S_{i,j} \times S_{i+1,i}) \lambda \sin(\psi/2) \\ -(S_{i,j} \times S_{i+1,i}) \lambda \sin(\psi/2) \end{pmatrix}.$$

Здесь  $\varphi$  – угол между направлением главной оси эллипсоида и направлением сдвига, а  $\psi$  – угол между направлениями главных осей соседних эллипсоидов.

Ограничение углов вращений и условие малых амплитуд возбуждений позволяют осуществить переход к изоморфному кватернионному представлению вращений  $r \in R^3 \rightarrow S \in R^4$ , где  $r$  и  $S$  – элементы трехмерного и четырехмерного векторных пространств. С учетом сделанных допущений уравнение (6) можно представить в следующем конечно – разностном виде:

$$S_{i,j}^n = \lambda^* \circ S_{i,j}^{n-1} \circ \tilde{\lambda}^* + \lambda^{\sim} \circ S_{i,j}^{n-1} \circ \tilde{\lambda}^{\sim}, \quad (11)$$

где знак  $\circ$  обозначает операцию умножения кватернионов, а  $\sim$  – комплексно-сопряженный кватернион.

Анализ показывает, что  $n$ -ое состояние частицы может быть получено из предыдущего  $(n-1)$ -го состояния последовательной комбинацией соответствующих трехмерных вращений. Такое локальное преобразование векторного пространства, заданное оператором временного сдвига  $\hat{T}$ , представляет собой нелинейное дискретное кубическое отображение области предшествующих состояний в область текущих состояний, в чем можно убедиться прямой подстановкой кватернионов вращений в уравнение (11).



Непрерывность и изотропность поворотов главных осей структурных элементов модели, можно обеспечить введением специального оператора, который описывает поворот частиц не на целый угол, а на (малую) долю угла между векторами. Тем самым, вводим дополнительный параметр – восприимчивость, характеризующий способность частиц к ориентации во внешнем или в локальном поле.

Кватернион вращения  $\lambda_k^*$ , обеспечивающий поворот вектора  $S$  на  $1/k$ -ую долю угла в направлении поля  $h$ , задается выражением, непосредственно вытекающем из решения степенного кватернионного уравнения  $\lambda^k = q$ :

$$\lambda_k^* (h_{i,j}, S_{i,j}) = |\lambda_0|^{1/k} \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2m) \\ -\text{norm}(h_{i,j} \times S_{i,j})_x \cdot \sin(\varphi/2m) \\ -\text{norm}(h_{i,j} \times S_{i,j})_y \cdot \sin(\varphi/2m) \\ -\text{norm}(h_{i,j} \times S_{i,j})_z \cdot \sin(\varphi/2m) \end{pmatrix},$$

где  $\text{norm}(x) = \frac{x}{|x|}$  – нормированный вектор,  $\lambda_0$  – скалярная часть кватерниона вращения на  $\angle(h, S)$ .

Тогда, с учетом введенной нами восприимчивости, первое слагаемое уравнения (11) запишем в виде  $\hat{R}_k(h, S_{i,j}^{n-1}) = \lambda_k^* (h, S_{i,j}^{n-1}) \circ S_{i,j}^{n-1} \circ \bar{\lambda}_k^* (h, S_{i,j}^{n-1})$ , где  $\hat{R}_k(h, S_{i,j}^{n-1})$  – оператор вращения анизодиаметричной частицы в поле сдвига.

Аналогично определим кватернион вращения частицы под действием локального поля:

$$\lambda_m^{**} (S_{i,j}, S_{i\pm 1, j\pm 1}) = |\lambda_0|^{1/k} \begin{pmatrix} \cos(\psi/2m) \\ -\text{norm}(S_{i,j} \times S_{i\pm 1, j\pm 1})_x \cdot \sin(\psi/2m) \\ -\text{norm}(S_{i,j} \times S_{i\pm 1, j\pm 1})_y \cdot \sin(\psi/2m) \\ -\text{norm}(S_{i,j} \times S_{i\pm 1, j\pm 1})_z \cdot \sin(\psi/2m) \end{pmatrix}$$

на угол, составляющий  $1/m$  долю полного угла вращения  $\psi = \angle(S_{i,j}, S_{i\pm 1, j\pm 1})$ .

Если принять во внимание возможность контактов произвольно выбранной частицы не только с четырьмя соседними, лежащими в том же слое ( $l$ ), но и с соседними

частицами в верхнем  $(l + 1)$  и нижнем слоях  $(l - 1)$  многослойной решетки, то уравнение эволюции системы структурных элементов в фазовом пространстве векторов  $S_{i,j}^n$  в общем случае запишется как

$$S_{i,j}^n = \alpha \tau \hat{R}_k (h, S_{i,j}^{n-1}) + \beta E \sum_{i,j}^{i \pm 1, j \pm 1} \hat{Q}_m (S_{i,j}^{n-1}, S_{i \pm 1, j \pm 1}^{n-1}) \quad (12)$$

Поскольку исследуемая система консервативна, то фазовый объем в процессе эволюции остается постоянным и фазовые траектории должны лежать внутри ограниченного фазового пространства. В качестве меры фазового объема естественно взять  $1/N \sum_{i,j}^N |S_{i,j}^{n-1}|$ , где  $N$  – число частиц. Тогда уравнение (12) с учетом нормировки принимает вид:

$$S_{i,j}^n = \frac{N}{\sum_{i,j}^N |S_{i,j}^{n-1}|} \left[ \alpha \tau \hat{R}_k (h, S_{i,j}^{n-1}) + \beta E \sum_{i,j}^{i \pm 1, j \pm 1} \hat{Q}_m (S_{i,j}^{n-1}, S_{i \pm 1, j \pm 1}^{n-1}) \right] \quad (13)$$

Уравнение (12) и его развернутая форма (13), по своей сути, моделируют поведение упругой полимерной жидкости, находящейся в высокоэластическом состоянии. При этом изложенная числовая модель полностью соответствует концепции дискретной природы поведения реологически сложных систем при высоких скоростях сдвига.

Таким образом, модель описывается двумя основными параметрами: вектором поля сдвига  $h$  и величиной локального поля  $E$ , а также двумя вспомогательными: восприимчивостью частиц к воздействию внешнего  $h/k$  и локального  $l/m$  полей. Тем самым, модель содержит минимальное число параметров.

Предлагаемая модель была использована для анализа различных случаев возникновения самоорганизации частиц в сдвиговых полях различной конфигурации. Наибольший интерес представляет моделирование самосогласованного поведения частиц в полях сдвига, имеющих симметрию полярного и аксиального вектора.

Для численных расчетов использовали одно- и трехслойные решеточные модели. На начальном этапе в узлах решетки задавали состояния частиц, характеризуемые нормально распределенными случайными значениями  $\{S_{i,j}\}$  и равновероятной пространственной ориентацией главных осей частиц-эллипсоидов. Расчеты, программно реализованные в вычислительных средах *MathCad* и *MATLAB*, выполняли итерационным методом, ограничившись расчетами динамики системы частиц на малых

одно- и трехслойных решетках  $N \times N \times (1)3 \leq 100 \times 100 \times (1)3$ . Для расчетов использовали компьютер с двухъядерным процессором *Core 2 Duo* с тактовой частотой 3 ГГц, оперативной памятью 8 Гб и 64-разрядной версией операционной системы *Windows*.

Поля деформации частиц рассчитывали в виде проекции вектора состояния частиц на направление ориентирующего поля. Поле углов ориентации и связанное с ним поле параметра порядка  $\Gamma_{i,j} = \frac{1}{2}(3\cos^2(\varphi_{i,j}) - 1)$  рассчитывали по углам между ориентацией главных осей частиц и направлением сдвигового поля. Для визуализации ориентации частиц в плоскости решетки рассчитывали векторное поле, образованное проекциями:  $(S_1, S_2)_{i,j}$ . Локальную работу вычисляли в виде скалярного произведения  $A_{i,j} = S_{i,j} \cdot \tau h$ .

Начальное хаотическое состояние системы частиц представляет собой поверхность с многочисленными самопересечениями, расположенную внутри шарового слоя со средним радиусом  $s$  и эффективной толщиной  $\sigma$  (рис. 2).

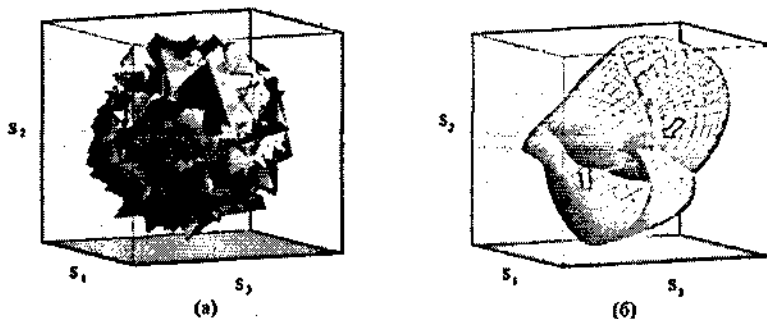


Рис. 2 Начальное фазовое пространство состояний системы частиц (а) и фазовое пространство состояний после 250 итераций при отсутствии поля сдвига. Стрелками показаны линии самопересечения аттрактора

Численный эксперимент показывает, что по мере выполнения итераций поверхность состояний преобразуется в гладкую поверхность сложной геометрии. Эта трансформация сопровождается выходом поверхности из шарового слоя в центральную область сферы с появлением слабо возбужденных состояний, вплоть до нулевых. По мере роста числа итераций процесс разворачивания поверхности замедляется, и она после нескольких сотен итераций достигает предельной конфигурации (рис. 2, справа) и представляет собой аттрактор.

Таким образом, в системе взаимосвязанных ротаторов идет процесс самоорганизации, состоящий в образовании областей кооперативного поведения частиц.

Наиболее упорядочены периферийные области фазового пространства, соответствующие большим возбуждениям частиц (частицам – эллипсоидам с большим эксцентриситетом). Менее упорядочены центральные области, соответствующие слабо возбужденным состояниям. Упорядочение этих областей идет в последнюю очередь или, возможно, даже приостанавливается. Расчеты показывают, что центральная область фазового пространства даже после 250 итераций не упорядочена и представляет собой зону хаотического движения.

Такое поведение частиц вполне понятно: в результате ориентационного взаимодействия хорошо упорядочиваются анизодиаметричные частицы, плохо – с формой, близкой к сферической.

Анализируемый аттрактор представляет собой псевдосферическую поверхность с самопересечениями. Линии самопересечения являются зонами бифуркационного разделения фазовых потоков. Переход “хаос – порядок” сопровождается образованием упорядоченных и в определенной степени независимых, пространственно локализованных областей с преобладающим параллельным или близким к нему способом ориентации анизодиаметричных частиц относительно друг друга. Таким образом, в дискретной модели заложен механизм возникновения неустойчивости системы частиц – бифуркации, которые возникают на стадии перехода от “хаоса” к “порядку”. Подчеркнем, что в данном случае речь идет о бифуркационной природе чисто упругой неустойчивости. Этот вывод является одним из основных следствий концепции о дискретной природе проявления высокоэластичности сложных реологических сред при высоких скоростях деформации.

Другой особенностью перехода “хаос – порядок” является локализация мод движения в конфигурационном и реальном пространстве.

Вблизи состояния равновесия (т.е. при возникновении аттрактора) вы жежение для энергии системы частиц в поле сдвига (3) допускает разложение в ряд по четным степеням параметра порядка – углу ориентации частиц.

$$H \xrightarrow{\text{averaging}} \sum_n^N \left[ -\alpha \tau \ln(1 + h_n s_n) + \frac{1}{2} \frac{\alpha \tau h_n s_n}{1 + h_n s_n} \varphi_n^2 + \frac{1}{24} \frac{\alpha \tau h_n s_n (2h_n s_n - 1)}{(1 + h_n s_n)^2} \varphi_n^4 + O(\varphi_n^6) \right] + \sum_n^N \left[ \frac{1}{2} \frac{\beta E s_n s_{n+1}}{1 + s_n s_{n+1}} \psi_{n+1}^2 + \frac{1}{24} \frac{\beta E s_n s_{n+1} (2s_n s_{n+1} - 1)}{(1 + s_n s_{n+1})^2} \psi_{n+1}^4 + O(\psi_{n+1}^6) \right] \quad (14)$$

Вид этого разложения соответствует разложению свободной энергии в теории фазовых переходов Ландау. Это означает, что переход “хаос – порядок”, возникающий в системе упругих анизодиаметричных частиц может быть не только смоделирован, согласно описанной выше итерационной процедуре, но и рассчитан теоретически, исходя из анализа коэффициентов разложения по параметру порядка. Кинетика таких переходов и соответствующие им пространственные решения описываются в рамках теории фазовых переходов Ландау. Иными словами, дискретная модель может быть изложена также и в рамках термодинамики фазовых переходов, предполагающих различные уровни и способы самоорганизации системы упругих частиц в так называемых «мягких средах».

Рассмотрим теперь роль поля сдвига, поскольку способность анизодиаметричных частиц к ориентации непосредственно зависит от величины этого поля. Так, например, пусть в ячейке “сфера – плоскость” реализовано вихревое аксиально-симметричное поле сдвига

$$h_{i,j} = \frac{\text{norm}(0, i - \frac{N}{2}, j + \frac{N}{2}, 0)}{\left(0, i - \frac{N}{2}, j + \frac{N}{2}, 0\right)^{0.5} + 0.1} \text{ с полюсом в центре решетки } \left(\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right) \text{ и}$$

параметрами модели  $\tau = 0.2$ ,  $k = 5$ . Для устранения расходимости в полюсе введено слагаемое 0.1. Начальное состояние частиц хаотично и распределено по закону нормального распределения по величине отклонений эксцентриситетов эллипсоидов и их ориентации в пространстве. Первая же итерация нарушает ориентационный хаос частиц, изменяя хаотическое распределение ориентации частиц в плоскости решетки. После шестидесятой итерации частицы полностью упорядочены (рис. 4а) и расположены вдоль концентрических силовых линий поля сдвига. Никаких аномалий в ориентационном и деформационном поведении системы невзаимодействующих частиц не наблюдается.

Компьютерное моделирование ситуации, когда накладывается радиальная составляющая силового поля, показывает, что частицы ориентируются вдоль спиральных силовых линий поля сдвига и предельное состояние достигается также после нескольких десятков итераций (рис. 4б). Отличие от предыдущего случая состоит в том, что при наложении радиальной составляющей силового поля нарушается симметрия деформационного состояния, о чем свидетельствует асимметричное поле деформации – часть частиц на решетке сжата (светлые области), другая – растянута (темные области). Другими словами, в сильных сдвиговых полях с радиальной

компонентой при напряжениях, превышающих когезионный или адгезионный пределы прочности, создаются предпосылки для кавитации или “срыва” вблизи полюса измерительной ячейки типа “сфера – плоскость”.

Важно подчеркнуть, что полученное решение для дискретной модели согласуется с решениями этой задачи в рамках теории упругости.

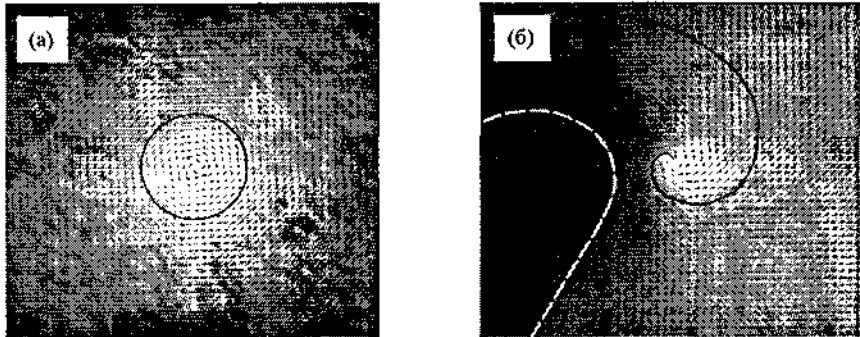


Рис. 4 Предельная ориентация частиц в плоскости решетки  $(S_1, S_2)_{i,j}$  на фоне карты уровней работы деформирования  $A_{i,j} = S_{i,j} \cdot h$  в круговом аксиальном поле сдвига (а) и при добавлении к этому полю радиальной компоненты (б); темная область карты напряжений соответствует растягивающим напряжениям, светлая – сжимающим, граница областей выделена пунктиром

Таким образом, результаты моделирования поведения системы взаимодействующих друг с другом упругих частиц в аксиально-симметричном поле сдвига показали соответствие дискретных решений уравнения (13) континуальному описанию поведения упругой среды в сопоставимых условиях. Как и предполагалось, полученные решения устойчивы.

Наибольший интерес представляет анализ поведения упругих ротаторов в аксиально-симметричном поле сдвига в условиях сильного ориентационного взаимодействия  $E \gg \tau$ .

Численный эксперимент, выполненный для однослойной модели с параметрами:

$$h_{i,j} = \frac{\text{norm}(0, i - \frac{N}{2}, j + \frac{N}{2}, 0)}{\left\{ (0, i - \frac{N}{2}, j + \frac{N}{2}, 0) \right\}^{0.3} + 0.1}, \quad \tau = 0.01, \quad k = 2, \quad E = 0.25, \quad m = 10,$$

со стандартными начальными и граничными условиями показал, что суперпозиция поля сдвига и локального поля частиц порождает в этом случае спиральные структуры.

Для представления и последующего анализа образующейся структуры целесообразно рассмотреть пространственное распределение плотности упругой энергии деформации, обусловленной работой внешних сил  $A_{i,j} = S_{i,j} \cdot t h$ . Зарождение и эволюция такой структуры показана на рис. 5.

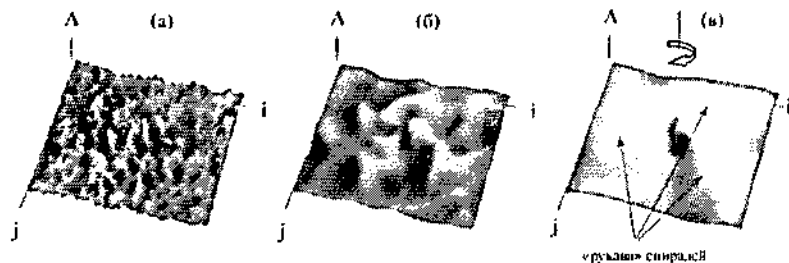


Рис. 5 Поверхности работы деформирования в аксиальном поле сдвига, соответствующие 1-й (а), 20-й (б) и 150-й (в) итерациям; параметры однослойной модели:  $\tau = 0.01$ ,  $k = 2$ ,  $E = 0.25$ ,  $m = 10$ ; размер решетки  $50 \times 50$

Как видно, вблизи центра вращения генерируются разбегаящиеся к периферии спиральные волны напряжений сжатия и растяжения. При заданных параметрах модели образуется триплет спиралей чередующихся областей растяжения – сжатия. Центр спиральной структуры имеет особенность в виде двух экстремумов, соответствующих максимумам работы сжатия и растяжения в зоне максимальных сдвиговых напряжений (рис. 5 б, в).

Процесс самоорганизации частиц происходит в криволинейном поле сдвига. Результирующее силовое поле в этих условиях, учитывая бифуркационную неустойчивость системы взаимодействующих упругих частиц, становится неустойчивым и возникает упругая ротационная неустойчивость.

На картах полей параметра порядка, где приведена одна из ее проекций (рис. 6а, в, д), хорошо виден процесс упорядочения частиц. Он состоит в постепенном увеличении размеров областей самосогласованного движения частиц-ротаторов с последующим их слиянием в более крупные образования. В то же время полного слияния не происходит (как это имеет место при отсутствии взаимодействия). Области

кооперативного поведения разделены друг от друга зонами с неупорядоченным состоянием частиц-эллипсоидов. В результате такой сепарации частиц (по их состояниям в конфигурационном пространстве) возникает крупномасштабная циркуляция поля ориентаций частиц (рис. 6б, з, е), сопровождаемая формированием обособленных друг от друга и в определенной степени независимых спиральных рукавов структуры.

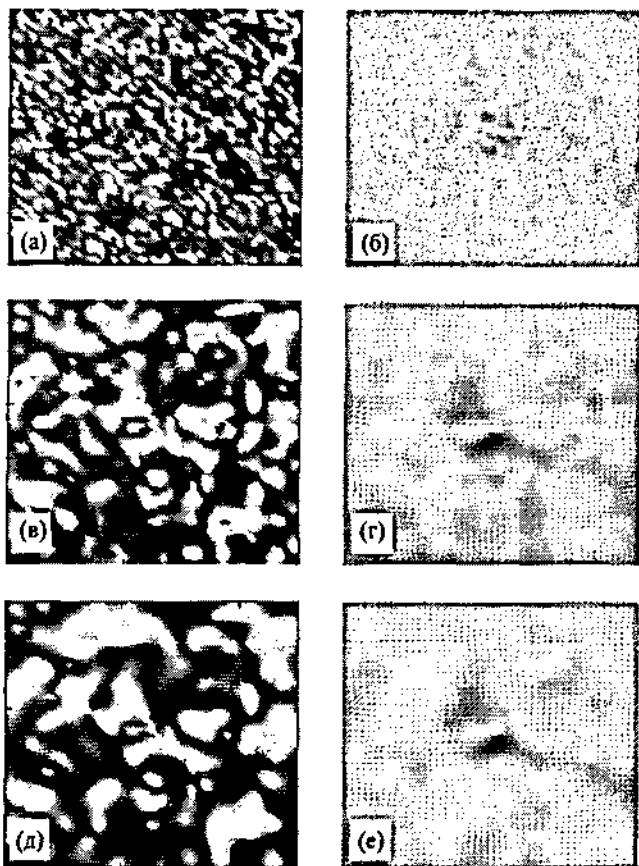


Рис. 6 Карты уровней параметра порядка  $(\Gamma_3)_j$  в направлении, ортогональном решетке (а, в, д) и ориентации частиц в плоскости решетки  $(S_1, S_2)_j$  на фоне карт уровней работы деформирования (б, з, е), соответствующие 1-й (а, б), 10-й (в, з) и 20-й (д, е) итерациям, размер решетки  $50 \times 50$



Особо отметим, что наблюдаемая самоорганизация в системе упругих частиц-ротаторов происходит в условиях, когда потенциал парного взаимодействия много больше плотности энергии сдвига ( $E/\tau = 25$ ). При этом в центре ячейки “сфера-плоскость” происходит образование полосатых текстур в виде спиралей. Спирали, возникшие в центре на начальной фазе их формирования, распространяются к периферии ячейки.

В диссертации с использованием изложенной выше модели также рассмотрена неустойчивость течения в коллинеарных полях сдвига, имеющих симметрию полярного вектора, моделирующих фрагменты течений Пуазейля, Куэтта, Тэйлора-Куэтта.

Таким образом, предлагаемая теория предлагает новую концепцию реологического поведения комплексных сред, основанную на представлениях об образовании дискретной структуры среды при высоких скоростях деформирования – модель упругих “зерен”.

При повышении скорости деформирования необходимо изменить способ описания поведения среды: от рептации макромолекул в трубке – к коллективным модам движения “зерен”, который трактуется как переход к пеньютоновскому поведению.

Установлен вид функции Гамильтона, описывающий поведение “зерен” в механическом поле сдвига и на этой основе выведены уравнения, описывающие эволюцию и динамику системы упругих частиц в виде параболического и гиперболических вариантов дискретного нелинейного кубического уравнения Шредингера. Для численных расчетов поведения системы упругих “зерен” предложен кватернионный дискретный вариант уравнения Шредингера, позволяющий выполнять компьютерное моделирование с высокой производительностью.

Результаты компьютерного моделирования параболического нелинейного уравнения Шредингера позволили установить, что в системе взаимодействующих аннизотропных упругих “зерен”, стремящихся к взаимной параллельной ориентации, при высоких скоростях деформации происходит переход “хаос – порядок”, характерный для изинговских моделей, а в основе упругой неустойчивости системы упругих частиц лежит механизм бифуркаций. Внешнее механическое поле сдвига синхронизирует поведение частиц и приводит к возникновению автоволновых решений

в виде регулярных макроскопических структур – “трубок” в виде спиральных или фибриллярных сверхрешеток.

При больших скоростях сдвига волны деформации в гранулированной упругой среде описываются многосолитонными решениями гиперболического нелинейного уравнения синус-Гордон. Дефекты поверхности и крупномасштабные искажения профиля образцов, возникающие при высокоскоростной экструзии, представляют собой коллективные моды движений упругой гранулированной среды. На рис. 7 приведены примеры сопоставления решений уравнения синус-Гордон с некоторыми типами искажений расплавов полимеров при высокоскоростной экструзии.

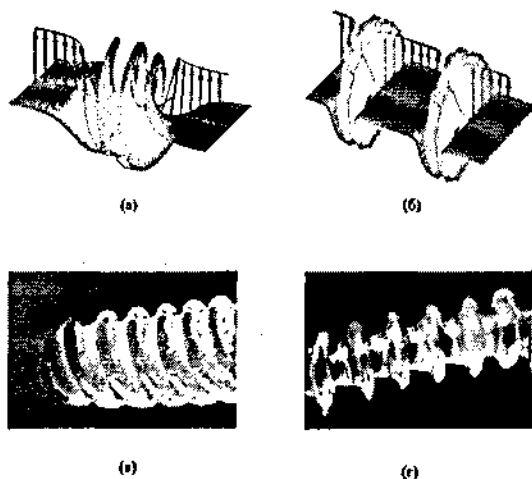


Рис. 7 Решения уравнения синус-Гордон в виде рото-кинка (а) и серии повторяющихся рото-бризеров большой амплитуды (б) в сопоставлении с крупномасштабными искажениями образцов при капиллярной экструзии (в, г)

Дискретная модель объясняет также дезинтеграционные процессы в комплексных жидкостях при очень больших скоростях деформации (при достижении предела когезионной или адгезионной прочности среды) и связывает их со структурообразованием и динамикой гранулированной упругой среды.

**В главе 3 «Самоорганизация и уругая неустойчивость при течении гомополимеров и полимерных композитов. Эксперимент»**

описана новая экспериментальная техника, созданная в процессе выполнения настоящей работы для выполнения поставленных задач, и результаты экспериментов, в которых продемонстрированы различные случаи самоорганизации в вязкоупругих жидкостях при высоких скоростях деформации.

Для измерения свойств вязкоупругих полимерных систем в широком температурно-частотном диапазоне, охватывающим все области их релаксационных состояний был разработан *многофункциональный механический Фурье-спектрометр*.

Методы, основанные на разложении сложных колебаний на спектральные составляющие с помощью разложения сигнала в ряды Фурье, не так давно начали активно использоваться в различных аналитических приборах с целью расширения их возможностей и ускорения получения результатов измерений на ряде гармоник.

Для измерений вязкоупругих свойства полимеров, как общее правило, исследователи стремились осуществлять строго гармоническое (т.е. синусоидальное) нагружение, поскольку при этом сравнительно просто можно извлечь информацию относительно отклика материала – силового (или деформационного) и сдвига фаз колебаний. Однако, при использовании негармонического сигнала в нем «содержится» большое число гармонических составляющих, так что отклик материала на внешнее воздействие связан с реакцией на различных частотах. Такой подход имеет ряд несомненных преимуществ, поскольку позволяет одновременно исследовать несколько релаксационных мод колебаний материала. Это особенно важно и целесообразно, когда исследуемый материал меняет свои свойства в процессе эксперимента, например, вследствие полимеризации, структурирования, переходов или деструкции, изменения температуры, состава и т.д. Реализация этого подхода стала возможной с появлением достаточно мощной вычислительной техники, позволяющей анализировать сигналы различной формы в широком частотном диапазоне и надежных интерфейсов для передачи аналоговых сигналов между приборами и вычислительными устройствами.

Здесь следует отметить, что важно было также найти наиболее подходящую геометрическую схему для Фурье-реометра. Было принято во внимание, что традиционные схемы реометров (в частности, ротационных) сложны для возбуждения

жидких сред в широком диапазоне частот, и внимание было сосредоточено на схемах сжатия среды между плоскопараллельными поверхностями. Геометрия измерительных ячеек такого типа оказалась наиболее подходящей для нового типа приборов, прежде всего, из-за простоты реализации широкополосного воздействия на среду (например, в виде "белого" шума) и способа регистрации соответствующего отклика.

В разработанном приборе при измерении вязкоупругих свойств жидких сред (растворов и расплавов полимеров) прибор работает как механический Фурье-реометр, в котором реализовано квазипериодическое деформирование среды между двумя плоскопараллельными плоскостями. При исследовании материалов в нетекучем состоянии (высокоэластическом, стеклообразном, кристаллическом) применяется метод прогиба тонких плесок. Он реализован в двух вариантах. Для образцов прямоугольной формы (пластинок) реализован метод трехточечного изгиба со свободно закрепленными концами, а для пленок круглой формы – метод прогиба фиксированной мембраны (по ее периферии).

На рис. 8 приведены схемы деформирования материалов в жидком (а) и твердом состояниях (б, в).

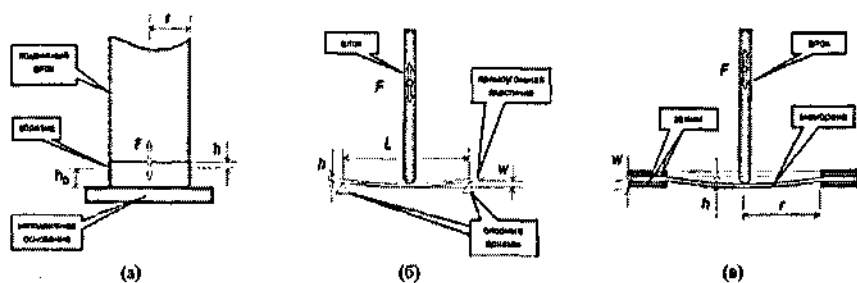


Рис. 8 Схемы деформирования образцов методами плоскопараллельного сжатия (а), прогиба пластинки (б) и мембраны (в)

Комбинация в одном приборе различных методов измерения позволяет решить одну из главных проблем механических методов испытаний полимерных материалов – расширение диапазона измерения вязкоупругих свойств от текучего до твердого

состояния. Такой прибор способен осуществлять измерения комплексного модуля упругости в широком диапазоне частот, превышающем десять десятичных порядков. Кроме того, прибор позволяет измерять комплексные модули упругости как на сдвиг, так и на растяжение. Для полимерных материалов области собственно реологических и «твердотельных» испытаний могут перекрываться.

Для расчета Фурье-компонент силы и перемещения применяется техника быстрого преобразования Фурье, что позволяет проводить измерения в режиме реального времени. В приборе в качестве сигнала воздействия на среду кроме «белого» шума предусмотрена также генерация спектрально обогащенных периодических сигналов различной формы. Диапазон генерируемых прибором усилий составляет от 10 мкН до 1 Н (при минимально возможном шаге 0.03 мкН). Диапазон измеряемых перемещений – от 0.1 мкм до 2 мм. Важная особенность разработанного прибора состоит в том, что на нем возможно измерение вязкоупругих свойств малых количеств вещества – от 0.25 мг. Это позволяет проводить анализ вязкоупругих свойств веществ, получаемых в микро количествах, например, чистых проб веществ, получаемых хроматографическим способом. Толщина пленок материалов, тестируемых методами твердотельной спектроскопии, может составлять от 10 до 300 мкм, а размер пластинки 2×10 мм.

Прибор позволяет:

- проводить исследования релаксационного и фазового состояния полимерных систем;
- исследовать релаксационные свойства и долговечности адгезивов, чувствительных к давлению;
- исследовать реологические свойства новых продуктов, получаемых в минимальных количествах (в работе это было продемонстрировано на примере депримеров);
- проводить исследования механического поведения полимерных пленок при абсорбции растворителя;
- исследовать пьезоэлектрических свойств электроактивных полимерных материалов (на примере полифосфазенов).

Для прямых структурных наблюдений феномена структурообразования при высокоскоростном деформировании был разработан *реоскоп с прозрачной ротационной измерительной ячейкой*, работающий по схеме «плоскость – плоскость» и «сфера – плоскость» (рис. 9).

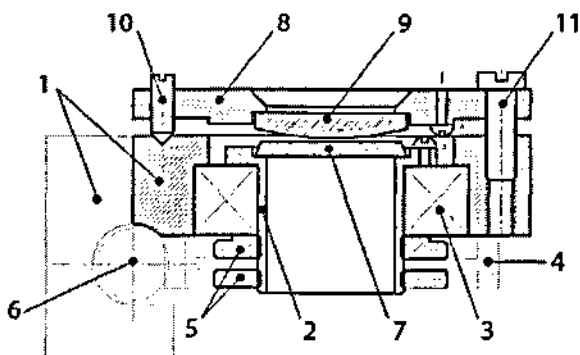


Рис. 9 Схема ротационного реоскопа с измерительной ячейкой "сфера – плоскость": 1 – основание; 2 – полый цилиндр; 3 – подшипник; 4 – шестерня; 5 – гайки; 6 – червяк; 7 – стеклянный диск; 8 – верхняя плита; 9 – лигза; 10 и 11 – юстировочные и крепежные винты

Вращение нижней плоскости рабочей ячейки осуществляется шаговым двигателем, ротор которого посредством гибкого вала соединен с валом редуктора 7 (рис. 8). Шаговый двигатель управляется контроллером, на который поступают управляющие импульсы с COM-порта компьютера. Эти сигналы, генерируемые специальной программой, позволяют управлять скоростью и направлением вращения, а также задать необходимое число микрошагов двигателя (необходимый полный угол поворота нижней плоскости прибора). Величина поворота плоскости, соответствующая одному шагу двигателя составляет  $1/32$  град. Скорость вращения нижней плоскости в данном приборе может регулироваться от 0 до 30 об/мин.

Реоскоп имеет небольшие габариты и может располагаться на рабочем столике оптического микроскопа. Это позволяет наблюдать морфологию течения сложных реологических жидкостей в обычном и поляризованном свете с необходимым оптическим увеличением в широком диапазоне скоростей сдвига. Кроме того, с помощью CCD-камеры, сопряженной с микроскопом, могут быть получены соответствующие электронные снимки или видео-файлы.

Важной особенностью разработанного реоскопа является то, что в нем реализован режим сканирования среды вдоль радиуса по скоростям и, соответственно, напряжениям сдвига. Иными словами, в ходе одного эксперимента (при фиксированной

угловой вращения нижней плоскости) в ячейке могут быть реализованы различные режимы течения на разных расстояниях от оси вращения. Прибор позволяет не только визуализировать структуры течений, но и непосредственно соотносить их с вискозиметрическими данными. Аналогов такой экспериментальной установки в мировой практике не имеется.

Приципиальным экспериментом для обоснования физических представлений, развиваемых в настоящей работе, являются данные, представленные на рис. 10.

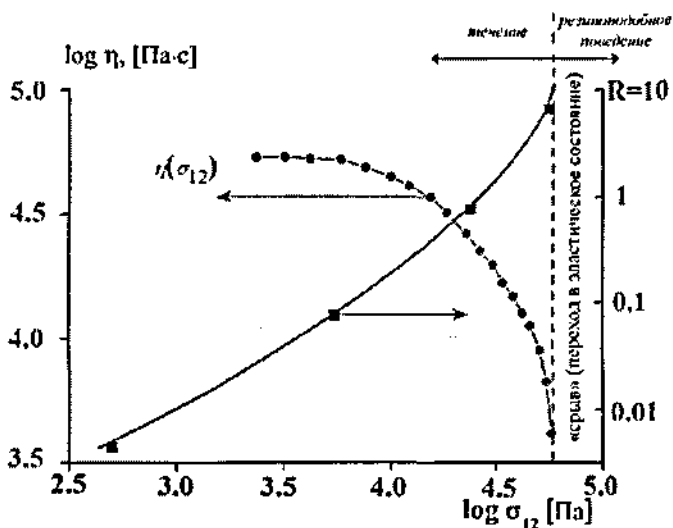


Рис. 10 Сопоставление кривой течения и отношения упругих деформаций к деформациям вязкого течения ( $R$ ) для высокомолекулярного полидиметилсилоксана

Как видно из данных, представленных на этом рисунке, при высоких скоростях (напряжениях) сдвига отношение обратимых к необратимым деформациям резко возрастает, т.е. поведения материала становится преимущественно высокоэластическим и это соответствует моменту «срыва» — переходу из текучего в вынужденное высокоэластическое состояние.

Далее важно понять, каким образом это происходит, поскольку, согласно общепринятой «модели трубки», при высоких скоростях происходит «распутывание» межмолекулярных зацеплений и распрямление макромолекул.

Для качественного ответа на этот вопрос был поставлен макроскопический эксперимент, в котором роль макромолекул играли длинные гибкие резиновые нити в масле. Нити перед началом опытов были тщательно перепутаны, так, чтобы образовалась пространственная структура, моделирующая сетку зацеплений. Затем были выполнены опыты, имитирующие процессы деформирования при низких и высоких скоростях деформации. Эти опыты состояли в вытягивании нитей из клубков при низких и высоких скоростях. Если при низкой скорости нити всегда «удавалось» вытащить из клубка, что служило аналогом необратимого течения, то при высоких скоростях нити запутывались и создавали локальные уплотнения, как это показано на рис. 11 для двух экспериментальных схем – резкого растяжения клубка (слева) и сдвиговых деформаций (справа).

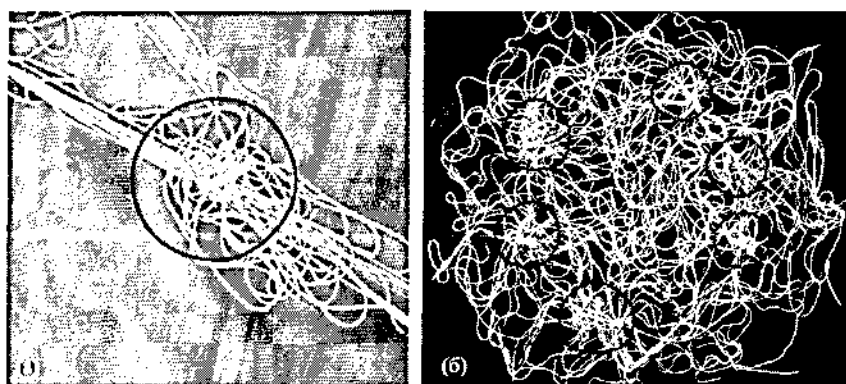


Рис. 11 Образование узлов при растяжении клубка эластичных нитей: слева при резком вытягивании нитей, справа – при инерционном сдвиге

Таким образом, модельный эксперимент с упругими нитями подтвердил образование новых топологических структур в сетке зацеплений, равно как и отсутствие «выпутывания» при высоких скоростях деформации, так что сохраняющаяся сетка зацеплений обеспечивает возможность проявления высокоэластичности (упругости) расплавов полимеров.

Именно упругость расплавов полимеров, как предсказывается теорией, служит физическим механизмом представленных ниже экспериментальных данных,



свидетельствующих о самоорганизации при высокоскоростном деформировании расплавов полимеров.

На рис. 12 представлены последовательные кадры фильма, демонстрирующего переход от хаотической (на первом кадре) к регулярной структуре, фиксируемой по движению маркеров (стеклосфер ПММА диаметром 80 мкм). Как видно, этот процесс действительно имеет место, когда упругие деформации полимерной матрицы становятся доминирующими. Мальтийский крест, на фоне которого виден процесс упорядочения частиц, свидетельствует о хорошо выраженном фотоупругом эффекте в ПИБ, инициированном сдвигом.

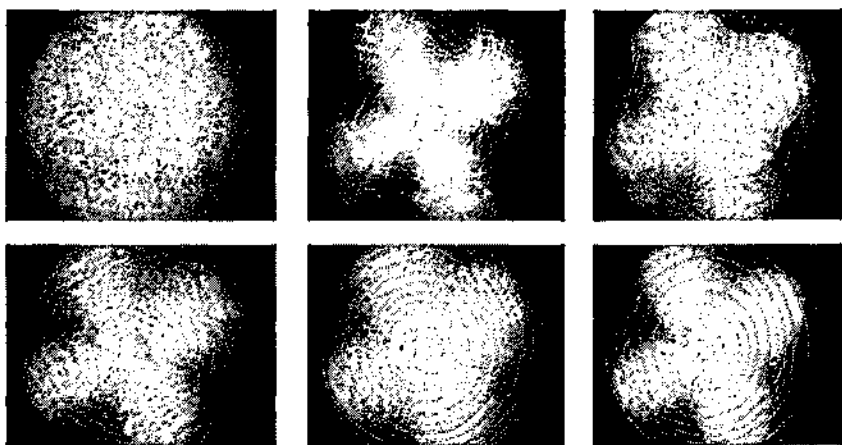


Рис. 12 Кадры фильма, демонстрирующие эволюцию упорядочения частиц ПММА в ПИБ, инициированную деформацией сдвига в ячейке сфера – плоскость; в полимерной матрице в поляризованном свете виден мальтийский крест, последовательность изображений слева направо и сверху вниз соответствуют времени 0, 2, 4, 8, 16 и 32 с

Аналогичные по смыслу данные представлены на рис. 13, где показано, каким образом происходит процесс образования кольцевой структуры при сдвиговом деформировании расплава полимера. В данном случае в качестве маркеров течения были использованы частицы Na-монтмориллонита (диаметр частиц 7 мкм).

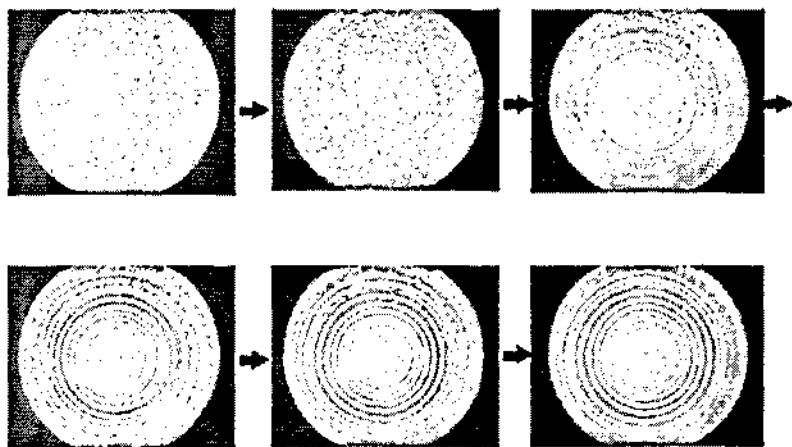


Рис. 13 Последовательные стадии формирования частицами регулярной морфологии для системы раствор ПИБ + 7% Na-монтморилюзит. Фотографии получены с интервалом 10 мин. Радиус поля зрения 3 мм

В микроскоп хорошо видно ротационное и трансляционное движение плоских частиц глины, сопровождаемое их упорядочением в кольцевую структуру. Процесс начинается вблизи точки касания сферы с плоскостью и упорядочение наиболее ярко выражено в средней части зазора, в то время как на периферии потока наблюдается лишь тенденция к формированию колец. При этом кольцевая структура при течении среды также не стационарна – кольца “разбегаются” от центра вращения к периферии ячейки. По-видимому, это объясняется определяющей ролью скорости и напряжения сдвига при переходе хаотически распределенных частиц в упорядоченную морфологию. Эти параметры максимальны в непосредственной близости от центра вращения (полагая, что зазор не превышает 1 мкм, тогда скорость сдвига на расстоянии 0,35 мм достигает  $8 \text{ с}^{-1}$ ) и снижаются вдоль радиуса из-за неллинейного увеличения ширины зазора между сферой и плоскостью “Разбегание” колец можно понять, если учесть, что в сечениях, ортогональных сдвигу, в зазоре между сферой и плоскостью существует циркуляция линий тока, обусловленная действием сил инерции, действующих на среду. Эта циркуляция вызывает медленную миграцию частиц в радиальном направлении.

Отметим, что в условиях ротационных течений частицы могут формировать не только разрозненные цепочки частиц (strings), но и полностью замкнутые окружности.

Кольцевая структура в целом может сохраняться длительное время после прекращения деформирования среды. Любопытна и другая деталь: в эксперименте можно наблюдать процесс удвоения колец, при котором кольцо может разделяться на две части, которые затем ведут себя независимо друг от друга.

Можно было бы полагать, что образование регулярной структуры потока наполненных полимерных систем вызвано взаимодействием частиц с матрицей и друг с другом. Однако эксперименты, выполненные с вязкоупругими полимерными расплавами, обнаруживают те же самые закономерности структурирования, что и для наполненных систем. На рис. 14 приведена фотография поверхности когезионного разрушения образца поликарбоната, образующуюся после разъема рабочего узла конус – плоскость после достижения режима “спурга”. Эта поверхность имеет характерную спиральную текстуру и на ней также зафиксировано раздвоение гребня спирали (отмечено стрелкой).



Рис. 14 Внешний вид поверхности поликарбоната, полученного на режиме “спурга”. Пунктирная линия проведена по впадине на поверхности образца

Образование спиральной текстуры поверхности когезионного разрушения расплава при высокой скорости сдвига можно непосредственно наблюдать в прозрачной

измерительной ячейке. На рис. 15 приведена микрофотография расплава низкомолекулярного ПИБ в проходящем свете.

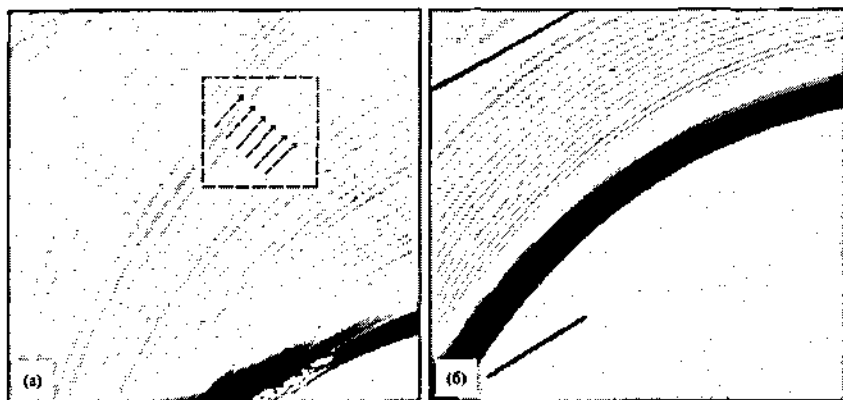


Рис. 15 Последовательные стадии (а и б) формирования кольцевой текстуры поверхности когезионного разрушения расплава ПИБ, расстояние между штрихами – 1 мм

На ней четко видна граница (темная полоса в форме окружности), разделяющая зону течения (в виде круга в нижней правой части фотографий) и поверхность, образующуюся в результате разрыва сплошности среды. Узкая зона поверхности (менее миллиметра), непосредственно примыкающая к зоне течения, имеет регулярную спиральную текстуру. Направление спиралей таково, что они выходят из зоны течения. На начальной стадии формирования спиральной текстуры (рис. 15а) видно, что этот процесс идет через удвоение периода текстуры (зона выделена рамкой, стрелки указывают места раздвоения гребней спиралей). Со временем (рис. 15б) система спиральных гребней трансформируется в кольцообразную систему гребней.

Таким образом, экспериментальные наблюдения морфологии течения в предрывном режиме, текстур поверхностей когезионного и адгезионного разрушения расплавов гомополимеров, удвоение периода структур (бифуркационный механизм перехода “хаос – порядок”), характер упорядочения частиц дисперсных наполнителей в полимерной матрице хорошо согласуются с теоретическими представлениями о структурировании течений упругих жидкостей при высоких скоростях деформации – с

результатами компьютерного моделирования деформационного поведения гранулированной упругой среды, описываемой уравнением (13).

Согласно модели, расплав полимера при высоких скоростях деформации становится пространственно-неоднородным по упругим деформациям и напряжениям. Спиральные и кольцевые структуры, образующиеся при «срыве», образуют систему упругих «трубок», заполняющей весь объем расплава. Эта ситуация, применительно к ячейке «копус – плоскость», схематично показана на рис. 16 и она качественно полностью соответствует модельным расчетам.

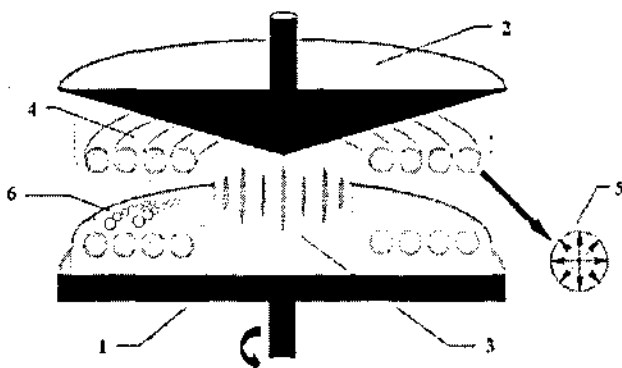


Рис. 16 Схематическое представление текстурирования расплава в сильных течениях сдвига. 1 – плоскость, 2 – конус, 3 – зона «течения», 4 – зона текстурирования, 5 – распределение нормальных напряжений в единичной «трубке», 6 – частицы наполнителя

Полученные результаты имеют, кроме рассмотренного выше физического значения, непосредственные технологические приложения. Они сводятся к двум эффектам:

- падению вязкости при определенной степени наполнения, что весьма необычно, если опираться на обычные представления о вязкости суспензий;
- дезагломерации частиц при высокоскоростном деформировании в режиме «срыва»; последнее особенно ярко проявляется при течении расплавов, наполненных наночастицами, для которых проблема дезагломерации стоит особенно остро.

Возможности такого режима деформирования в условиях «срыва» иллюстрирует рис. 17.

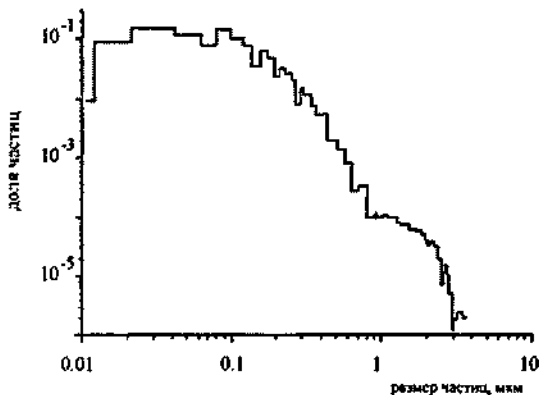


Рис. 17 Распределение частиц детонационных наноалмазов в матрице сополимера стирола и акрилонитрила; композиция содержит 1 масс. % частиц наполнителя

Из графика следует, что более 90% наночастиц имеют размер менее 100 нм, а доля частиц микронного размера ничтожна, менее 0.01%!

Большое практическое значение имеет получение полимерных нанокомпозитов со слонстыми частицами. При создании таких композитов желательно достичь интеркаляции макромолекул в межслоевые пространства, которые в пределе могут привести к их эксфолиации. Этот процесс также можно осуществить путем интенсивного сдвигового деформирования полимерного расплава в режиме упругой неустойчивости. Эта возможность подтверждена экспериментально на ряде полимерных матриц, наполненных исходным и модифицированным ПАВ Na-монтмориллонитом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Рассмотрены особенности поведения вязкоупругих сред (прежде всего растворов и расплавов полимеров) при больших скоростях сдвиговых деформаций. Критерием уровня скорости деформации является число Вайссенберга ( $Wi$ ), имеющее смысл отношения упругой и вязкой составляющих деформации. При  $Wi \gg 1$  имеет место резкое преобладание упругой составляющей полной деформации, несмотря на то, что при этом эффективная вязкость, в силу неньютоновского характера течения полидисперсных полимеров, снижается на несколько десятичных порядков.

Этот базовый экспериментальный факт позволяет рассматривать поведение расплавов и растворов полимеров как аналог поведения высокоэластических сред, пренебрегая их необратимыми деформациями (течением).

При этом определяющую роль играет неустойчивость процесса деформирования, приводящая к «эластической турбулентности», а это, в свою очередь вырождается в формирование самоорганизованных структур. Таким образом, именно упругость полимерных жидкостей оказывается движущей силой процесса самоупорядочения при деформировании.

Высказанные выше принципиальные положения относительно физики процесса высокоскоростного деформирования вязкоупругих сред составили существо выполненной работы, в которой:

1. Построена новая физическая модель поведения вязкоупругих сред при высоких скоростях деформации. Эта модель представляет собой набор упругих ротаторов, расположенных на решетке. Под влиянием сдвиговых напряжений изначально сферические ротаторы могут деформироваться, преобразуясь в эллипсоиды, вращаться и упруго взаимодействовать друг с другом.

2. Получены уравнения движения системы упругих частиц в механическом полях в виде параболического и гиперболического вариантов нелинейного уравнения Шредингера. Определяющими параметрами уравнений являются два основных параметра – вектор локального поля сдвига и модуль упругости среды.

3. Предложен способ численного решения параболического нелинейного уравнения Шредингера путем сведения его к итерационному конечно-разностному кватернионному уравнению.

4. Проведен теоретический анализ дискретной модели поведения расплавов полимеров при высоких скоростях деформации. При этом показано, что в основе явления упругой неустойчивости лежит бифуркационный механизм, а сама система изначально неупорядоченных ротаторов может образовывать самосогласованные регулярные структуры при  $Wi > 1$ .

5. При очень больших скоростях деформации ( $\dot{\gamma} > 100 \text{ с}^{-1}$ ) необходимо учитывать кинетическую энергию ротаторов и в этом случае их поведение описывается гиперболическим нелинейным уравнением Шредингера. Многосолитонные решения

этого уравнения определяют вращательные и трансляционные упругие моды среды. В частности, они могут быть сопоставлены с определенными типами искажений профиля образцов при высокоскоростной экструзии.

6. Предложенная модель поведения подкреплена экспериментом, которым доказано, что в системе упругих элементов («макронитей» как модели упруго деформируемых и образующих сетку зацеплений макромолекул) при высоких скоростях деформации могут возникать скопления узлов, предотвращающих «выпутывание нитей» (течение). Эти результаты показывают границы применения «трубчатой» модели и обосновывают правомочность дискретной модели в области нелинейного поведения вязкоупругих макромолекулярных систем.

7. Путем непосредственной визуализации потока в условиях высокоскоростных ротационных деформаций ( $Wi > 1$ ) показано возникновение упругой неустойчивости, сопровождаемой бифуркациями и формированием регулярных структур в расплавах гомополимеров и в наполненных полимерных системах. Эти структуры вызывают упорядочение частиц наполнителя, концентрирующихся послойно в «слабых» местах полимерной матрицы.

8. Теоретическая модель предсказывает эффект снижения вязкости при введении в расплав полимера нанонаполнителей, объясняя это явление с позиций дискретного характера течения и структурообразования при высоких скоростях. Этот эффект обнаружен экспериментально.

9. Показано, что использование режима деформирования расплавов полимеров в условиях «срыва» позволяет достичь высокой степени дезагломерации наночастиц наполнителя и интеркаляции макромолекул в межслоевые пространства аломосиликатов, что имеет прямое практическое значение при разработке полимерных нанокомпозитов.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

**Журналы, рекомендованные ВАК:**

1. Куличихин В.Г., Антонов С.В., Макарова В.В., Семаков А.В., Singh P., Нанокомпозитные гидроколлоидные адгезивы для биомедицинского применения. // Российские нанотехнологии. -2006.- № 1-2. С. 170-182.



2. V. Dreval', G. Vasil'ev, E. Borisenkova, A. Semakov, V. Kulichikhin. Influence of Molecular Weight of SAN on Rheological and Mechanical Properties of ABS-plastics Appl. Rheol. 17:4. -2007. P. 44745-44755.
3. И.И. Константинов, В.В. Карбушев, А.В. Семаков, В.Г. Куличихин. Совмещение углеродных и полимерных частиц в инертной жидкости как перспективный подход к получению нанокомпозитов. // Журнал прикл. химии. - 2009. - Т. 82. - С. 489-493.
4. Куличихин В. Г., Семаков А. В., Карбушев В. В., Платз Н. А., Picken S. J. Переход "хаос – порядок" в критических режимах течения сдвига расплавов полимеров и нанокомпозитов. // Высокомолек. соед. -А, Б. -2009. Т.- 51.- № 11. С. 2044-2053.
5. Семаков А.В., Куличихин В.Г. Самоорганизация и упругая неустойчивость при течении полимеров. // Высокомолек. соед. -А, Б. -2009. -Т. 51.- № 11. С. 2054-2070.
6. М.Ю. Толстых, В.В. Макарова, А.В. Семаков, В.Г. Куличихин. Реологические свойства и фазовое поведение системы гидроксипропилцеллюлоза – полиэтиленгликоль. // Высокомолек. соед. -А. -2009. -Т. 51, -№ 10. -С. 228-234.
7. А.В. Семаков, А. А. Шабеко, С. Г. Киселева, А. В. Орлов, А. В. Ребров, Ю. М. Королев, Г. П. Карпачева, В. И. Кулезнев, В. Г. Куличихин. Анизотропные электропроводящие полимер – силикатные композиции на основе полианилина. // Высокомолек. соед. -2010. - Б, - Т. 52.- № 2. С. 341–350.
8. A.Ya.Malkin, A.V.Semakov, V.G.Kulichikhin. Review: Self-organization in the flow of complex fluids (colloid and polymer systems). Part 1: Experimental evidence. // Advances in Colloid and Interface Science. -2010. - Issues 1-2. -V.157. - P.75-90.
9. А.Я. Малкин, А.В. Семаков, В.Г. Куличихин. Обзор: Структурообразование при течении полимерных и коллоидных систем. // Высокомолек. соед. - 2010. -Т. 52. - №11. - С. 1879-1902.
10. М.В. Миронова, А.В. Семаков, А.М. Музафаров, В.Г. Куличихин. Реология карбосилановых дендримеров с различным типом концевых групп. // Высокомолек. соед. - 2010. -Т. 52. - №11. - С.1960-1966.

#### **Монографии:**

1. V. Kulichikhin, S. Antonov, V. Makarova, A. Semakov, A. Tereshin, and P. Singh. Chapter "Novel Hydrocolloid Formulations, Based on Nanocomposite Concept" in

book: Pressure-Sensitive: Design, Theoretical Aspects. -V.1. - ISBN-13: 978-90-6764-439-6, ISBN-10: 90-6764-439-0. Ed. I. Benedek. -VSP: Leiden-Boston. -2006.- P.351-401.

2. O. A. Soboleva, A. V. Semakov, S. V. Antonov, and V. G. Kulichikhin, Chapter "Surface Phenomena on a Solid-Liquid Interface and Rheology of Pressure Sensitivity" in book: Pressure-Sensitive Adhesives and Products. V: Fundamental of Pressure Sensitivity. - ISBN: 978-1-4200-5937-3. Ed. by I. Benedek and M. M. Feldstein. - CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton-London-New York. -2009. P. 1-24.
3. V. Kulichikhin, A. Semakov, V. Karbushev, V. Makarova, E. Mendes, S. Picken. Chapter "Rheology-Morphology Interrelationships for Nanocomposites based on Polymer Matrices" in book: Nanocomposite Materials, Theory and Applications. - ISBN 978-953-307-165-7. 36 pages. 2011.

#### Патенты:

1. Котомин С.В., Семаков А.В., Тершин А.К. Способ подключения полумостового датчика к персональному компьютеру. Патент РФ № 2265878. -2004.
2. J. Werner, K. Burchard, V. Kulichikhin, A. Semakov, D. Tur. Converter for sensors, actuators and generators, comprises two electrodes and intermediate film, where intermediate film contains polyphosphazene. DE102007040010 (A1). -2009-02-26.
3. В.В. Карбушев, А.В. Семаков, В.Г. Куличихин. Заявка на изобретение «Способ получения полимерного нанокompозита», номер Государственной регистрации № 201012429а4, дата приоритета 17.06.2010.

#### Сборники трудов конференций:

1. Karbushev V.V., Konstantinov I.I., Semakov A.V., Parsamyan I.L., Kulichikhin V.G., Popov V.A. Polymer composite reinforced with nanodiamonds and clay // Organic/Inorganic Hybrid Materials. -2008.-V.1007. -P.112-117.
2. Kulichikhin V.G., Semakov A.V., Malkin A.Ya. From rheology of nanocomposites to rheology of polymer melts: step back or forward? International Conference on Times of Polymers (Top) and Composites. AIP Conference Proceedings. -2010.-V. 1255.- P. 202-205.

Подписано в печать: 13.03.11  
Объем: 2,0 усл.п. л.  
Тираж: 100 экз. Заказ № 777  
Отпечатано в типографии «Реглет»  
119526, г. Москва, пр-т Вернадского, 39  
(495) 363-78-90; [www.reglet.ru](http://www.reglet.ru)

2011  
5672

BP - 5672