

В сборнике помещены программа и тезисы докладов конференции молодых ученых, организованной Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, Научным советом по коллоидной химии и физико-химической механике РАН, Реологическим обществом им. Г.В. Виноградова. Тематика докладов охватывает широкий круг актуальных проблем реологии полимеров дисперсных и биомедицинских систем и физико-химической механики гетерофазных систем.

Сборник представляет интерес для научных работников, студентов высших учебных заведений, аспирантов, врачей-практиков, инженерно-технического персонала, связанного с формированием полимерных материалов, композитов и т.п.

Ответственный редактор  
Член-корреспондент РАН, профессор

В.Г. Куличихин

Редакторы-составители:  
Кандидат технических наук  
Доктор химических наук

Л.И. Иванова  
З.Н. Скворцова

©Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН

©Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Оргкомитет .....	8
Программа конференции.....	9
Лекции	
<i>Волков В.С.</i> Анизотропная реология суспензий. ....	17
<i>Волынский А.Л., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф.</i> Структурно-механические аспекты крейзинга полимеров в жидких средах .....	18
<i>Деркач С.Р.</i> О поверхностной реологии на примере межфазных адсорбционных слоев белков .....	19
<i>Древаль В.Е.</i> Реология растворов полиэлектролитов .....	21
<i>Куличихин В.Г.</i> Реология и физико-химическая механика: общее и различное... ..	23
<i>Малкин А.И.</i> Эффект ребиндера и кинетические закономерности разрушения.....	25
<i>Малкин А.Я.</i> Как приготовить многокомпонентный материал – реологический подход .....	27
<i>Русанов А.И.</i> Наномеханохимия .....	29
<i>Савицкая Т.А.</i> Реология угольных суспензий энтеросорбентов <i>in vitro</i> .....	31

<i>Семаков А.В.</i> Методы измерения динамических вязкоупругих свойств материалов .....	33
<i>Столин А.М., Стельмах Л.С., Беляева Н.А.</i> Структурные теории в реологии.....	35
<i>Суворов В.И.</i> Физико-химическое модифицирование торфа при решении задач получения продукции с заданными свойствами .....	37
<i>Траскин В.Ю.</i> Перколяционные модели в физико-химической механике .....	39
<i>Урьев Н.Б.</i> Физико-химическая динамика, реология и виброреология структурированных дисперсных систем.....	41
Устные сообщения	
<i>Алексеев В.Н.</i> Гелеобразование растворов метилцеллюлозы разных товарных марок .....	43
<i>Ахуба Л.О., Ершова Л.И., Горбунова Н.А.</i> Лейкоцит-зависимая агрегация эритроцитов у доноров и больных миеломной болезнью .....	45
<i>Бажин П.М., Пономарев Р.Н., Столин А.М., Стельмах Л.С.</i> Влияние реологических и физико-химических факторов на процессы СВС-экструзии .....	47
<i>Беленова Е.Г., Матухина Е.В., Разумовская И.В., Бузин М.И., Щеголихина О.И., Васильев В.Г.</i> Новый взгляд на механизмы течения пластических кристаллов.....	49
<i>Билык В.А.</i> Реология коллоидного тела в процессе сушки .....	51

<i>Билык В.А., Бедик Н.А.</i>	
Исследование электрореологических жидкостей на основе неорганических оксидов для демпфирующих устройств.....	53
Волкова Т.С., Бейдер Э.Я.	
Пожаробезопасные полимер-силикатные наноконпозиции .....	54
<i>Газизуллин И.Ф.</i>	
Реологическое поведение окрашенных кристаллов щелочных галогенидов.....	56
<i>Гдалин Б.Е., Фельдштейн М.М., Чалых А.Е.</i>	
Фазовое состояние и адгезионные свойства смесей акриловых сополимеров с поверхностно активными соединениями .....	58
<i>Годин А.В.</i>	
Механические свойства модифицированных гидрогелей на основе агарозы и полиакриламида.....	59
<i>Гусев А.С.</i>	
Математическое моделирование различных видов течений растворов и расплавов линейных полимеров .....	61
<i>Дрожжин Д.А., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Урьев Н.Б.</i>	
Структура и реологические свойства наполненных эмульсий на основе ненасыщенного олигоэфира и воды.....	63
<i>Емелина А.И., Есипова Н.Е.</i>	
Механохимические эффекты в стекле и кремнии.....	65
<i>Каменной И.В., Богданова Ю.Г.</i>	
Адаптация метода определения межфазного натяжения по профилю капли в гравитационном поле для изучения адсорбционных слоев ПАВ на подвижных границах раздела фаз .....	67
<i>Карбушев В.В., Семаков А.В., Константинов И.И., Куличихин В.Г.</i>	
Разработка способов получения высокодисперсных полимер-наноалмазных композитов .....	69

<i>Кесельман, М.Р. Ершова Л.И.</i> Использование математической модели для выявления нарушений агрегации и деформируемости эритроцитов при в-клеточной лимфоме .....	71
<i>Козин А.В., Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.</i> Зависимость параметров уравнения Ван-Деемтера от давления газаносителя для монолитных колонок на основе силикагеля .....	72
<i>Кузовлева О.А., Соловьева Т.С., Симакова Г.А.</i> Структурообразование в межфазных слоях полиакриловой кислоты .....	74
<i>Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К.</i> Реокинетика структурообразования в органо-неорганических системах .....	76
<i>Куликов-Костюшко Ф. А., Кучериненко Я. В.</i> Перколяционное моделирование процессов смачивания и разрушения зернистых тел .....	78
<i>Кучин И.В.</i> Моделирование процессов формирования микроструктур и их влияния на реологические свойства дисперсных систем .....	80
<i>Локтева И.Д.</i> Корреляционная зависимость между тромбоцитарным звеном гемостаза и реологией крови у некоторых групп гематологических больных .....	82
<i>Макаров И.С., Голова Л.К., Матухина Е.В., Плотникова Е.П.</i> Реология, структура и механические свойства нанокмозитов целлюлозы с На-монтмориллонитом .....	84
<i>Макарова В.В., Герасимов В.К., Семаков А.В., Терёшин А.К., Толстых М.Ю.</i> Фазовое равновесие в системах гидроксипропилцеллюлоза - полиэтиленгликоль .....	86

<i>Матафонова В.С., Еськова Е.В., Симакова Г.А., Титорский И.А.</i> Реологические свойства комплексов человеческого сывороточного альбумина и полиненасыщенных жирных кислот класса $\omega$ -3 .....	88
<i>Мондоев Л.Г., Ершова Л.И., Бирюкова Л.С.</i> Показатели эритродиереза у больных, находящихся на лечении программным гемодиализом.....	90
<i>Муралев А.Е., Газизуллин И.Ф., Породенко Е.В.</i> Механизм действия добавок мочевины на рекристаллизационную ползучесть хлорида натрия.....	92
<i>Мурашов В.А.</i> Смачивание границ зёрен в системе Zn-Sn:морфология, термодинамика и кинетика .....	94
<i>Нелюбова В.В.</i> Особенности реологии высококонцентрированных вяжущих систем .....	96
<i>Николаева И.В.</i> Зависимость реологических свойств дерново-подзолистых почв от их сельскохозяйственного использования.....	98
<i>Новиков М.Б., Киселева Т. И., Аносова Ю.В., Фельдштейн М.М.</i> Вклад релаксационных процессов в адгезионное поведение интерполимерных комплексов в твердой фазе.....	100
<i>Новосёлова Н.В., Павлов М.Г., Матвеев В.Н.</i> Структурообразование в водных растворах катионных ПАВ .....	101
<i>Панькина Н.В., Еленский А.А.</i> Свойства гелей каррагенана как средства доставки терапевтических белков.....	104
<i>Пармузина А.В., Кравченко О.В.</i> Активация металлического алюминия галлий-индиевыми эвтектиками .....	105

<i>Пономарев Р.Н., Бажин П.М., Столин А.М.</i> Реологические свойства порошковых шихтовых материалов на основе титана.....	106
<i>Потапов А.Н., Стариков В.А., Свистунов Ю.С., Урьев Н.Б.</i> Реологические свойства суспензий нанодисперсного аэросила в вазелиновом масле .....	108
<i>Пугачёв Д.В., Столин А.М., Баронин Г.С.</i> Основные закономерности формирования структуры полимерных сплавов при твердофазной экструзии .....	111
<i>Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.</i> Возможности использования крейзинга полимеров в жидких средах для создания полимерных смесей .....	113
<i>Свистунов Ю.С., Урьев Н.Б.</i> Исследование растекания структурированных дисперсных систем в статических и динамических условиях на примере суспензий модифицированного аэросила в вазелиновом масле .....	115
<i>Семенов Д.А., Еришов А.П., Киселева О.А.</i> Нелинейные эффекты при течении жидкостей в тонких капиллярах .....	117
<i>Соловьев М.М., Соловьев М.Е., Туров Б.С.</i> Моделирование динамики олигобутадиенов в присутствии эпоксидирующего агента гидропероксида третбутила.....	119
<i>Сулейманова Ю.В., Коновалов К.Б., Несын Г.В.</i> Модификация полиолефинов длинноцепными .....	121
<i>Тараненко Е.В., Кандырин Л.Б.</i> Реологические и реокинетические свойства эпоксидных олигомеров, модифицированных кремнийорганическими эфирами .....	122

<i>Тренисова А.Л., Аношкин И.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Раков Э.Г., Плотнокова Е.П.</i> Изучение свойств нанокомпозитов на основе эпоксидного олигомера и углеродных нанотрубок.....	124
<i>Урьев Б.Н.</i> Реологические свойства структурированных дисперсий в условиях сочетания сдвиговых деформаций и ортогонально направленной осцилляции .....	126
<i>Федоров С.В.</i> Смачивание границ зерен в керамических материалах .....	128
<i>Филиппова Т.Н., Котомин С.В., Баранкова Т.И.</i> Пропитка волокнистых материалов расплавами полимер-силикатных композитов.....	130
<i>Шабeko А.А., Семаков А.В., Киселева С.Г., Кулезнев В.Н.</i> Анизотропные электропроводящие композиции на основе полианилина и слоистого алюмосиликата (па-монтмориллонита) .	132
<i>Шульга Д.А.</i> О кавитационном эффекте Прокунина при движении шарика вдоль стенки в неньютоновской жидкости .....	134
<i>Юмашев О.Б., Корнев Ю.В., Жогин В.А., Швачич М.В., Буканов А.М., Гамлицкий Ю.А.</i> Исследование влияния модификации технического углерода соединением лапрамол-294 на свойства резиновых смесей и вулканизатов.....	135
<i>Перцов А.В.</i> История, проблемы и перспективы физико-химической механики	137
Список авторов.....	139

## ОРГКОМИТЕТ

### Председатели:

Куличихин В.Г. (МГУ-ИНХС РАН)  
Русанов А.И. (СПбГУ)

### Члены оргкомитета:

Гамлицкий Ю.А. (СИБУР НИШП)  
Горбунова Н.А. (ГНЦ РАМН)  
Кулезнев В.Н. (МИТХТ)  
Лапина Г.П. (Тверской ГУ)  
Малкин А.Я. (ООО ПластБоттл)  
Межиковский С.М. (ИХФ РАН)  
Пахомов П.М. (Тверской ГУ)  
Перцов А.В. (МГУ)  
Породенко Е.В. (МГУ)  
Рожков А.Н. (  
Скворцова З.Н. (МГУ)  
Урьев Н.Б. (ИФХЭ РАН)  
Френкин Э.И. (ИНХС РАН)

### Секретариат:

Иванова Л.И. (ИНХС РАН)  
Еленский А.А. (МГУ)  
Куликов-Костюшко Ф.А. (МГУ)

### Проведение конференции молодых ученых поддержано:

- Российским Фондом Фундаментальных Исследований
- Отделением химии и наук о материалах РАН
- Целевой Программой Президиума РАН «Поддержка молодых ученых»

## ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

**Вторник 24.04.07 Утро 9.00-13.00**

**Председатели: Куличихин В.Г.  
Русанов А.И.**

**9.00 Открытие конференции**

Вступительное слово

9.15-9.45 Куличихин В.Г.  
«Реология и физико-химическая механика: Общее и различное»

9.45-10.30 Русанов А.И.  
«Наномеханохимия»

10.30-11.15 Малкин А.Я.  
«Как приготовить многокомпонентную систему:  
Реологический подход»

**11.15-11.30 Перерыв**

11.30-11.45 Макарова В.В., Герасимов В.К., Семаков А.В., Терешин А.К., Толстых М.Ю.  
«Фазовое равновесие в системах гидроксипропил-целлюлоза- полиэтиленгликоль»

11.45-12.00 Карбушев В.В., Семаков А.В., Константинов И.И., Куличихин В.Г.  
«Разработка способов получения высокодисперсных полимер-наноалмазных композитов»

12.00-12.15 Макаров И.С., Голова Л.К., Матухина Е.В., Плотникова Е.П.  
«Реология, структура и механические свойства нано-композитов целлюлозы с Na-монтмориллонитом»

- 12.15-12.30 Филиппова Т.Н., Котомин С.В., Баранкова Т.И.  
«Пропитка волокнистых материалов расплавами полимер-силикатных композитов»
- 12.30-12.45 Новиков М.Б., Киселева Т.И., Аносова Ю.В., Фельдштейн М.М.  
«Вклад релаксационных процессов в адгезионное поведение интерполимерных комплексов в твердой фазе»
- 12.45-13.00 Щабeko А.А., Семаков А.В., Киселева С.Г., Кулезнев В.Н.  
«Анизотропные электропроводящие композиции на основе полианилина и слоистого алюмосиликата (Na-монтмориллонита)»

**13.00-14.00**      **Обед**

***Вторник 24.04.07***      ***Вечер 14.30-18.00***

*Председатели:*      **Малкин А.Я.,  
Деркач С.Р.**

- 14.30-15.15 Перцов А.В.  
«История, проблемы и перспективы физико-химической механики»
- 15.15-16.00 Деркач С.Р.  
«О поверхностной реологии на примере межфазных адсорбционных слоев белков»

**16.00-16.30**      **Перерыв**

- 16.30-16.45 Каменной И.В., Богданова Ю.Г.  
«Адаптация метода определения межфазного натяжения по профилю капли в гравитационном поле для изучения адсорбционных слоев ПАВ на подвижных границах раздела фаз»

- 16.45-17.00 Кузовлева О.А., Соловьева Т.С., Симакова Г.А.  
«Структурообразование в межфазных слоях полиакриловой кислоты»
- 17.00-17.15 Пономарев Р.Н., Бажин П.М., Столин А.М.  
«Реологические свойства порошковых шихтовых материалов на основе титана»
- 17.15-17.30 Муралев А.Е., Газизуллин И.Ф., Породенко Е.В.  
«Механизм действия добавок мочевины на рекристаллизационную ползучесть хлорида натрия»
- 17.30-17.45 Федоров С.В. «Смачивание границ зерен в керамических материалах»
- 17.45-18.00 Дрожжин Д.А., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Урьев Н.Б.  
«Структура и реологические свойства наполненных эмульсий на основе ненасыщенного олигоэфира и воды»

## Дискуссия

*Среда, 25.04.07*                      *Утро, 9.30 – 13.00*

*Председатели:*                      **Перцов А.В.**  
   **Волков В.С.**

9.30 – 10.15                      **Волков В. С.**  
   «Анизотропная реология суспензий»

10.15 – 11.00                      Малкин А.И.  
   «Эффект Ребиндера и кинетические закономерности разрушения»

**11.00 – 11.30**                      **Перерыв**  
11.30 -11.45                      Куликов- Костюшко Ф.А., Кучериненко Я.В., Тра-  
   скин В.Ю  
   «Перколяционное моделирование процессов смачивания и разрушения зернистых тел»

- 11.45 – 12.00 Гусев А.С.  
«Математическое моделирование различных видов течений растворов и расплавов линейных полимеров»
- 12.00 – 12.15 Кучин И.В.  
«Моделирование процессов формирования микроструктур и их влияния на реологические свойства дисперсных систем»
- 12.15 – 12.30 Беленова Е.Г., Матухина Е.В., Разумовская И.В., Бузин М.И., Щеголихина О.И., Васильев В.Г.  
«Новый взгляд на механизмы течения пластических кристаллов»
- 12.30 – 12.45 Бажин П.М., Пономарев Р.Н., Столин А.М., Стельмах Л.С.  
«Влияние реологических и физико-химических факторов на процессы СВС-экструзии»
- 12.45 – 13.00 Соловьев М.М., Соловьев М.Е., Туров Б.С.  
«Моделирование динамики олигобутADIенов в присутствии эпоксидирующего агента гидропероксида третбутила»

**13.00 – 14.30 Обед**

***Среда, 25.04.07*                      *Вечер, 14.30 – 18.00***

***Председатели:*                      **Семаков А.В.**  
**Малкин А.И.****

14.30 – 15.15 Семаков А.В.  
«Методы измерения динамических вязкоупругих свойств материалов»

15.15 – 16.00 Древаль В.Е.  
«Реология растворов полиэлектролитов»

**16.00 – 16.30 Перерыв**

- 16.30 – 16.45 Газизуллин И.Ф.  
«Реологическое поведение окрашенных кристаллов щелочных галогенидов»
- 16.45 – 17.00 Кулагина Г.С., Чалых А.Е., В.К. Герасимов  
«Реокинетика структурообразования в органонеорганических системах»
- 17.00 – 17.15 Емелина А.И., Есипова Н.Е.  
«Механохимические эффекты в стекле и кремнии»
- 17.15 – 17.30 Панькина Н.В., Еленский А.А.  
«Свойства гелей каррагенана как средства доставки терапевтических белков»
- 17.30 – 17.45 Новоселова Н.В., Павлов М.Г., Матвеевко В.Н.  
«Структурообразование в водных растворах катионных ПАВ»
- 17.45 – 18.00 Семенов Д.А., Ершов А.П., Киселева О.А.  
«Нелинейные эффекты при течении жидкостей в тонких капиллярах»

***Четверг, 26.04.07      Утро 9.30-13.00***

*Председатели:*            **Урьев Н.Б.**  
                                      **Древаль В.Е.**

9.30-10.15            Урьев Н.Б.  
                                      «Физико-химическая динамика, реология и вибро-реология структурированных дисперсных систем»

10.15-11.00        Столин А.М.  
                                      «Структурные теории в реологии»

**11.00-11.30        Перерыв**

- 11.30-11.45 Гопин А.В.  
«Механические свойства модифицированных гидрогелей на основе агарозы и полиакриламида»
- 11.45-12.00 Пугачев Д.В., Столин А.М., Ольхов Ю.А., Баронин Г.С.  
«Основные закономерности формирования структуры полимерных сплавов при твердофазной экструзии»
- 12.00-12.15 Потапов А.Н., Стариков В.А., Свистунов Ю.С., Урьев Н.Б.  
«Реологические свойства суспензий нанодисперсного аэросила в вазелиновом масле»
- 12.15-12.30 Мурашов В.А.  
«Смачивание границ зерен в системе Zn-Sn: морфология, термодинамика и кинетика»
- 12.30-12.45 Юмашев О.Б., Корнев Ю.В., Жогин В.А., Швачич М.В., Буканов А.М., Гамлицкий Ю.А.  
«Исследование влияния модификации технического углерода соединением лапрамол-294 на свойства резиновых смесей и вулканизатов»
- 12.45-13.00 Свистунов Ю.С., Урьев Н.Б.  
«Исследование растекания структурированных дисперсных систем в статических и динамических условиях на примере суспензий модифицированного аэросила в вазелиновом масле»

**13.00-14.30**      **Обед**

*Четверг, 26.04.07*      *Вечер, 14.30 – 18.00*

*Председатели:*      **Столин А.М.**  
                                 **Суворов В.И.**

- 14.30-15.15 Вольнский А.Л., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф.  
«Структурно-механические аспекты крейзинга полимеров в жидких средах»

- 15.15-16.00 Суворов В.И.  
«Физико-химическое модифицирование торфа при решении задач получения продукции с заданными свойствами»
- 16.00-16.30 Перерыв**
- 16.30-16.45 Рухля Е.Г., Яршева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.  
«Возможности использования крейзинга полимеров в жидких средах для создания полимерных смесей»
- 16.45-17.00 Тренисова А.Л., Аношкин И.В., Горбунова И.Ю. Кербер М.Л., Раков Э.Г., Плотникова Е.П.  
«Изучение свойств нанокompозитов на основе эпоксидного олигомера и углеродных нанотрубок»
- 17.00-17.15 Матафонова В.С., Еськова Е.В., Симакова Г.А., Титорский И.А.  
«Реологические свойства комплексов человеческого сывороточного альбумина и полиненасыщенных жирных кислот класса ω-3»
- 17.15-17.30 Тараненко Е.В., Кандырин Л.Б.  
«Реологические и реокинетические свойства эпоксидных олигомеров, модифицированных кремний-органическими эфирами»
- 17.30-17.45 Гдалин Б.Е., Фельдштейн М.М., Чалых А.Е.  
«Фазовое состояние и адгезионные свойства смесей акриловых сополимеров с поверхностно-активными соединениями»

***Пятница, 27.04.07 Утро, 9.00-13.00***

***Председатели: Траскин В.Ю.  
Скворцова З.Н.***

- 9.30-10.00 Траскин В.Ю.  
«Перколяционные модели в физико-химической механике»

- 10.00-10.45 Савицкая Т.А.  
«Реология угольных суспензий Энтеросорбентов in vitro»
- 10.45-11.00 Волкова Т.С., Бейдер Э.Я.  
«Пожаробезопасные полимерсиликатные нанокпозиции»
- 11.00-11.15 Локтева И.Д.  
«Корреляционная зависимость между тромбоцитарным звеном гемостаза и реологией крови у некоторых групп гематологических больных»
- 11.15-11.30 Пармузина А.В., Кравченко О.В.  
«Активация металлического алюминия галлийиндиевыми эвтектиками»
- 11.30-11.45 Алексеев В.Н.  
«Гелеобразование растворов метилцеллюлозы разных товарных марок»
- 11.45-12.00 Кесельман М.Р., Ершова Л.И.  
«Использование математической модели для выявления нарушений агрегации и дефермируемости эритроцитов при В-клеточной лимфоме»
- 12.00-12.15 Ахуба Л.О., Ершова Л.И., Горбунова Н.А.  
«Лейкоцит-зависимая агрегация эритроцитов у доноров и больных миеломной болезнью»
- 12.15-12.30 Судейманова Ю.В., Коновалов К.Б., Несын Г.В.  
«Модификация полиолефинов длинноцепными эластомерами»

**Закрытие конференции**

## ЛЕКЦИИ

### АНИЗОТРОПНАЯ РЕОЛОГИЯ СУСПЕНЗИЙ

*Волков В.С.*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, E-mail: vsvolk@mail.ru*

Лекция посвящена анализу реологических свойств текучих дисперсных систем. К таким средам могут быть отнесены суспензии различных частиц в вязких и вязкоупругих (полимерных) жидкостях. Особое внимание уделяется динамике и релаксационным процессам в суспензиях. Проведено обсуждение двух подходов теоретического описания свойств суспензий. Рассмотрены простейшие реологические модели вязкой и вязкоупругой анизотропных жидкостей. Они используются для анализа сдвиговых (продольного и поперечного) течений суспензий.

---

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку РФФИ, грант № 06-03-32641

## **СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КРЕЙЗИНГА ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

*Волынский А.Л., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф.*

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва 119992,  
Ленинские горы. д.1, стр.3*

Проведен анализ динамики крейзинга стеклообразных и частично-кристаллических полимеров в жидких адсорбционно-активных средах. Показано, что крейзинг полимера в этих средах является сложным многоступенчатым процессом. Первая стадия его инициирование крейзов связана с микроскопической дефектностью реального полимера и контролируется критерием Гриффита. Рост и уширение крейзов – типичные термоактивируемые процессы пластической деформации полимера. Было установлено, что уменьшение напряжения крейзования в присутствии жидких сред обусловлено как понижением величины поверхностной энергии полимера (эффект Ребиндера), так и изменением механических характеристик полимерного материала, локализованного на границе микротрещина-блочный полимер, вследствие его пластификации.

Определено влияние условий деформирования стеклообразных и частично-кристаллических полимеров (температуры, скорости растяжения, природы окружающей среды) на параметры фибриллярно-пористой структуры крейзов. Установлено, что основными факторами, определяющими дисперсность фибриллизованного материала, заполняющего крейзы, являются уровень приложенного напряжения и величина межфазной поверхностной энергии.

На основании полученных данных рассмотрен механизм действия жидких сред на процессы крейзования стеклообразных и частично-кристаллических полимеров.

## **О ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕОЛОГИИ НА ПРИМЕРЕ МЕЖФАЗНЫХ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ БЕЛКОВ**

*Держач С.Р.*

*Мурманский государственный технический университет,  
Спортивная ул.13, Мурманск 193010, E-mail: derkachsr@mstu.edu.ru*

Обобщены современные представления и результаты экспериментальных исследований в области изучения реологических свойств квазидвумерных адсорбционных слоев высокомолекулярных поверхностно-активных веществ, формирующихся на границах раздела фаз жидкость/газ и жидкость/жидкость. Дано описание основных методов поверхностной реологии, основанных на двух различных типах деформации поверхности – сдвиговой и дилатантной (деформации расширения). Реологические исследования рассмотрены как ключ к пониманию процессов образования межфазных слоев биополимеров.

Формирование межфазных адсорбционных слоев белков и других поверхностно-активных полимеров на жидких границах раздела фаз включает процессы сгущения массы макромолекул, их ориентации на межфазной границе, распределения компонентов между несмешивающимися фазами и межфазным слоем, конформационных изменений полипептидных цепей, выделения новой фазы в тонком межфазном слое и установления межчастичных контактов, придающих слою уникальные вязко-упругие свойства.

Исследование вязкоупругих свойств межфазных адсорбционных слоев поверхностно-активных высокомолекулярных соединений на жидких границах раздела представляет самостоятельный интерес, поскольку эти свойства (наряду с лиофильностью) определяют устойчивость дисперсных систем, так называемый структурно-

механический барьер. В связи с этим представляется возможным регулирование устойчивости эмульсий и пен, стабилизированных белками. Это является перспективным для многих технологий, а также различных областей медицины, биотехнологии, пищевой промышленности и для разработки методов защиты окружающей среды.

Рассмотрены различные типы реологического поведения межфазных слоев в условиях сдвиговой деформации. Приведенные результаты включают анализ собственных и литературных данных по влиянию различных факторов (концентрация, pH, температура) на величину реологических параметров (вязкости, модулей упругости, пределов текучести). Обобщены результаты исследований влияния добавок низкомолекулярных поверхностно-активных веществ различной природы на структурно-реологические свойства межфазных слоев белков (и желатины). Введение низкомолекулярных ПАВ в водные растворы белков, приводящее к физико-химической модификации макромолекул и увеличению их поверхностной активности, позволяет изменять в широком диапазоне реологические характеристики слоев.

## РЕОЛОГИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Древаль В.Е.*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.*

*E-mail: ved@ips.ac.ru*

Полиэлектролиты (ПЭ), содержащие в качестве боковых заместителей ионогенные группы, при растворении в воде диссоциируют в зависимости от их строения на макрокатионы или макроанионы и низкомолекулярные анионы и катионы соответственно. Существуют и полиамфолиты диссоциирующие в растворе с образованием вдоль цепи положительно и отрицательно заряженных групп. В докладе, на основе литературных данных, рассматриваются особенности реологического поведения полианионных (ПА) и поликатионных (ПК) синтетических ПЭ. Спецификой ПЭ является разворачивание их макромолекул в растворе из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных групп. Особенно сильно этот эффект проявляется в области малых концентраций ПЭ, и на него сильно влияет присутствие низкомолекулярных электролитов, создающих ионную атмосферу в растворе. Ее изменение может приводить к 5 – 6 кратному возрастанию размера клубка ПЭ и к 10 – 100 кратному увеличению его характеристической вязкости. Концентрационная зависимость вязкости (в области низкого содержания ПЭ) обычно изучается с помощью уравнения Фуосса. В широком диапазоне составов изменение вязкости растворов ПЭ рассматривается с позиций скейлинговых представлений. При этом отмечается низкая чувствительность вязкости к присутствию низкомолекулярных электролитов в области концентраций растворов, содержащих сетку зацеплений. Спецификой растворов ПЭ является существование промежуточной между разбавленными и концентрированными раство-

рами области составов, в которой происходит не взаимные перекрытия клубков макромолекул ПЭ, а образование микродоменной структуры. При этом, изменение ионной силы и концентрации раствора приводит к сложному изменению вязкости. Для полианионных и поликатионных ПЭ, взятых в нестехеометрическом соотношении характерно образование водорастворимых полиэлектролитных комплексов (ПЭК) из-за электростатического взаимодействия противоположно заряженных отрезков цепей ПК и ПА. Существующие данные показывают, что в этом случае увеличение числа образующихся микроблоков комплекса приводит, подобно увеличению плотности сетки зацеплений, к значительному возрастанию вязкости и вязкоупругих характеристик растворов ПЭ. Высокие напряжения сдвига, изменяя гидрофильно-гидрофобный баланс в растворах, содержащих ПЭК, могут приводить к фазовым превращениям в системе.

## РЕОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА: ОБЩЕЕ И РАЗЛИЧНОЕ...

*Куличихин В.Г.*

*МГУ им. М.В.Ломоносова, ИИХС РАН.*

*E-mail: klch@ips.ac.ru*

Реология – общепризнанная и повсеместно принятая наука, описывающая соотношение между деформациями, скоростями деформаций и напряжениями. Физико-химическая механика (ФХМ) твердых тел – отдельное направление механики, главным образом, сосредоточенное на деформационном поведении твердых тел в условиях адсорбционного взаимодействия с активными, жидкими средами. Таким образом, общим является то, что обе науки ставят главной задачей описание деформационного поведения объектов, но в случае ФХМ они, как правило, твердыми и гетерогенными и находятся в адсорбционном взаимодействии с ПАВ.

Обычно считают, что поскольку «рео» означает «течь», то основными объектами реологических исследований являются текучие системы. В принципе, это не так, поскольку даже «горы текут» (на соответствующей временной шкале), не в условиях эксперимента реология действительно имеет дело с хотя бы частично текучими «сложными» системами: растворами и расплавами полимеров, эмульсиями, суспензиями, гелями и т.п. Типичными же объектами ФХМ являются гетерогенные твердые тела, в которых в результате межзеренного смачивания, растекания, адсорбции изменяется структура, отражающаяся на изменении деформационных свойств.

Превалирующим для реологии может считаться закон Ньютона  $\tau = \eta \dot{\gamma}$ , тогда как для ФХМ – закон Гука  $\sigma = E \gamma$ , где

$\tau$  - напряжение сдвига,  $\eta$  - вязкость,  $\dot{\gamma}$  - скорость деформации,  $\sigma$  - как правило, растягивающее или сжимающее напряжение,  $\gamma$  - деформация. Однако это не исключает появления упругости в реологии и пластичности в ФХМ.

В лекции будут рассмотрены основные закономерности, используемые для описания экспериментальных данных в реологии и ФХМ, приборная техника и «пересечения» этих двух родственных областей механики. Для обеих областей чрезвычайно важным представляется сочетание механических испытаний с визуализацией изменений морфологии системы в результате деформации. Техника визуализации может быть использована как «post factum», так и «in situ». Последний подход особенно интересен, так как дает информацию об эволюции структуры в ходе деформирования.

## **ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ**

*Малкин А.И.*

*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фрумкина РАН  
Москва, 119991, Ленинский проспект, 31*

Исследования адсорбционного понижения прочности (эффекта Ребиндера, АПП) имеют многолетнюю историю. Тем не менее, существующие представления о механизмах АПП далеко не полны. Термодинамическую трактовку, основанную на соотношении Гриффитса, можно признать удовлетворительной лишь при идеально хрупком разрушении. Однако такой тип разрушения наблюдается сравнительно редко. Гораздо чаще разрушение в адсорбционно-активных средах имеет квазихрупкий характер, когда вклад пластической деформации в работу разрушения значительно превышает величину поверхностной энергии. В этом случае возникает ряд дискуссионных вопросов, имеющих смысл по отношению к каждой конкретной системе «материал-среда». Во-первых, является ли понижение поверхностной энергии непосредственной причиной понижения прочности или эта связь имеет корреляционный характер? Во-вторых, какие именно механизмы отвечают за снижение работы пластической деформации при адсорбции на поверхности тела активных компонентов среды? Наконец, чем определяется наблюдаемое в эксперименте понижение прочности: снижением порога термодинамической устойчивости нагруженного твердого тела или снижением активационных барьеров, препятствующих развитию поверхностных трещин?

В настоящем обзоре эти вопросы обсуждаются применительно к некоторым наиболее изученным парам «материал-среда».

Рассматриваются модельные механизмы АПП: модели когезивной и сдвиговой прочности, дислокационные сценарии, связывающие АПП с локализацией пластичности и снижением работы пластической деформации, механогидролитические механизмы разрушения твердых тел с ионно-ковалентными связями. Приведены результаты квантово-химических расчетов влияния адсорбции некоторых атомных и ионных группировок на деформационные характеристики и энергию активации распада модельных кластеров силикатов и полимеров. Анализируются закономерности кинетики роста поверхностных трещин в условиях проявления эффекта Ребиндера, предложены полуэмпирические модели, объясняющие вид и количественные характеристики типичных кинетических диаграмм разрушения. Обсуждаются также особенности статистики прочности и долговечности твердых тел при разрушении в активных средах.

## **КАК ПРИГОТОВИТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ – РЕОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД**

*Малкин А.Я.*

*Москва*

Проиллюстрированы ситуации с образованием всевозможных многокомпонентных систем, включая как материалы с правильно организованной структурой диспергированного компонента, так и смесей со статистическим распределением компонент. Приведены примеры новейших (2006 г.) достижений в области создания нанокompозитов, нашедших эффективное практическое применение.

Проанализированы два принципиальных метода приготовления смесей, определяющих взаимоотношения в рамках треугольника «состав – структура – свойства».

Дан реологический анализ двух базовых методов приготовления статистических многокомпонентных материалов – дистрибутивное (распределительное) и диспергирующее (разделительное) смешение. В первом случае, играющим основную роль при смешении жидкостей, определяющую роль играет величина деформации, Во втором случае, наиболее существенным при введении в жидкость второго твердого компонента, степень смешения определяется работой внешних сил, При этом степень диспергирования получаемого материала оказывается однозначной функцией совершенной работы, вне зависимости от природы наполнителя, а «качество» (структура) конечного материала характеризуется двумя параметрами – средним размером диспергированных частиц и однородностью их распределения по объему.

На ряде технологических примеров показано, что степень диспергирования во всех случаях представляется экспоненциальной функцией совершенной работой.

При смешении жидкостей возможен (и важен) переход от дистрибутивного к диспергирующему смешению. Возможность такого перехода определяется условиями устойчивости жидких струй. На основании последних опубликованных работ обсуждена зависимость критического значения капиллярного числа, определяющего устойчивость жидкой капли, от соотношения вязкости смешиваемых компонент и концентрации системы.

Показано, каким образом структура многокомпонентного материала влияет на измеряемые свойства – вязкость при смешении двух жидкостей и механические свойства твердого материала - в зависимости от степени и однородности диспергирования твердого компонента.

## НАНОМЕХАНОХИМИЯ

*Русанов А.И.*

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург 199034,  
Университетская наб., 7, Менделеевский центр*

Есть два пути получения наночастиц – дробление макроскопической фазы и агрегация более мелких частиц. Хотя агрегативные системы (мицеллы и другие объекты супрамолекулярной химии) чрезвычайно интересны для химиков, в этом сообщении речь идет о первом пути, в котором с большой наглядностью проявляются механохимические явления, особенно важные для твердых тел. Отметим, что сам процесс дробления, хотя и называемый «механохимической активацией», - не вполне механохимия, так как механическое воздействие (удар, приводящий к расколу), совершается до начала химической реакции, а не сопровождает (и не вызывает) ее. Истинная (и тривиальная) причина активации – образование свежей поверхности при расколе. Примером подлинного механохимического эффекта может служить повышение скорости растворения и химических реакций (коррозии, окислительно-восстановительных процессов, осаждения металлов и пр.) при изгибе пластинки любого материала. Открыт и более тонкий эффект знака деформации (разница скоростей процессов на вогнутой и выпуклой сторонах пластинки) под влиянием поверхностного натяжения. Связь механического состояния системы со скоростью протекающих в ней физико-химических процессов дается термодинамикой [1].

---

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00720) и программы «Ведущие научные школы Российской Федерации» (грант № НШ-4241.2006.3).

Поверхностное натяжение – постоянный механохимический фактор состояния. Особую роль он играет в наночастицах благодаря высокой кривизне поверхности и сдавливающему (или растягивающему) действию поверхностного натяжения. Известнейший пример – повышение давления пара малых жидких капель. В твердых же частицах этот эффект приводит к полиморфным превращениям, когда при размоле в порошке обнаруживается, на удивление, другая кристаллическая модификация по сравнению с исходным материалом. Для наночастиц оказывается важной и размерная зависимость поверхностных свойств, что иллюстрируется расчетом поверхностной энергии для случая дисперсионных сил [2].

Хемомеханику можно считать разделом механохимии, хотя она изучает обратное влияние химических процессов на механическое состояние тел. Практически она не так важна, как механохимия, но в ряде случаев обнаруживает интересные эффекты. Прежде всего, это касается нанопористых тел, демонстрирующих явление сорбострикции (изменение размеров тела в ходе сорбции). Простое увеличение размеров было бы сродни набуханию, но на начальной стадии сорбции (при не очень высоких температурах) сорбострикция проявляется, наоборот, в сжатии тела, которое впоследствии сменяется расширением. Теория этого явления, основанная на анализе противоборства сил молекулярного притяжения и теплового движения, устанавливает поведение тензора давления в нанопорах и объясняет все основные черты сорбострикции, установленные экспериментом [1].

#### **Литература**

1. А.И. Русанов, Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука, 2006, 221 с.
2. А.И. Rusanov, Nanotechnology 2006, 17, 575.

# РЕОЛОГИЯ УГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ *IN VITRO*

*Савицкая Т.А.*

*Химический факультет*

*Белорусского государственного университета*

*Республика Беларусь, 220030, г. Минск, Ленинградская, 14. E-mail:  
ta\_savitskaya@mail.ru*

Сегодня водоугольные суспензии, как объекты реологического исследования, вызывают повышенный интерес. Это связано с тем, что концентрированные суспензии могут служить топливом, конкурирующим с нефтью и газом, а промышленная экономичность их приготовления, транспортировки и использования зависит от вязкости, статической и динамической стабильности. Знание аналогичных параметров необходимо и для разбавленных угольных суспензий, которые применяются, например, в процессах энтеросорбции при использовании эфферентных методов лечения. Однако реологические исследования суспензий угольных энтеросорбентов в литературе практически не описаны.

Энтеросорбент попадает в желудочно-кишечный тракт (ЖКТ) больного либо перорально, либо интубационно. В обоих случаях в ЖКТ образуется суспензия активированного угля, которая распределяется в химусе, т.е. содержимом кишечника, также являющемся суспензией. При этом поскольку лекарственные формы активированного угля (таблетки, гранулы) содержат в качестве связующего полимерное вещество, энтеросорбент поступает в ЖКТ в виде угля, модифицированного полимерами.

Исследование реологических свойств и стабильности суспензий, содержащих активированный уголь, модифицированный различными полимерами, позволило впервые оценить *in vitro* реоло-

гию тонкокишечного химуса и влияние на него различных угольных сорбентов, обосновать выбор полимера, который следует использовать в качестве связующего при приготовлении лекарственной формы энтеросорбента. При этом установлено, что в присутствии различных полимеров суспензии ведут себя как ньютоновские, вязкопластичные жидкости или дилатантные системы. Найдена корреляция реологических свойств суспензий и параметров их седиментационной устойчивости. Показано, что концентрацию дисперсной фазы, соответствующую переходу от ньютоновского течения суспензий к неньютоновскому, можно использовать в качестве критерия оценки их стабильности. Установлены преимущества нового водорастворимого производного целлюлозы (ВРПЦ) по сравнению с полимерами, традиционно используемыми при производстве твердых лекарственных форм энтеросорбента – крахмалом, поливиниловым спиртом, карбоксиметилцеллюлозой. Оказалось, что в отличие от этих полимеров ВРПЦ обеспечивает высокую агрегативную устойчивость, текучесть и связанную с ней скорость продвижения суспензии по кишечнику и дальнейшую эвакуацию, что особенно важно при необходимости приема больших доз препарата, например, онкологическими больными после химиотерапии.

## МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

*Семаков А.В.*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.*

*E-mail: [sav@ips.ac.ru](mailto:sav@ips.ac.ru)*

Важную информацию о поведении полимерных систем может дать анализ отклика на механическое воздействие, который имеет вязкоупругую природу. Квазистатические воздействия при приложении к образцу постоянных напряжений или деформаций, сопровождаются релаксацией напряжений, ползучестью и восстановлением. Они позволяют охарактеризовать реологическое поведение в области низких частот механического воздействия.

Осциллирующие нагрузки позволяют значительно расширить частотный диапазон механических воздействий. Такие испытания часто называют "динамическими" или динамическим механическим анализом (ДМА). При таких испытаниях не происходит разрушения материалов и сохраняется их внутренняя структура. Это особенно важно с позиций обеспечения малых невозмущающих воздействий в системе измерительный прибор – объект исследования.

Динамические испытания позволяют разделить упругую и вязкую составляющие механического отклика и представить результат измерения в виде комплексного модуля упругости. Частотные зависимости комплексного модуля упругости имеют важное прикладное и теоретическое значение.

Как правило, ДМА выполняется в широком температурном интервале, охватывающем диапазон релаксационных состояний материала от стеклообразного до вязкотекучего. Температурное сканирование вязкоупругого отклика позволяет изучать процессы молекулярной релаксации и фазовые превращения. Такие исследования будут особенно эффективными, если экспериментальные данные будут проанализированы с позиций теоретических моделей. Это по-

зволяет, в частности, получить такие характеристики молекулярной подвижности, как спектры времен релаксации, энергию активации процесса, размер кинетической единицы движения. В гетерофазных системах, помимо этой информации, относящейся к индивидуальным компонентам, можно получать дополнительные сведения о межфазном взаимодействии.

В настоящее время имеется широкий набор средств ДМА. Универсальных приборов, одинаково хорошо работающих в области твердого и текучего состояния, не существует. Практика показывает, что для решения поставленных задач при исследовании полимерных систем нужно иметь, по крайней мере, два прибора. Один из них должен быть специализирован для ДМА в твердом состоянии, другой – для областей высокоэластического и текучего состояний.

Одним из эффективных и надежных твердотельных механических спектрометров является крутильный маятник. Этот прибор позволяет реализовать корректное измерение (вязко) упругих свойств материалов в диапазоне от сотен гигапаскаль до долей мегапаскаля.

Для измерения вязкоупругости высокоэластичных и текучих систем большими инструментальными возможностями обладают новые приборы – Фурье-реометры, которые позволяют быстро получать частотные зависимости комплексного модуля упругости при различных температурах. В случае разработанного в лаборатории реологии ИНХС РАН прибора проба тестируемого вещества составляет доли миллиграмма. Это особенно важно для лабораторного тестирования систем, синтезируемых в малых количествах, например, дендримеров.

Использование пары приборов – крутильного маятника и Фурье-реометра показывает высокую эффективность такого сочетания для изучения сложных систем, включая полимерные.

## СТРУКТУРНЫЕ ТЕОРИИ В РЕОЛОГИИ

<sup>1</sup>Столин А.М., <sup>2</sup>Стельмах Л.С., <sup>3</sup>Беляева Н.А.

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики  
и проблем материаловедения РАН,

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН,

<sup>3</sup>Сыктывкарский государственный университет, г. Сыктывкар

142432 Московская обл., г. Черноголовка

E-mail: amstolin@ism.ac.ru

Рассмотрены основные представления структурных теорий в реологии. Структурированные текучие системы, в которых течение сопровождается взаимным превращением структурных единиц и связанным с этим изменением вязкостных свойств, представляют собой обширный класс неньютоновских жидкостей. Процесс структурных превращений оказывается ответственным за интересные явления самоорганизации в таких системах (автоколебания, автоволны, диссипативные структуры). Интересные эффекты возникают при взаимодействии вязкоупругого деформирования и процесса структурных превращений. Показано, что в этом случае возможен режим течения с релаксационным характером колебаний напряжения. Отмечается, что этот режим оказывается возможным как при больших скоростях деформирования, так и при малых скоростях. При изучении критических явлений в структурированных системах возможно новое явление – образование диссипативных структур (пространственно-неоднородных состояний) в результате потери устойчивости однородного состояния при вискозиметрическом куэттовском течении. Такое явление известно во многих системах, особенно в сложных

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей «школы», код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355.

системах химической кинетики. Имея много общего с этими явлениями, модель течения не укладывается в рамки изученных уравнений и требует особого рассмотрения. С этих позиций дано объяснение структурному разнообразию химических волокон, получаемых при сдвиговом деформировании расплавов гибко-цепных полимеров вблизи температуры плавления.

Обсуждаются методические вопросы решения обратных задач реологии для определения параметров реологической модели, позволяющие проводить оценку интенсивности структурных превращений, вероятности ориентационных поворотов и деформации связей, в зависимости от природы растворителя и специальных добавок.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТОРФА ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКЦИИ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

*Суворов В.И.*

*Тверской государственный технический университет  
Тверь, набережная Афанасия Никитина, 22, ТГТУ, каф. ГПТС.  
E-mail: mnilem@tstu.tver.ru*

С позиций физико-химии дисперсных систем природного органического происхождения торф относится к полифракционной, многокомпонентной, полукolloидно-высокомолекулярной системе с признаками микромозаичной гетерогенности и полиэлектролитов. В связи с многообразием видового состава, свойств торфа возникает целый ряд сложных проблем, связанных с переработкой торфа и получением на его основе разнообразных видов продукции с заданными эксплуатационными характеристиками.

Так, производство коммунально-бытового топлива (формованный кусковой торф, брикеты, пеллеты) сопряжено с необходимостью получения водо- и гигростойкой продукции с высокой плотностью и прочностью, низкой крошимостью. При получении новых ионообменно-сорбционных материалов из торфа необходимо стремиться к повышению ионообменной способности на растворенные вещества (соли жесткости, железа, тяжелых металлов и т.п.), емкости сорбции (нефтемаслопродукты, масла, ПАВ, жиры и т.п.). При использовании торфа в качестве теплоизоляционных материалов возникают задачи понижения плотности продукции при сохранении основных характеристик на заданном уровне (прочность, коробление, водо- и биостойкость). При разработке технологий получения принципиально новых видов продукции из торфа (клеевые составы, сорбенты типа «пеноторф», жидкое топливо, мелиоранты и др.) воз-

никают аналогичные задачи, решение которых должно базироваться на основе физико-химической механики дисперсных систем.

Модифицирование предполагает изменение структуры и свойств торфяного сырья путем различных воздействий: физических полей, химических добавок, механической переработки, композиционирования и (или) их сочетаний. Например, введение наполнителей (угольная мелочь, крошка вспененных полимеров, отходы деревопереработки) в торфяную матрицу приводят к формированию таких структур, которые препятствуют развитию процессов усадки, разрыву сплошности материала при сушке формованной продукции, обеспечивают заданное качество композиционных видов топлива, теплоизоляционных плит. Сочетание механо-химической переработки торфа и физических воздействий позволило получить гранулированный сорбент с емкостью поглощения нефти до 35 г/г с.в., компоненты жидкого топлива из торфа.

Теоретический и практический опыт, достигнутый за последние десятилетия в этой области, позволил выявить, отработать и апробировать различные способы модифицирования торфяного сырья, установить связи типа «структура-свойства» и на их основе решить проблемы получения высококачественной продукции.

## ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ МОДЕЛИ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

*Траскин В.Ю.*

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.  
E-mail: traskine@yahoo.com*

Самопроизвольное внедрение жидкостей по границам зерен в поликристаллические твердые тела представляет собой крайний случай адсорбционного понижения прочности по механизму эффекта Ребиндера. Это явление наблюдается в системах, в которых межфазная энергия на границе твердое тело – жидкость очень мала и для внедрения жидкости может оказаться достаточно микронапряжений, всегда существующих на межзеренных границах вследствие разориентировки соседних кристаллитов и определяющих величину межзеренной энергии.

Количественное описание поведения поликристаллического ансамбля в целом требует знания не только средних значений, но и статистических характеристик энергий границ зерен. Зная параметры распределения величин межзеренных энергий поликристаллов, можно определить относительную долю высокоэнергетических границ, способных смачиваться жидкостью. Вопрос о степени связности смоченных границ эффективно решается с помощью теории перколяции, которая позволяет оценить структурные, транспортные и механические свойства гетерофазного материала на основе представлений о топологии перколяционной сетки. Каждая граница рассматривается как элемент классической трехмерной перколяционной «задачи узлов». Зная координационное число, можно найти порог перколяции – критическую концентрацию проводящих элементов (в на-

шем случае – смоченных границ зерен), начиная с которой образуется непрерывная сеть – бесконечный кластер смоченных границ.

Все оценки, следующие из теории перколяции, строго применимы лишь к бесконечным системам. Переход к конечным (экспериментально наблюдаемым) системам требует внесения определенных поправок, которые найдены для ряда конкретных случаев и могут служить основой для прямого сопоставления результатов теоретических расчетов или компьютерного моделирования и данных, получаемых в ходе физических экспериментов. Кроме того, описанная выше схема предполагает, что свойства межзеренных границ пространственно некоррелированы (смачиваемость любой границы не зависит от окружения). Для реальных систем это, вообще говоря, неверно, в связи с чем возникает необходимость учета влияния окружения межзеренных границ на их смачиваемость (эффект корреляции). В многофазных поликристаллических системах возможны намного более сильные проявления эффекта корреляции из-за различия в смачиваемости границ разных видов. При исследовании таких систем нельзя ограничиваться только определением средней доли смачиваемых границ и обобщенным учетом пространственной структуры (среднее координационное число зерен), а нужно рассматривать конкретные структурные модели. Важнейшей характеристикой для таких систем является положение критической поверхности, отвечающей нахождению системы на пороге перколяции.

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА, РЕОЛОГИЯ И ВИБРОРЕОЛОГИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

*Урьев Н.Б.*

*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН  
119991, Москва, Ленинский проспект 31, тел. 955-46-42  
E-mail: uriev@phyche.ac.ru*

Классическая реология структурированных дисперсных систем, основу которой составляет построение полных реологических кривых течения (П.А. Ребиндер с сотр., 1956 г) [1], базируется на представлениях о континуальном механизме разрушения коагуляционных структур в условиях сдвиговой деформации с возрастающей скоростью. Однако, как было установлено позднее [2], наличие физико-химической неоднородности (в частности, лиофильно-лиофобной мозаичности) поверхности частиц, их полидисперсность и анизотричность, характерные для большинства реальных дисперсных систем, приводят к кардинальным изменениям характера их течения: проявлению агрегатного механизма разрушения структуры, к появлению необратимых разрывов сплошности и, как следствие, к возникновению чередующихся слоистых твердо- и жидкообразных слоев, ориентированных в направлении сдвига. Во многих случаях это приводит к невозможности достижения наименьшего уровня вязкости предельно разрушенной структуры. Устранение этих явлений становится возможным в условиях сочетания непрерывного сдвига и ортогонально направленной осцилляции.

Экспериментально и теоретически доказана возможность и реализованы условия для достижения истинной максимальной теку-

---

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №06-03-32232.

чести концентрированных дисперсий в условиях сочетания сдвига, осцилляции и модифицирования поверхности частиц с помощью эффективных добавок ПАВ [2-4].

Комплекс этих исследований в сочетании с теорией динамики контактных взаимодействий между частицами лежит в основе развитой в последние годы новой области физико-химии дисперсных систем – физико-химической динамики [4].

### **Литература**

1. *Ребиндер П.А.* Избранные труды. М.: Наука, 1979, с.81.
2. *Урьев Н.Б.* Высококцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980, 320 с.
3. *Урьев Н.Б., Потанин А.А.* Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992.
4. *Урьев Н.Б.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39-61.

## УСТНЫЕ СООБЩЕНИЯ

### ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗНЫХ ТОВАРНЫХ МАРОК

*Алексеев В.Н.*

*Институт химии нефти СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, 3, Россия.*

*Факс (3822)258 – 457, E-mail: bav@ipc.tsc.ru*

Для управления фильтрационными потоками в нефтяном пласте на основе метилцеллюлозы и карбамида разработан гелеобразующий состав «Метка». Для оптимизации его характеристик мы исследовали несколько образцов полимеров разных товарных марок (Китай).

Определяли наибольшее возникающее при деформировании растворов механическое напряжение  $\tau$  – непосредственно наблюдаемый экспериментально параметр. Использовали ротационный вискозиметр Нааке с герметичным измерительным узлом в виде пары коаксиальных цилиндров (PZ39).

В начале наблюдается некоторое снижение напряжения сдвига, которое можно интерпретировать как соответствующее уменьшение вязкости. Затем происходит практически мгновенное возрастание механических напряжений и исчезновение монотонности рассматриваемой зависимости  $\tau$  от температуры. Эти изменения характера течения в межцилиндровом пространстве связаны с фазовым переходом раствора при достижении критической температуры. Синхронное возникновение частиц новой фазы коллоидного размера

и их кооперативное взаимодействие приводят к возникновению вязкоупругого тела.

В таблице приведены температуры гелеобразования и максимальные измеренные значения напряжения  $\tau$ .

Температуры гелеобразования и максимальные значения напряжения сдвига исследованных растворов.

Товарная марка полимера и состав раствора	Концентрация, мас. %	Температура гелеобразования, °С	Напряжение сдвига $\tau$ , Па
МС 55RT 2000	1.5	74	401
МС 55RT 2000	1.5	83	152
Карбамид	20		
МС 55RT 4000	1.5	84	98
МС 55RT 4000	1.5	97	42
Карбамид	20		
НРМС 60RT 6000	1.5	84	116
НРМС 60RT 6000	1.5	96	198
Карбамид	20		

Таким образом, наилучшие реологические характеристики продемонстрировали растворы метилцеллюлозы МС 55RT 2000. Эта товарная марка может быть рекомендована в качестве основы гелеобразующих составов.

## **ЛЕЙКОЦИТ-ЗАВИСИМАЯ АГРЕГАЦИЯ ЭРИТРОЦИТОВ У ДОНОРОВ И БОЛЬНЫХ МИЕЛОМНОЙ БОЛЕЗНЬЮ**

*Ахуба Л.О., Еришова Л.И., Горбунова Н.А.*

*ГУ Гематологический научный центр РАМН.  
Москва*

Установлено, что спонтанная хемилюминисцентная активность лейкоцитов (ХЛ) у больных миеломной болезнью (МБ) превышает ХЛ у доноров в 6 раз. При стимуляции продигозаном лейкоциты больных МБ ХЛ у больных снижалась, что свидетельствует о снижении резерва активности. У доноров ХЛ в результате стимуляции возрастает в 2 раза. Обращает на себя внимание увеличение в 3 раза спонтанной активации лейкоцитов у больных в сравнении с аналогичными показателями у доноров при воздействии иммуномодулятором.

При исследовании изменений способности эритроцитов к агрегации у больных с МБ показано, что время образования линейных агрегатов у миеломных больных достоверно ниже, чем у доноров, а крупных – выше; гидродинамическая прочность агрегатов существенно увеличена. Кроме того, значительно нарушены процессы дезагрегации самых крупных эритроцитарных агрегатов.

В результате работы выяснено, что показатели микрореологии крови (агрегации и ригидности эритроцитов) больных МБ и доноров отличаются в цельной крови и в крови, лишенной лейкоцитов. Реак (показатель, характеризующий деформируемость эритроцитов) в реконструированной крови был в 2,5 раза меньше, чем в нативной. Также увеличивался показатель конеч-

ного размера агрегатов. На другие показатели: время образования линейных и крупных агрегатов, гидродинамическая прочность агрегатов лейкоциты у доноров значительное влияние не оказывали. Тогда как у больных МБ при индуцированной лейкопении наблюдались следующие изменения: уменьшалось время образования линейных агрегатов; общая гидродинамическая прочность агрегатов возросла в 1,6 раза; а индекс прочности особо крупных агрегатов значительно увеличился.

Из вышеперечисленных изменений большое значение для микроциркуляторного процесса имеет ускорение образования линейных агрегатов, усиление гидродинамической прочности и прочности самых крупных агрегатов. Такие изменения способны привести к замедлению кровотока и стимуляции к образованию тромбов в микрососудах, особенно при нарушениях процессов дезагрегации. Можно предположить, что лейкоциты, тем более с повышенной спонтанной активностью, как показано нами, участвуют в процессах агрегации- дезагрегации посредством выделения интерлейкинов, обеспечивающих разрушение агрегатов. Максимально эти закономерности проявляются при патологических состояниях, в частности, при МБ, развивающейся с выраженными нарушениями в процессе агрегации и дезагрегации и недостаточностью компенсаторных механизмов для сохранения микроциркуляторного гомеостаза при лейкопении.

## **ВЛИЯНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ СВС-ЭКСТРУЗИИ**

*Бажин П.М., Пономарев Р.Н., Столин А.М., Стельмах Л.С.*

*Институт структурной макрокинетики  
и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка*

Более 20 лет назад были начаты исследования процесса СВС-экструзии, основанного на сочетании горения и сдвигового деформирования горячих продуктов синтеза. Уже первые эксперименты по отработке экспериментальных схем этого процесса выявили необходимость учета реологического поведения материалов. Наиболее упрощенный подход учета роли реологического фактора состоит в ведении эффективной характеристики – температуры живучести  $T$ . При некоторой условности этой характеристики, можно считать, что выше этой температуры материал проявляет способность к пластическому течению, а ниже – затвердевает. Упрощенность такого подхода состоит в том, что рассматривается не зависимость температуры живучести от комплекса реологических свойств, а считается, что  $T = \text{const}$  и определяется из условий эксперимента. Приведены данные по измерению  $T$  для различных материалов.

Однако такой подход не позволяет рассчитывать процессы высокотемпературного деформирования и уплотнения, основными параметрами которого являются макроскопическая плотность, скорость и напряжения в материале. Однако переведенный в высокотемпературное состояние пористый материал является в реологическом отношении объектом малоизученным. Его специфика состоит в

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей «школы», код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355.

наличии большого объема пор (до 50 %) и изменении пористости в процессе уплотнения, а также в образовании в области предплавленных температур непрерывного каркаса из частиц тугоплавкой составляющей, который оказывает сопротивление деформированию.

Для качественного и количественного анализа неизотермического течения сжимаемых материалов при СВС-экструзии предложена реодинамическая модель. Важным моментом теоретического описания этого процесса является выбор реологических уравнений. Предполагается, что уплотнение материала происходит по механизму вязкого течения горячей массы в поры (согласно теории Я.И.Френкеля). Реологические свойства такой среды, т.е. способность к деформированию и течению, определяется свойствами твердой фазы, наличием и степенью пористости. Приведены основные результаты математического моделирования СВС-экструзии.

## **НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА МЕХАНИЗМЫ ТЕЧЕНИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ**

*Беленова Е.Г., Матухина Е.В., Разумовская И.В., Бузин М.И. \*,  
Щеголихина О.И. \*, Васильев В.Г.\**

*Московский педагогический государственный университет,  
119882 Москва, ул. Малая Пироговская, 1.*

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

До настоящего времени считалось, что деформации в пластических кристаллах (ПК) осуществляются по дислокационному и вакансионному механизмам, свойственным обычным кристаллам.[1]

Проведенные нами комплексные исследования реологических и структурных характеристик ряда мезоморфных органоциклотетrasilоксанов (ЦТС) показали, что, благодаря полидисперсности мезоморфных доменов, ПК могут проявлять себя в реологическом поведении и как дисперсные гетерогенные системы, характеризующиеся уникальной аномалией вязкости. Характер реологического поведения ЦТС обусловлен их макроструктурными изменениями.

Изменение параметров капиллярного течения позволяет не только целенаправленно формировать структуру экструдатов ЦТС, но и воздействовать на характер структурно-морфологической эволюции, происходящей в них со временем. При этом разделена роль параметров экструзии и условий кристаллизации в формировании окончательной структуры экструдатов. Установленные закономерности для структурных и реологических характеристик экструдатов позволяют предположить наличие двух конкурирующих механизмов течения.

---

Работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ № 07-03-00970.

Для дополнительной проверки данной гипотезы исследованы структурные и реологические характеристики впервые синтезированного представителя ряда ЦТС: *цис*-[тетра(этил)(триметилсилокси)]циклотетрасилоксан (ЦТС-Э), кристаллизующегося ниже 0°C. Полученные данные коррелируют с данными для остальных ЦТС, тем самым подтверждая наши гипотезы о механизмах течения.

Также исследовано фазовое поведение и закономерности течения смеси (ЦТС-Э) и *цис*-[тетра(фенил)(триметилсилокси)]циклотетрасилоксана и проведено сопоставление полученных характеристик с ранее установленными данными для смесей другого состава.

1. Sherwood, N. The Plastically Crystalline State. (Orientationally-disordered Crystals) (Wiley NewYork, London), 1979, p.1-282.

## РЕОЛОГИЯ КОЛЛОИДНОГО ТЕЛА В ПРОЦЕССЕ СУШКИ

*Билык В.А.*

*ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова»*

*НАН Беларуси,*

*Беларусь, Минск, 220072, ул. П.Бровки, 15. E-mail: snowsoft@tut.by*

Известно, что вязкоупругие параметры коллоидного тела полностью определяют напряженно-деформированное состояние в процессе сушки, для которого уравнение в одномерном случае имеет вид

$$2G_0(t)\varepsilon(t) = \sigma(t) + \int_{t_0}^t \Gamma(t, \tau)\sigma(\tau)d\tau \quad (1)$$

где  $\sigma$  – напряжение сдвига;  $\varepsilon$  – деформация сдвига. В уравнение (1) вводится макрокинетический параметр  $\beta$ , отражающий кинетику изменения свойств материала, в том числе механических. Т. о. параметры  $G_0$  и  $\Gamma$  являются функцией параметра. В связи с этим применяется динамический метод измерения структурно-механических свойств материала, который позволяет определить параметры этого уравнения в реальном масштабе времени как функции параметра  $\beta$ .

Цель работы – определение параметров уравнения как функции макрокинетического параметра  $\beta$  при сушке коллоидного тела испытывающего переход в капиллярно-пористое.

Из результатов экспериментальных исследований получена зависимость параметра  $\beta$  от влажности  $u$ , которая определяется выражением  $\beta = (u + 1)/(u_0 + 1)$ , где  $u_0$  – начальная влажность. В качестве макрокинетической функции для данного процесса сушки

выбрано выражение  $\dot{\beta} = K(T)(1 - \beta)$ , позволяющее разделить зависимости температуры  $K(T)$  и влагосодержания в виде параметра  $\beta$ .

Показано, что в данном случае справедливо выражение, которое является приближением решения уравнения (1) в области изображений,

$$G^* = G_0 + G_1 \cdot \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (2)$$

где  $G^*$  – комплексный модуль упругости;  $G_0$  – мгновенный модуль упругости;  $G_1$  – релаксирующий модуль упругости;  $\omega$  – частота.

Изучены вязкоупругие свойства при изменении состояния материала от коллоидного тела до капиллярно-пористого в зависимости от параметра  $\beta$ .

Определены функциональные зависимости параметра  $G_1$ ,  $G_0$  и времени релаксации  $\tau$  от параметра  $\beta$ : для  $G_1$  и  $\tau$  гиперболические, а для  $G_0$  показательная.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ДЛЯ ДЕМПФИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ**

*Билык В.А., Бедик Н.А.*

*ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова»  
НАН Беларуси,  
Беларусь, Минск, 220072, ул. П.Бровки, 15. E-mail: snowsoft@tut.by*

Явление обратимого повышения эффективной вязкости электрореологических жидкостей (ЭРЖ) при наложении электрического поля создает предпосылки для использования этих сред в различных демпфирующих устройствах. В электрическом поле происходит значительный прирост эффективной вязкости ЭРЖ и увеличение декремента затухания демпфирующего устройства. Является актуальным создание новых высокостабильных рецептур ЭРЖ, которые способны работать при высоких температурах, не ухудшая свои реологические и демпфирующие характеристики.

Исследованы зависимости эффективной вязкости и предельного напряжения сдвига от величины приложенного электрического поля ЭРЖ. В качестве дисперсной фазы использовались неорганические оксиды, дисперсионной средой служило трансформаторное масло. Показано влияние температурного фактора на предельное напряжение сдвига ЭРЖ. Определены декременты затухания колебательной системы, в которой использовались исследуемые среды.

Установлено, что максимальный прирост эффективной вязкости в электрическом поле проявляет ЭРЖ на основе составного наполнителя (оксид хрома и аэросил). Выбранная композиция обладает стабильностью электрореологических свойств при нагреве до 100° С и требуемыми демпфирующими характеристиками.

## **ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИИ**

*Волкова Т.С., Бейдер Э.Я.*

*ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, 105005, г. Москва, ул. Радио, д.17*

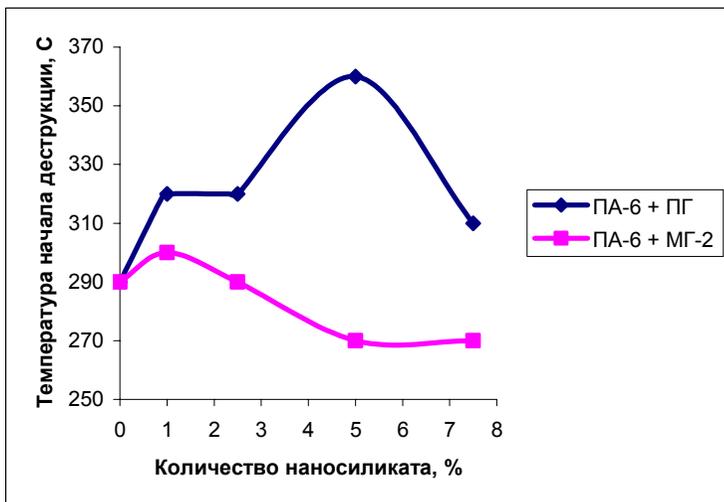
Создание пожаробезопасных термопластичных материалов является актуальной задачей. Для снижения горючести термопластов активно используются антипирены. Применение галогенсодержащих антипиренов приводит к образованию большого объема дыма и к загрязнению окружающей среды. По литературным данным известно, что введение в полиолефины, в ПА-6 небольших количеств наносиликатов значительно снижает их горючесть.

В настоящем докладе представлены результаты исследования зависимости пожаробезопасных, механических и термомеханических свойств композиций на основе полисульфонов и полиамида от содержания в них слоистых наносиликатов. В качестве полимерных матриц исследованы полисульфоны ПСК-1 с  $T_{ст} = 185^\circ \text{C}$ , ПСФФ-70 с  $T_{ст} = 238^\circ \text{C}$  и ПА-6. В качестве модификаторов использовали природный и органически модифицированный силикаты.

Смешение компонентов проводили в лабораторном одношнековом экструдере «Камила».

Результаты испытаний показали, что введение в полимеры слоистых наносиликатов ведет к снижению времени остаточного горения, увеличению предела прочности и модуля упругости при изгибе, повышению температуры начала деструкции (рис.1) и верхнего предела рабочих температур. Оптимальное соотношение характеристик наблюдается при содержании наносиликатов в композициях 2,5 - 5%.

Рисунок 1. Температура начала деструкции композиций на основе ПА-6 с различным содержанием наносиликатов



## РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

*Газизуллин И.Ф.*

*Химический факультет*

*Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова*

*E-mail: ilyasg@mail.ru*

Изучение особенностей реологического поведения кристаллов, содержащих центры окраски, актуально для прогнозирования поведения соляных пластов, предназначенных для хранения радиоактивных отходов в сложных условиях совместного воздействия ионизирующего излучения, механических напряжений и влажности.

Монокристаллы NaCl и KCl аддитивно окрашивали в парах металлического натрия. Для этого была разработана методика (нагревание в автоклаве в присутствии натрия в течение 1,5 часов до 750 или 650° С соответственно с последующим быстрым охлаждением). При этом в кристалле происходила быстрая коалесценция точечных дефектов с образованием частиц коллоидного натрия. Средний размер частиц определялся спектрофотометрически и составил около 40 нм. Было исследовано реологическое поведение окрашенных монокристаллов в присутствии собственных насыщенных растворов методом индентирования, обеспечивающим плавное уменьшение приложенного напряжения по мере внедрения сферического индентора в кристалл. Ранее на неокрашенных кристаллах было показано, что на первом этапе деформирования (при напряжениях выше предела текучести) деформация описывается как термически активируемый процесс скольжения дислокаций, а при меньших напряжениях заметная деформация наблюдается лишь в присутствии

воды по механизму рекристаллизации через раствор (рекристаллизационная ползучесть). Наглядным доказательством этого механизма служит образование вокруг индентора валиков соли, обесцвеченных в результате перекристаллизации через раствор.

Установлены значительные различия в реологическом поведении окрашенных и неокрашенных монокристаллов на первом этапе деформирования как на воздухе, так и в присутствии водных растворов. Доказано, что на втором этапе деформирования – при реализации механизма рекристаллизационной ползучести – процесс лимитируется диффузией растворенного вещества в зазоре между кристаллом и индентором.

## **ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

*Гдалин Б.Е., Фельдштейн М.М., Чалых А.Е.*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

Акриловые сополимеры находят широкое применение в различных отраслях промышленности и фармации в качестве адгезивов, чувствительных к давлению. В частности, они используются в трансдермальных терапевтических системах, предназначенных для подачи лекарственных веществ через кожу человека. Для ускорения транспорта лекарства через кожу часто используются ПАВ, которые могут оказывать значительное влияние на реологические и адгезионные свойства акриловых сополимеров.

Методом оптической колориметрии были построены фазовые диаграммы состояния для бинарных и тройных систем акриловый адгезив, ПАВ, растворитель. Адгезионные свойства изучены методами отслаивания адгезионной пленки от субстрата и зондированием липкости (Probe Tack). Показано, что не все ПАВ совместимы с акриловыми адгезивами. Фазовый распад смесей по аморфно-кристаллическому типу обычно сопровождается падением адгезионных характеристик (сила отслаивания, максимальное напряжение, практическая работа адгезии) Фазовое расслоение с образованием двух аморфных фаз может не сопровождаться уменьшением адгезии. В любом случае, смешение акрилового адгезива с лекарственными веществами и ПАВ чаще всего сопровождается увеличением текучести систем.

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АГАРОЗЫ И ПОЛИАКРИЛАМИДА

*Гопин А.В.*

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова  
Москва 119992, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

В последние годы большое внимание уделяется исследованию проблемы локализации акустической энергии в биологических системах на искусственно созданных неоднородностях. Этот интерес объясняется реальной возможностью практического применения этого явления в различных областях медицины. Удобным объектом для лабораторного моделирования этого явления представляются различные гидрогелевые системы. Так гидрогели на основе агарозы и полиакриламида находят широкое применение в качестве фантомов биологических тканей. Введение же в гидрогелевую систему микрокристаллов твердофазных включений приводит к увеличению интенсивности кавитационных процессов, возникающих в ультразвуковом поле, а также к существенному увеличению скорости нагрева гелевого образца [1].

Целью данной работы являлось выявление влияния концентрации и природы твердофазных включений, а также протекающих в присутствии ультразвукового поля в гидрогелевых образцах тепловых и кавитационных процессов на их механические свойства. В качестве модельных систем нами были выбраны гидрогели на основе агарозы и полиакриламида, в качестве твердофазных модификаторов – гидроксипатит, сульфат бария, гидроксид железа (III) и кальциевая соль терафтала (октанатриевая соль окта-4,5-карбоксифталоцианина кобальта). Для различных гидрогелевых образцов, подвергавшихся и неподвергавшихся ультразвуковому воздействию, были

получены кривые напряжение-деформация. В ходе работы выявлены зависимости механических свойств гидрогелевых систем от природы и концентрации модификатора и интенсивности ультразвукового воздействия. Предложен метод оценки интенсивности протекания кавитационных процессов в гидрогелевых системах.

1. А.Л. Николаев, А.В. Гопин, В.Е. Божевольнов, Н.В. Андропова, Д.В. Филоненко, Е.М. Трещалина. Твердофазная соносенсбилизация в полимерных средах // Сборник трудов. XVIII сессия Российского акустического общества, 11-15 сентября 2006 г. Таганрог, Т. 3.

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТЕЧЕНИЙ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Гусев А. С.

*Алтайский государственный технический университет им.  
И.И.Ползунова, 656037, г. Барнаул, пр. Ленина, 46*

Проверка любой реологической модели заключается в сравнении результатов численного моделирования какого либо течения растворов и расплавов полимеров с экспериментальными данным.. В настоящей работе на основе реологического определяющего соотношения полученного ранее было рассмотрено простое осциллирующее сдвиговое течение смесей линейных полимеров. Сравнение результатов численного расчета динамических характеристик двухкомпонентных смесей линейных полимеров, полученных по формулам

$$G' = \frac{c_1 n_1}{c_1 n_1 + c_2 n_2} G'_1 + \frac{c_2 n_2}{c_1 n_1 + c_2 n_2} G'_2; G'' = \frac{c_1 n_1}{c_1 n_1 + c_2 n_2} G''_1 + \frac{c_2 n_2}{c_1 n_1 + c_2 n_2} G''_2,$$

где  $G'_1, G'_2, G''_1, G''_2$  — значения модуля упругости и модуля потерь полимеров с молекулярными массами  $M_1$  и  $M_2$ ;  $c_1, c_2$  — весовая концентрация полимера в смеси;  $n_1, n_2$  — число макромолекул в единице объема, с экспериментальными данными показало хорошее их соответствие.

Так же в работе были рассмотрены более сложные течения: наложения малых осциллирующих колебаний на простое сдвиговое течение в параллельном и ортогональном сдвигу направлениях. Чис-

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 06-01-00402).

ленные расчеты проводились на основе модели нулевого приближения, которая после проведения обезразмеривания имеет вид

$$\tilde{\sigma}_{ik} = -p\delta_{ik} + \tilde{a}_{ik};$$

$$De \frac{d}{dt} \tilde{a}_{ik} - We \tilde{v}_{ij} \tilde{a}_{jk} - We \tilde{v}_{kj} \tilde{a}_{ji} + \left( 1 + \frac{We(\kappa - \beta) \tilde{a}_{jj}}{3} \right) \tilde{a}_{ik} = 2\tilde{\gamma}_{ik} - We\beta \tilde{a}_{ij} \tilde{a}_{jk},$$

где  $\tilde{\sigma}_{ik}$  — тензор напряжений;  $p$  — давление;  $\delta_{ik}$  — дельта символ Кронекера;  $\tilde{a}_{ik}$  — тензор анизотропии;  $\tilde{v}_{ik}$  — тензор градиентов скорости;  $We$  — число Вейссенберга;  $De$  — число Деборы;  $\kappa, \beta$  — феноменологические параметры модели;  $\tilde{\gamma}_{ik}$  — симметризованный тензор градиентов скорости. Полученные результаты численных расчетов качественно не противоречат известным экспериментальным данным.

## **СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННОГО ОЛИГОЭФИРА И ВОДЫ**

*Дрожжин Д.А.<sup>1</sup>, Кандырин Л.Б.<sup>2</sup>, Кулезнев В.Н.<sup>2</sup>, Урьев Н.Б.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup> РФ, 119991, г. Москва, Ленинский просп., 31, ИФХЭ им. А. Н.  
Фрумкина РАН,*

*E-mail: uriev@phsye.ac.ru.*

*<sup>2</sup> РФ, 117571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86, МИТХТ им. М. В. Ло-  
моносова,*

*E-mail: kuleznev@mitht.ru*

В последнее время возрос интерес к разработке новых типов полимер-минеральных композиционных материалов с комплексом ценных свойств, в которых минеральные вяжущие и водонерастворимые терморезистивные олигомеры присутствуют приблизительно в равных количествах и минеральное вяжущее твердеет в матрице отверждающегося олигомера. Вопросы структурообразования таких систем практически не изучены. Настоящая работа посвящена изучению структуры и реологических свойств ненаполненных и наполненных водо-олигомерных эмульсий на основе ненасыщенного олигоэфира и воды, которые являются основой для получения полимер-минеральных композитов.

При введении воды в олигомер, даже без применения ПАВ, были получены устойчивые эмульсии, стабильность которых уменьшалась от 10 дней до нескольких минут при увеличении концентрации воды. По мере роста содержания воды в эмульсиях, обнаружено 4-х кратное повышение их вязкости по сравнению с вязкостью исходного олигомера и появление псевдопластичности вплоть до момента обращения фаз (34% об. воды), после наступления которого вязкость обратных эмульсий резко падает.

В качестве наполнителей для водо-олигомерных эмульсий были использованы: 1) минеральные вяжущие – портландцемент и строительный гипс, химически взаимодействующие с водой, но отличающиеся сроками гидратации (время начало схватывания: 45 и 5 минут, соответственно); 2) инертный наполнитель – маршалит. Установлено, что реологическое поведение наполненных эмульсий хорошо описывается степенным уравнением, в котором изменение их относительной вязкости является степенной функцией «свободного объема» наполненных эмульсий. Показатель степени степенного уравнения возрастает при переходе от маршалита к активным наполнителям (цемент, гипс). При изучении микроструктуры наполненных эмульсий было обнаружено, что межфазное взаимодействие на границе наполнитель-матрица определяет распределение наполнителей в фазах эмульсий: так, например, маршалит концентрируется в водной фазе, цемент – в олигомерной. Гипс в процессе гидратации переходит из олигомерной фазы в водную.

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СТЕКЛЕ И КРЕМНИИ

*Емелина А.И., Есипова Н.Е.*

*Институт физической химии и электрохимии РАН,  
119991, Москва, Ленинский пр-т, 31*

В большом числе случаев в природе и в технике процесс взаимодействия материала с окружающей средой проходит в условиях, когда материал испытывает внешние нагрузки и деформацию. Если вспомнить о существовании поверхностного натяжения (не говоря уже об атмосферном давлении) и тот факт, что большинство твердотельных реакций происходит на поверхности, то нужно признать, что в природе любой физико-химический процесс идет под напряжением.

Взаимодействие фтористоводородной кислоты с кремнеземом, сопровождается растворением последнего. Скорость любой реакции определяется химическим сродством. Для данной химической реакции химическое сродство имеет вид

$$A = \mu_{\text{SiO}_2} + 4\mu_{\text{HF}} - \mu_{\text{SiF}_4} - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

где  $\mu$  – символ химического потенциала вещества. Только химический потенциал  $\mu_{\text{SiO}_2}$  испытывает непосредственное влияние деформации образца. Чем выше химический потенциал кремнезема, тем больше химическое сродство, а, значит, и скорость растворения кремнезема. Еще Гиббсом было показано, что в условиях постоянства внешнего давления химический потенциал вещества твердого тела определяется плотностью свободной энергии. Последняя увеличивается при деформации. Отсюда и следует, что любая деформация материала всегда приводит к ускорению его растворения.

В работе исследованы механохимические эффекты в процессах растворения изогнутых пластинок стекла и кремния в водных растворах фтористого водорода и гидроксида калия. Особое внимание уделено эффекту знака деформации, обусловленному наличием исходного поверхностного напряжения твердого тела. Прямое визуальное наблюдение перемещения границ изогнутых пластин твердого тела с вогнутой и выпуклой сторон подтверждает существование механохимического эффекта знака деформации. Преобладание растворения на вогнутой стороне свидетельствует об отрицательном знаке поверхностного напряжения стекла и кремния на границе с раствором, что можно объяснить образованием двойного электрического слоя. Наблюдение эффекта знака деформации для стекол и кремния показало, что процесс растворения может сопровождаться характерным для этих систем образованием гель-слоя.

**АДАПТАЦИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖФАЗНОГО  
НАТЯЖЕНИЯ ПО ПРОФИЛЮ КАПЛИ В  
ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ПАВ НА ПОДВИЖНЫХ  
ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ**

*Каменной И.В., Богданова Ю.Г.*

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра коллоидной химии*

*E-mail: bogd@colloid.chem.msu.ru*

Исследование закономерностей формирования межфазных адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ) чрезвычайно важно для изучения их реологического поведения. Межфазное натяжение является основной характеристикой таких систем ( $\sigma$ ). Существует большое число детально разработанных методов определения межфазного натяжения. Тем не менее, величины  $\sigma$ , определяемые экспериментально различными методами, часто плохо согласуются между собой. Это связано как с трудностями адаптации методов измерения межфазного натяжения к конкретным системам, так и с проведением измерений в неравновесных условиях.

Для исследования закономерностей формирования адсорбционных слоев ПАВ весьма удобен метод измерения межфазного натяжения по профилю капли в гравитационном поле. Этот метод в различных модификациях (лежащей и висящей капли) используется уже много лет, однако повышение точности и воспроизводимости метода актуально до сих пор. Новые перспективы решения этой проблемы открывает метод численной обработки цифрового изображения капли. В данной работе метод измерения межфазного натяжения по профилю капли в гравитационном поле использован для исследования ад-

сорбционных слоев неионогенного ПАВ тритон X-100 на границах водный раствор-воздух и водный раствор-октан. Для анализа изображения использовался градиентный метод локальной пороговой обработки. Показано, что наибольшей точностью и воспроизводимостью характеризуется метод висящей капли. Предложено использовать этот метод как относительный, предварительно уточняя масштабный фактор по эталонной жидкости с известным поверхностным натяжением. Предложенный подход коррекции масштабного фактора позволяет минимизировать ошибку, наиболее существенную и трудно устранимую при определении межфазного натяжения данным методом. Интенсивное развитие портативной и недорогой цифровой видеотехники, а также численных методов решения дифференциальных уравнений позволяет расширить диапазон применения данного метода, разработать установки для учебных целей и тензиометрических исследований в полевых условиях при добыче полезных ископаемых и экологическом мониторинге.

## **РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕР-НАНОАЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ**

*Карбушев В.В., Семаков А.В., Константинов И.И., Куличихин В.Г.*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

Наноалмазы детонационного синтеза (НА) обладают большой удельной поверхностью (250-450 м<sup>2</sup>/г) и имеют не привычную гладкую поверхность, а “бахрому” кислородсодержащих функциональных групп. Отсюда следует чрезвычайно сильная склонность частиц НА к агрегации. Поэтому основной проблемой при создании полимер-алмазных композитов является достижение высокой степени дисперсности НА. В данной работе особое внимание было уделено разработке и развитию способов получения композиционных материалов на основе термопластичной полимерной матрицы. Исследована структура и механические свойства композиционных материалов на основе полимеров различной природы (аморфных и жидкокристаллических термопластов) и наноалмазов. Получение композитов осуществляли: растворным способом (диспергирование наполнителя в низкоконцентрированном растворе полимера в условиях непрерывного воздействия ультразвуком с последующим получением композитных плёнок методом полива); т.н. методом коллоидного осаждения (распределение НА в жидкой, инертной по отношению к полимеру, среде с последующим введением порошкообразного полимера в поле ультразвука и выделением готового композитного порошка фильтрацией и сушкой); механическим смешением в расплаве (в условиях ламинарного течения и в режиме гидравлической кавитации на режиме «срыва»), а также методом приготовления

суперконцентрата и его последующего разбавления. Для оценки распределения частиц НА в смеси были использованы методы оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам построены при помощи компьютерной программы анализа микрофотографий, созданной в оболочке Mathlab. Наилучшей степени дисперсности удалось добиться методами коллоидного осаждения и смешения на режиме срыва. Для оценки размеров агрегатов в сильноразбавленных гидрозолях НА использовали метод фотон-корреляционной спектроскопии. Визуализацию морфологии потока наполненных систем при радиальном сдвиге проводили на мини-реометре, сконструированном в лаборатории реологии, в прозрачном узле сфера-плоскость, характеризующимся нелинейным ростом напряжений по радиусу от периферии к центру. Стационарный сдвиг инициирует рост агрегатов, причём при переходе от ньютоновской к упругой дисперсионной среде изменяется механизм агрегации от радиального к кольцевому.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ НАРУШЕНИЙ АГРЕГАЦИИ И ДЕФОРМИРУЕМОСТИ ЭРИТРОЦИТОВ ПРИ В-КЛЕТОЧНОЙ ЛИМФОМЕ.**

*Кесельман, М.Р. Еришова Л.И.*

*ГУ Гематологический научный центр РАМН*

Нами проанализирован случай В-клеточной лимфомы с нарушением реологических свойств крови в исходном состоянии, на фоне миелотоксического агранулоцитоза (после проведения полихимиотерапии) и при введения ростовых факторов (нейпоген).

Полученные нами визкозиметрические исследования крови, плазмы свидетельствуют о снижении асимптотической вязкости крови и вязкости крови при низких скоростях сдвига при миелотоксическом агранулоцитозе. При введении ростовых факторов наблюдается тенденция к угнетению эритропоэза и усилению эритродиереза, увеличение популяции низкостойких ригидных форм эритроцитов при снижении количества регенераторных форм. Клинически диагностируемая анемия сопровождается снижением деформируемости эритроцитов лишь на последнем этапе наблюдения. Использование данных разработанной нами математической модели (по реометрической кривой), позволило выявить ранние (до проведения ПХТ) нарушения микрогемореологических показателей  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$ , характеризующие агрегацию, дезагрегацию и деформируемость эритроцитов, которые никак не проявляют себя при использовании стандартных методов исследования реологических свойств крови.

Таким образом, проведение детального анализа реометрической кривой с обработкой по новой модели с учетом  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  показателей является целесообразным для исследования изменений микрогемореологических свойств крови у больных гемобластозами, что позволяет обнаруживать их ранние нарушения и в последующем учитывать при терапевтических воздействиях.

## **ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕЕМТЕРА ОТ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ ДЛЯ МОНОЛИТНЫХ КОЛОНОК НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ**

*Козин А.В., Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29; E-mail: kurganov@ips.ac.ru*

Свойства монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля были проанализированы с использованием 4 различных вариантов уравнения Ван-Деемтера (классическая модель Ван-Деемтера, модели Гиддингса I и II, модель Нокса). Три из четырех использованных моделей: классическая модель, модель Гиддингса I, учитывающая взаимосвязь эффектов уширения хроматографической зоны и происходящих от продольной и радиальной диффузии, и модель Нокса, отдающая предпочтение динамическим процессам в подвижной фазе, как основному источнику уширения хроматографической зоны, приводят к получению отрицательных значений параметра  $A$ . Поскольку отрицательные значения параметра  $A$  не имеют физического смысла, то эти модели не в состоянии адекватно описать экспериментальное поведение монолитных колонок в газовой хроматографии. Использование второй модели Гиддингса, учитывающей влияние перепада давления в колонке на поведение параметров  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $E$ , и преобразованной с учетом повышенного давления, используемого с монолитными колонками, позволило получить правдоподобные значения параметра  $A$  для монолитных колонок, но приводит к получению сильно завышенных коэффициентов диффузии сорбата. Аппроксимация экспериментальных данных

---

Работа выполнена при финансовой поддержке российского фонда  
фундаментальных исследований (№ проекта 05-03-32119).

этой моделью приводит также к выводу о том, что вкладом процессов массопередачи между подвижной и неподвижной фазами в уширение хроматографической зоны можно практически пренебречь, что плохо согласуется со свойствами газохроматографических систем.

Таким образом, ни одна из использованных моделей не смогла дать адекватного описания поведения капиллярной монолитной колонки в газовой хроматографии и эта проблема на сегодняшний день требует дальнейшего исследования.

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В МЕЖФАЗНЫХ СЛОЯХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Кузовлева О.А., Соловьева Т.С., Симакова Г.А.*

*Московская Государственная Академия Тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*

*119571 Москва пр. Вернадского, д. 86, корп. 1.*

В настоящее время в косметической промышленности в качестве стабилизаторов и загустителей эмульсий широко используются полимеры акриловой кислоты. Для научно-обоснованного выбора компонентов необходимо изучить поверхностную активность и реологические свойства межфазных адсорбционных слоев водорастворимого полимера, поскольку они обеспечивают устойчивость концентрированных эмульсий.

В работе исследованы водные растворы полиакриловой кислоты  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO})-]_n\text{H}$  с молекулярной массой  $2,1 \cdot 10^6$  (В.Ф. Goodrich) (марки карбопол-940).

Показано, что дифильные молекулы карбопола вследствие адсорбции на границе вода-воздух понижали поверхностное натяжение до 40 мН/м.

Исследованы реологические свойства межфазных адсорбционных слоев (МАС) карбопола на границе с воздухом в диапазоне концентраций  $6 \cdot 10^{-3} - 10^{-1} \%$ .

Для всех концентраций получены полные реологические кривые и определены структурно-реологические параметры МАС. С ростом концентрации карбопола величина предельного напряжения сдвига при  $\dot{\gamma} = 0,24 \text{ с}^{-1}$  возрастала от  $5,5 \cdot 10^{-3}$  до  $2,1 \cdot 10^{-2}$  мН/м; эффективная вязкость слоя повышалась от  $16,25 \cdot 10^{-3}$  до  $31,67 \cdot 10^{-3}$  мН·с/м, модуль сдвига увеличивался от  $8,33 \cdot 10^{-3}$  до  $29,17 \cdot 10^{-3}$  мН/м.

Для межфазных адсорбционных слоев карбопола, сформированных на границе водный раствор–воздух, характерно проявление упруго-эластических свойств. На кривых развития напряжения сдвига во времени ( $P_{ss}-\tau$ ) появлялся максимум, что соответствует пределу прочности структуры. С увеличением скорости деформации от 0,002 до 0,24 с<sup>-1</sup> существенно возрастала величина равновесного напряжения сдвига ( $P_{ss}$ ). По зависимости равновесного напряжения сдвига от градиента скорости построены реологические кривые течения МАС карбопола на границе с воздухом.

Реологические характеристики МАС карбопола (поверхностная вязкость и модуль упругости), пересчитанные с учетом толщины адсорбционного слоя на объемные, составили порядка  $10 \cdot 10^3$  мН/м<sup>2</sup>, что указывает на энтропийную природу обратимых деформаций, связанных с изменением взаимной ориентации элементов структуры слоя.

Показано, что присутствие карбопола в МАС поверхностно-активных веществ увеличивает стабильность косметических композиций.

## РЕОКИНЕТИКА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К.*

*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН  
119991, Москва, Ленинский пр., 31*

В предыдущих работах нами показано, что структурообразование в органо-неорганических системах, инициированное реакцией поликонденсации ТМОС, сопровождается фазовыми превращениями, связанными с образованием микро- и наноразмерных фаз. Целью настоящей работы являлось детальное изучение закономерностей этого процесса методами реокинетики.

В качестве объектов исследования использовали водные растворы поливинилпирролидона (ПВП)  $M_w \sim 1,25 \times 10^6$  и реакционно-способного неорганического мономера тетраметоксилана (ТМОС). Содержание алкоксисилана по отношению к полимеру варьировали в диапазоне 40 – 80 %мас. Общая концентрация компонентов в растворе составляла 5 %мас. Вязкость растворов определяли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде. Измерения проводили в диапазоне температур от 25 до 45°C.

Обнаружено два вида реокинетических кривых, характерных для исследуемых систем. Первый тип представляет собой кривую, состоящую из двух участков: индукционного периода ( $\tau$ ), в течение которого происходит незначительное возрастание вязкости растворов ( $\eta$ ); и участка с резким увеличением  $\eta$  вплоть до потери текучести раствора. Такой вид кривых характерен для смесей с содержанием ТМОС менее 50%. Установлено, что в данной концентрационной области индукционный период зависит от концентрации ПВП: чем больше содержание ПВП, тем он меньше.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32491а и 05-03-32503)

Второй тип характерен для смесей с содержанием ТМОС более 50 %. В этом случае при  $t < \tau$  происходит резкое уменьшение вязкости, практически до значения соответствующего растворителю. При  $t > \tau$  так же происходит нарастание вязкости и потеря текучести системы.

Установлено, что протяженность индукционного периода уменьшается по мере увеличения температуры проведения эксперимента. Рассчитана эффективная энергия активации процессов, приводящих к гелеобразованию в системе.

Обработка реокинетических зависимостей в рамках подхода, описанного в монографии Малкина А.Я. и Куличихина С.Г., позволила нам показать, что с формальной точки зрения структурообразование в системах с ТМОС аналогично отверждающимся системам.

Измерение оптической плотности исследуемых систем показало, что во всех случаях по мере гелеобразования наблюдается увеличение мутности, связанное с образованием частиц  $(\text{SiO}_2)_n$ . Отмечено, что в процессе гелеобразования в системе ПВП-ТМОС размеры рассеивающих центров остаются постоянными (40-90 нм), а повышение мутности системы связано с ростом количества частиц в единице объема.

Полученные результаты позволили нам высказать предположение о механизме структурообразования в органо-неорганической системе. На начальном этапе происходит реакции поликонденсации, которые приводят к образованию частиц  $(\text{SiO}_2)_n$  и адсорбции на их поверхности ПВП. После достижения определенной концентрации  $(\text{SiO}_2)_n$  макромолекулы ПВП образуют систему проходных цепей, что приводит к гелеобразованию в соответствии с коагуляционным механизмом. Высокая скорость роста количества частиц и, следовательно, скорость адсорбции полимера на их поверхности при концентрациях ТМОС более 50 % определяет аномальный характер реокинетических зависимостей.

## ПЕРКОЛЯЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СМАЧИВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ЗЕРНИСТЫХ ТЕЛ

*Куликов-Костюшко Ф. А. \*, Кучериненко Я. В. \*\**

*\* Химический и \*\* геологический факультеты*

*МГУ им. М. В. Ломоносова*

*E-mail: kosciuszko@colloid.chem.msu.ru*

Теория перколяции давно применяется при описании процессов распространения подвижной фазы в неоднородной среде. Известны и попытки применения ее аппарата к процессам разрушения. Однако сравнительно мало внимания уделяется моделированию вышеупомянутых процессов в регулярных ансамблях, состоящих из прочных зерен, связанных слабыми контактами. Еще меньше внимания уделяется тому факту, что зерна могут быть различны по своим свойствам.

Ограничимся рассмотрением смачивания / развития дефектов в системе размерности  $d$  на контактах размерности  $d - 1$ . Тогда смачиванию соответствует задача узлов — межзеренных контактов, контактирующих через кратные стыки; разрушению — задача связей (узлы — зерна, связи — межзеренные контакты). При этом для  $d = 2$ , в отличие от  $d = 3$ , эти задачи являются взаимно дополнительными и достаточно решить одну из них. В случае однофазных материалов, где все контакты равноценны, можно наперед задать вероятность  $p$  смачивания / развития дефектов на контакте (например, из соотношения Гиббса — Смита) и, зная топологическую структуру модели, определить свойства перколяционных кластеров. Для материалов, состоящих из зерен нескольких сортов, можно ввести усредненную

вероятность  $p = \sum_{i \leq j} p_{ij} C_{ij}$ , где  $C_{ij}$  — доля контактов между зёрнами сорта  $i$  и  $j$ . Однако, как показало проведенное моделирование на двухмерных (гексагональные и квадратные зёрна) и трехмерных (кубоктаэдрические и кубические зёрна) системах, задачи с формально равным  $p$  в однофазном и многофазном случае неэквивалентны (т. н. корреляционный эффект): многофазный случай может сильно отклоняться от однофазного по порогу перколяции  $p_c$  (значению  $p$ , при которой возникает глобально связанная система смоченных границ либо происходит разрушение образца) и структуре перколяционных кластеров.

В случае  $d = 2$  сильные отклонения порога перколяции от наблюдаемого в однофазной системе значения отмечаются в областях контрастирующих вероятностей смачивания / развития дефектов для разных типов межзеренных границ. Разность  $p_c - p$  может быть как положительной, так и отрицательной, а по модулю достигать величин  $\sim 0,10$ . Большой интерес представляет и сильное изменение структуры перколяционных кластеров в соответствующих областях. В случае  $d = 3$  в отношении смачивания корреляционный эффект выражен заметно слабее, чем при  $d = 2$ . В отношении же разрушения он может проявляться очень ярко, приводя к снижению порога перколяции в несколько раз по сравнению с однофазным материалом. Можно сделать вывод, что применение аппарата теории перколяции для изучения процессов смачивания и разрушения в многофазных материалах действительно требует знания не только усредненных свойств межзеренных контактов, но и свойств каждого вида этих контактов и точного состава материала.

# **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУР И ИХ ВЛИЯНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

*Кучин И.В.*

*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН*

*119991, Москва, Ленинский проспект 31. E-mail: u912@yandex.ru*

Как известно, реологические свойства дисперсных систем в наиважнейшей степени определяются процессами контактирования частиц твердой фазы, формирования из них микроструктуры, ее трансформации и разрушения при внешних воздействиях на дисперсную систему. Эффективным средством исследования таких процессов является метод моделирования (в том числе, компьютерного), позволяющий проследить эволюцию наиболее характерных явлений и глубже понять их механизм.

Моделирование системы твердых сфер в жидкости осуществлялось упрощенным методом стоковской динамики [1-3] с использованием закона Стокса для одиночной частицы. Находящиеся в потоке жидкости частицы испытывают со стороны среды силу вязкого трения Стокса, заставляющую их двигаться вместе с потоком. Взаимодействие частиц рассчитывалось путем задания потенциальной кривой с двумя энергетическими минимумами дальней и ближней коагуляции.

Результаты компьютерного моделирования дисперсной системы в динамических условиях демонстрируют многие характерные для данного состояния особенности ее поведения. Так подтверждаются явления образования при течении дисперсных систем слоев и агрегатов частиц, разрушение которых может осуществляться путем

---

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-03-32232).

подведения к системе дополнительной энергии в виде внешних механических воздействий (например, вибрации). Ортогональная осцилляция частиц дисперсной системы осуществляется посредством колебаний дисперсионной среды в направлении, перпендикулярном направлению течения. Вибрационное воздействие подобного вида позволяет резко увеличить текучесть дисперсии, поскольку способствует разрушению структурированных образований в дисперсной системе, заметно увеличивающих ее сдвиговую вязкость [4-6].

### **Литература**

1. J.F. Brady, G. Bossis. *Ann. Rev. Fluid Mech.* **20** 111 (1988).
2. D.R. Foss, J.F. Brady. *J. Fluid Mech.* **407** 167 (2000).
3. Н.Б. Урьев, А.В. Черемисов, А.Ю. Ткачев. *Коллоид. ж.* **61** (3) 413 (1999).
4. Н.Б. Урьев. *Успехи химии* **73**(1) 2004 с.39.
5. Н.Б. Урьев, И.В. Кучин. *Успехи химии* **75**(1) 2006 с.36.
6. Н.Б. Урьев. *Высококонцентрированные дисперсные системы*. Химия, Москва, 1980.

# **КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ТРОМБОЦИТАРНЫМ ЗВЕНОМ ГЕМОСТАЗА И РЕОЛОГИЕЙ КРОВИ У НЕКОТОРЫХ ГРУПП ГЕМАТОЛОГИЧЕСКИХ БОЛЬНЫХ**

*Локтева И.Д.*

*Гематологический научный центр Российской академии медицин-  
ских наук, Москва, Россия*

Тромбоцитарный гемостаз является первичным в активации системы свертывания крови. В процессе разрушения тромбоцитов из них выделяются практически все факторы свертывания. Тромбоцит – своеобразный орган, осуществляющий регуляторную, адаптационную функцию на клеточном уровне. Изменения со стороны гемостаза в процессе свертывания связаны с реологическими изменениями крови, а также, возможно, с появлением в кровотоке тромбоцитарных микровезикул. Проведены исследования количества и функциональной активности тромбоцитов крови больных (истинная полицитемия – 3-ое больных, тромбоцитемия – 12, эритремия – 5) до лечения и в различные сроки после лечения методом оценки спонтанной и индуцированной агрегации тромбоцитов на воздействие некоторых агонистов (АДФ, ристомидин, адреналин). Одновременно исследовались макрореологические показатели (вязкость крови, вязкость плазмы и гематокрит). У 3-х больных с истинной полицитемией и 5-ти больных с эритремией с целью лечения использован эритроцитаферез, у 12-ти больных с тромбоцитемией проводилась антиагрегантная терапия (продимин, аспирин, тромбо асс, плавикс в соответствии с показателями агрегатограммы и количеством тромбоцитов). Лечебный цитаферез проводили в несколько этапов. Параметры агрегатограммы в исходном состоянии у больных были по-

вышены по показателям спонтанной агрегации и агрегации, индуцированной АДФ (в среднем по группе 87,8%) и ристомицином (96,1%) и резко снижены при воздействии адреналина (3,94%), макрореологические параметры были также повышены. После первой процедуры лечебного цитафереза и по завершении его в показателях агрегатограммы наблюдалась относительная нормализация данных, за исключением агрегации, вызванной адреналином (20,2%). Полученные данные свидетельствуют о корреляционной зависимости между параметрами агрегационной активности тромбоцитов и макрореологическими показателями крови, а также об эффективности проводимой терапии, включая тромбоцитаферез.

## РЕОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НА- МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

*Макаров И.С. \*, Голова Л.К. \*, Матухина Е.В. \*\*, Плотникова Е.П. \*\**

*Институт нефтехимического синтеза*

*им. А.В.Топчиева РАН, Москва;*

*\*\* Московский педагогический государственный университет*

Разработана методология получения нанокomпозитов целлюлозы с Na-монтмориллонитом из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде (ММО) через стадию твердофазной активации компонентов системы целлюлоза – глина – ММО в условиях одновременного воздействия сдвиговых напряжений и давления с образованием «твердых» предрстворов, которые при последующем нагреве плавятся и переходят в текучее состояние.

Реологические исследования 10, 14 и 18% растворов целлюлозы в ММО с добавлением Cloisite Na<sup>+</sup> в количестве от 0,5 до 50% показали, что во всем исследованном диапазоне скоростей и напряжений сдвига кривые течения имеют неньютоновский характер с возрастанием степени аномалии вязкости с увеличением концентрации наночастиц глины в системе.

Проведены структурные исследования полученных нанокomпозитов различного состава методом РСА. Установлено, что частицы глины равномерно диспергированы в матрице полимера, при этом, оба компонента – полимерная матрица и наночастицы глины ориентированы параллельно оси экструзии (вытяжки) и характеризуются ярко выраженной текстурой. Степень ориентации обоих компонентов практически не зависит от состава нанокomпозита, а определяется степенью вытяжки. С ростом кратности вытяжки  $\lambda$  целлюлозная

матрица претерпевает эволюцию структуры, формируя некристаллические области с упорядоченностью 1D-, 2D и 2D+1D -типа.

При нагревании ориентированных нанокмозитов до 110° С наблюдается понижение интенсивности и уширение рефлекса, отвечающего за межслоевую периодичность глины, при этом структурные характеристики целлюлозной матрицы не изменяются. Эти эффекты являются необратимыми и, по-видимому, связаны с нерегулярным нарушением слоевого порядка глины.

Новые наноструктурированные композиты целлюлозы с монтмориллонитом имеют более высокие значения разрывного напряжения  $\sigma_r$  и модуля упругости по сравнению с чистой целлюлозой. Однако отжиг приводит к резкому возрастанию хрупкости композиционной системы. Выявленные структурные превращения, происходящие при отжиге, по всей видимости, вызывают накопление внутренних напряжений.

## ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА - ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

*Макарова В.В. \*, Герасимов В.К. \*\*, Семаков А.В. \*, Терёшин А.К. \*,  
Толстых М.Ю. \**

*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, E-mail: vvt@ips.ac.ru*

*\*\*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119991 Москва, Ленинский пр., 31*

Методами оптической интерферометрии и поляризационной микроскопии исследовали особенности взаимодействия и фазовые состояния двух гидрофильных полимеров: гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) ( $M_w = 80000 - 1150000$ ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) ( $M_w = 400$  и  $1500$ ). Фазовые и релаксационные переходы в бинарных системах регистрировали также методами ДСК и динамического механического анализа (ДМА).

На основании распределения концентраций в диффузионной зоне построены фазовые диаграммы систем ГПЦ – ПЭГ. Для смесей ГПЦ с ПЭГ ( $M_w = 400$ ) в исследованном температурном диапазоне ( $18 - 210^\circ\text{C}$ ) характерен только мезоморфный переход, определяемый положением пограничной кривой (ЖК-ликвидус). Увеличение молекулярной массы ПЭГ от 400 до 1500 приводит к суперпозиции двух видов равновесия – жидкокристаллического (ликвидус) и аморфного (бинодаль), реализующихся в различных концентрационных областях. Появление ЖК-фазы оказывает влияние на кинетику процесса взаимодиффузии, выражающееся в появлении аномалий на концентрационных зависимостях коэффициента диффузии.

Температурные зависимости вязкоупругих свойств, полученные на крутильном маятнике, ротационном вискозиметре и Фурье-реометре позволили описать изменение вязкоупругих свойств при переходе из одного фазового состояния в другое. Метод оказывается чувствительным к соответствующим переходам: модуль упругости при этом меняется на порядки. Сопоставление данных оптических измерений, ДСК и ДМА позволило уточнить положение пограничных линий и построить обобщенные диаграммы состояний систем ГПЦ ( $M_w = 80000$ ) – ПЭГ, включающие фазовые и релаксационные переходы.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ  
ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО  
АЛЬБУМИНА И ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ  
КИСЛОТ КЛАССА  $\Omega$ -3**

*Матафонова В.С., Еськова Е.В., Симакова Г.А., Тютровский И.А.*

*Московская государственная академия тонкой химической  
технологии им. М.В. Ломоносова*

Работа посвящена изучению вязкотекучих свойств растворов человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) на границе с полиненасыщенными жирными кислотами (ПНЖК) класса  $\omega$ -3, из чего в дальнейшем был сделан вывод о влиянии ПНЖК на упруго-эластичные свойства биомембраны. ПНЖК  $\omega$ -3 обладают биологически-активными свойствами, способствующими повышению эластичности биомембраны. Было изучено влияние ПНЖК на составляющую биомембраны – белок. Изучение проводилось на ротационном эластовискозиметре Ребиндера–Трапезникова, капиллярном вискозиметре Оствальда, а также был использован расчетный метод по модели изолированной макромолекулы Ландау-Лифшица.

На ротационном эластовискозиметре были изучены реологические характеристики межфазных адсорбционных слоев водного раствора альбумина на границах с воздухом и с ПНЖК. Полученные кривые имеют ярко выраженный максимум, соответствующий пределу прочности межфазного слоя  $P_{rs}$ , причем в случае водного раствора альбумина на границе с ПНЖК  $P_{rs}$  на порядок выше, чем в случае водного раствора альбумина на границе с воздухом. Предел текучести водного раствора белка на границе с ПНЖК также на порядок выше, нежели на границе с воздухом, что свидетельствует об изменении ориентации молекулы белка в межфазном адсорбцион-

ном слое и увеличении его прочности. Данные исследований, а также данные математического расчета свидетельствуют о том, что введение в систему ПНЖК значительно снижает ее вязкость и увеличивает текучесть, а также увеличивает гибкость цепи макромолекулы белка.

Основываясь на полученных данных можно судить о том, что при взаимодействии ПНЖК с белком, образуются ассоциаты, что приводит к усилению вязкоупругих свойств биомембраны. Это в свою очередь способствует проникновению питательных веществ в клетку и увеличению ее влагонасыщенности.

## **ПОКАЗАТЕЛИ ЭРИТРОДИЕРЕЗА У БОЛЬНЫХ, НАХОДЯЩИХСЯ НА ЛЕЧЕНИИ ПРОГРАММНЫМ ГЕМОДИАЛИЗОМ**

*Мондоев Л.Г., Ершова Л.И., Бирюкова Л.С.*

*ГУ Гематологический научный центр РАМН, Москва*

Серьезной проблемой в лечении больных с терминальной стадией хронической почечной недостаточности остается влияние на морфофункциональное состояние эритроцитов таких экстремальных факторов процедуры гемодиализа (ГД) как механическая травма крови, ее контакт с чужеродной поверхностью и др. На фоне уремии в организме продуцируются эритроциты с измененными структурой мембранных компонентов, метаболизмом и стойкостью к воздействию различных факторов внешней и внутренней среды. Учитывая неоднозначность действия ГД на организм в целом и, в особенности, на периферическую кровь, изучение влияния процедур ГД на эритроциты является актуальным

Нами было обследовано 20 больных (12 мужчин и 8 женщин) в возрасте от 19 до 68 лет, с «диализным стажем» от 1 года до 12 лет. Терминальная стадия хронической почечной недостаточности явилась следствием диффузного поражения почек в результате различных заболеваний (хронический гломерулонефрит, хронический пиелонефрит, диабетическая и миеломная нефропатия). О состоянии эритроцитов судили по их деформируемости, кислотной резистентности, строматолизу.

Кровь для исследования брали из артериовенозной фистулы до и после сеансов ГД. После центрифугирования определяли свободный гемоглобин в плазме. Деформируемость эритроцитов определяли фильтрационным методом с помощью прибора ИДА-1, оценивали по индексу ригидности, являющемуся ее обратно пропорцио-

нальной величиной. Кислотную резистентность исследовали по методу Терскова и Гительсона в модификации Григорьева и Дегтярева; ее количественной характеристикой служила суммарная резистентность (СР) эритроцитов, являющаяся суммой произведений процента гемолизировавшихся эритроцитов на время в минутах, соответствующее данной группе эритроцитов.

Выяснено, что при проведении процедуры ГД происходят неблагоприятные сдвиги показателей эритродиереза. Установлено повышение ригидности эритроцитов, проявляющееся в замедлении прохождения взвеси эритроцитов через поры фильтра, тенденцию к снижению резистентности эритроцитов к действию кислотного гемолитика, что проявляется на эритрограммах их уплощением (снижение пика наибольшего лизиса эритроцитов), увеличением количества низкостойких прегемолитических форм эритроцитов. Отмечалась тенденция к увеличению количества свободного гемоглобина, свидетельствовавшая о незначительном строматолизе эритроцитов.

## **МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК МОЧЕВИНЫ НА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННУЮ ПОЛЗУЧЕСТЬ ХЛОРИДА НАТРИЯ**

*Муралев А.Е., Газизуллин И.Ф., Породенко Е.В.*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.  
E-mail: muyr@mail.ru*

Пластическое течение твердых тел под действием механических напряжений может значительно облегчаться в присутствии активных жидких сред (эффект Ребиндера). Одной из форм пластификации является рекристаллизационная ползучесть (РП) – облегчение деформации твердых тел по механизму «растворение–переосаждение».

Ранее различными методами было показано, что кристаллы щелочных галогенидов в присутствии собственных насыщенных водных растворов деформируются по механизму РП; процесс лимитируется диффузионным переносом соли. Установлено, что добавки мочевины значительно снижают скорость ползучести. Целью настоящей работы явилось изучение механизма действия мочевины на процесс РП кристаллов хлорида натрия.

Исследовалась деформация поликристаллов хлорида натрия в контакте с собственным насыщенным водным раствором и в присутствии добавок мочевины в температурном интервале 15 – 50 °С, а также адсорбция мочевины на поверхности хлорида натрия. Механические испытания кристаллов хлорида натрия проводили на приборе ИЗВ-1 (точность измерения деформации до 1 мкм). Изучение адсорбции мочевины на поверхности хлорида натрия проводили на порошке NaCl (размер частиц 15-25 мкм,  $C_{\text{моч}}$  от  $6.2 \times 10^{-3}$  до 0,155 М).

Концентрацию мочевины определяли спектрофотометрически ( $\lambda_{\max}$  комплекса мочевины с реактивом Эрлиха = 419 нм) до и после адсорбции на порошке. Определенное значение предельной адсорбции мочевины на порошке NaCl соответствует монослойному заполнению поверхности.

Эффективная энергия активации ползучести NaCl в собственном насыщенном водном растворе во всем исследованном температурном интервале  $E_{\text{эфф}} = 20 \pm 2$  кДж/моль; в присутствии добавок мочевины такая же энергия активации наблюдается выше 30 °С. Это значение совпадает с энергией активации самодиффузии хлорида натрия в водном растворе. При низких температурах  $E_{\text{эфф}}$  возрастает до  $89 \pm 12$  кДж/моль, что согласуется со значениями энергии активации растворения хлорида натрия.

Таким образом, скорость деформации NaCl в присутствии мочевины при низких температурах лимитируется скоростью растворения, пониженной в результате ее адсорбции на поверхности соли. При повышении температуры (вероятно, из-за десорбции мочевины) процесс РП переходит в диффузионный режим.

## **СМАЧИВАНИЕ ГРАНИЦ ЗЁРЕН В СИСТЕМЕ Zn-Sn: МОРФОЛОГИЯ, ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА**

*Мурашов В.А.*

*Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова  
E-mail: vmurashov@gmail.com*

Одной из причин ухудшения механических свойств и разрушения конструкционных материалов могут быть процессы травления или смачивания границ зёрен при взаимодействии с расплавом. Потеря прочности поликристалла при его контакте с жидкой фазой носит название жидкометаллического охрупчивания. Даже при отсутствии внешних напряжений скорость образования жидкой прослойки может достигать нескольких микрон в секунду. В большинстве систем формируются канавки с равновесным двугранным углом со скоростью 1 – 100 мкм/час.

Величина двугранного угла, образующегося при контакте жидкой фазы с границами зёрен, определяется соотношением свободных межфазной энергии и энергии границ зёрен. Экспериментальное определение двугранного угла может служить для определения величины межзёренной энергии при условии постоянства межфазной энергии и выявления зависимости межзёренной энергии от геометрических характеристик зёрен.

В последнее время интенсивно изучаются так называемые фазовые переходы на границах зёрен. В частности, было показано, что фазовые переходы на границах зёрен приводят к резкому изменению таких свойств границ зёрен, как диффузионная проницаемость, энергия, прочность, подвижность.

Целью данной работы является изучение закономерностей жидкометаллического травления границ зёрен на примере системы Zn-Sn в широком температурном интервале.

Процессы, происходящие на межфазных границах, сильно зависят от величины межзёренной энергии, поэтому эксперименты на поликристаллах дают усреднённые значения как скорости внедрения расплава, так и величин двугранного угла. Эксперименты по определению кинетики внедрения расплава олова вдоль границ зёрен цинка проводились на границах наклона с углом разориентации  $16^\circ$  бикристаллов цинка. После отжига образцы исследовались с помощью оптической и электронной микроскопии. Показано, что кинетика внедрения расплава олова описывается параболическим законом. Выдвинуто предположение о переходе от кинетического режима травления к диффузионному.

Для определения температуры фазового перехода травление-смачивание использовались бикристаллы олова со специальными границами  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$ , которые приводились в контакт с цинком и затем отжигались в течение 15 минут в температурном интервале  $202 - 227^\circ\text{C}$ . Обнаружен переход травление – смачивание, происходящий на обеих границах при температуре  $\approx 212^\circ\text{C}$ .

В работе была предпринята попытка установления зависимости межзёренной энергии цинка от геометрических характеристик зёрен (положение плоскости границы и угла разориентации базисов соседних зёрен). Сплав Zn-5%Sn отжигался при температуре  $210^\circ\text{C}$  выше температуры эвтектики и затем подвергался закалке. Двугранный угол и ориентация зёрен были определены более чем для 1000 границ с помощью сканирующей электронной микроскопии и EBSD анализа.

## **ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМ**

*Нелюбова В.В.*

*Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова,  
г. Белгород, ул. Костюкова, 46*

Направленное формирование структуры новых материалов на основе нанотехнологии, оптимизация физико-химических основ технологии производства и проектирование оптимальных технологических процессов требует научно-обоснованного подхода и детального изучения закономерностей и кинетики структурообразования дисперсных систем в ходе их технологической переработки и применения. Сложность этой задачи обусловлена разнообразием реологических характеристик, зависящих от многих факторов, таких, как скорость деформации структуры, особенности взаимодействия дисперсных фаз между собой и с дисперсионной средой, степени анизотричности и размера частиц дисперсных фаз, их распределения по формам, размерам и концентрации в дисперсионных средах.

В настоящее время в БГТУ им. В.Г. Шухова развиваются научные основы регулирования реологических свойств и агрегативной устойчивости высококонцентрированные вяжущие системы (ВКВС), полученных путем механохимической активации исходных кристаллических и аморфных материалов, и успешно ведутся исследования по возможности использования ВКВС в производстве строительных материалов. Итог этих исследований: разработка целого ряда строительных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, полученных по традиционным технологиям. Рассмотрена также возможность получения автоклавных силикатных

материалов с применением ВКВС тонкомолотого кварцевого компонента.

Предложено в технологии производства автоклавных силикатных материалов применять отдельный помол извести и песка, что наилучшим образом сказывается на готовом продукте.

За счет оптимизации зернового состава, достигнутого путем введения высокодисперсного кварцевого компонента, полученного по технологии ВКВС, существенно (на 25-30%) увеличилась объемная концентрация твердой фазы при одном и том же соотношении кварцевого компонента, существенно снизить вязкость системы. Возможным объяснением снижения вязкости может быть то, что наноразмерные частицы ВКВС, обладая большой лиофильностью, окружают более крупные частицы системы, образуя тем самым структурно-механический барьер и снижая поверхностное натяжение на поверхности «твердое тело – жидкость». Анализ дисперсности показывает, что дисперсность кварцевого компонента, полученного мокрым способом, существенно выше по сравнению с таковой для аналогичного сухомолотого компонента. В сухомолотом материале практически отсутствует сверхтонкая фракция (менее 0,1 мкм – частицы наноразмера), присутствующая в кварцевом компоненте, полученного по технологии ВКВС.

Наличие оптимального количества наночастиц позволяет улучшить реотехнологические свойства систем на стадии подготовки и формирования структуры, приводит к росту механической прочности на стадии структурообразования.

# **ЗАВИСИМОСТЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ ОТ ИХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

*Николаева И.В.*

*Факультет почвоведения МГУ им. М.В.Ломоносова  
Москва 119992, ГСП-2, Ленинские горы*

Изучение структуры почвы, как системы организованных элементарных почвенных частиц и агрегатов во взаимодействии с жидкой фазой почвы, создало необходимость использования в почвоведении достижений механики дисперсных систем и привело к развитию почвенной реологии.

Цель работы – с помощью реологических исследований установить закономерности влияния сельскохозяйственного использования на структурное состояние дерново-подзолистых почв. Для этого была поставлена задача: изучить влияние минеральных удобрений и извести на структурное состояние дерново-подзолистых почв.

Объектом исследования являлась дерново-подзолистая почва Московской области, с многолетнего опыта УОПЭЦ «Чашниково». Варианты: контроль; контроль+известь; азот; азот+известь.

Реологические параметры определялись на ротационном вискозиметре РЕОТЕСТ-2 при влажности максимального набухания. Анализ кривых зависимости скорости деформации от напряжения сдвига показал, что дерново-подзолистые почвы проявляют типичную (истинную) дилатансию (варианты «контроль» и «азот»). При медленном деформировании система ведет себя как жидкость, с увеличением скорости деформации сопротивление резко возрастает и

становится почти независимым от деформирующей силы, что отвечает поведению твердого тела. При снятии напряжения восстановление сопротивления деформации идет по типу тиксотропии, что характеризует истинную дилатансию, как в вариантах «контроль» и «азот», которая проявляется за счет грубодисперсной фракции песка, или по типу тиксостабильности и реопексии, что свидетельствует о ложной дилатансии, вызванной наличием прочно сцементированных агрегатов. Ложная дилатансия наблюдается в вариантах с внесением извести. Кальций, являясь цементирующим веществом, способствует образованию водопрочных агрегатов, устойчивых к разрушению. В варианте «контроль+известь» дилатансия проявляется при том же напряжении сдвига, что и в варианте «азот+известь», но характеризуется меньшей скоростью деформации. В варианте с азотом цементирующее действие кальция нивелировано действием азотных удобрений. На кривых известкованных вариантов заметен изгиб в области перехода от течения с ненарушенной структурой к разрушенной, пластическое течение разрушенной структуры осуществляется при меньших напряжениях сдвига, чем само разрушение структуры. Деформации такого вида свидетельствуют о неблагоприятных в технологическом отношении структурных свойствах почвы, вследствие падения прочности при достижении величины напряжения сдвига.

## **ВКЛАД РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В АДГЕЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

*Новиков М.Б., Киселева Т. И., Аносова Ю.В., Фельдштейн М.М.*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*E-mail: jujuka@front.ru*

Механизм образования интерполимерных комплексов между молекулами поликислоты и полиоснования в растворе детально описан в работах В.А. Кабанова, А.Б. Зезина и других авторов. Однако свойствам этих комплексов в твердой фазе уделено недостаточно внимания. Между тем, образование водородных или солевых связей между комплементарными макромолекулами может приводить к формированию физически сшитых упругих сеток, проявляющих свойства АЧД (адгезивов чувствительных к давлению).

В качестве пленкообразующего полимера мы использовали полиоснование – сополимер диметиламиноэтил метакрилата с алкилметакрилатом, в качестве сшивателя выступала поликислота – сополимер метакриловой кислоты с этилакрилатом. Триэтилцитрат был взят в качестве пластификатора.

Адгезионные и механические свойства ПК (поликомплексов) исследованы методом отслаивания, зондирования липкости и растяжения. Показано, что их поведение можно регулировать, меняя составы смесей. Релаксационные процессы сопровождают стадии формирования, жизни и разрушения адгезионного соединения (а.с.) и играют значительную роль в поведении АЧД.

Установлена прямая корреляция между адгезионными свойствами интерполимерных комплексов и их релаксационным поведением в процессе сжатия и деформации адгезионного слоя при разрыве адгезионной связи.

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ ПАВ

*Новосёлова Н.В., Павлов М.Г., Матвеевко В.Н.*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
119992 Россия, г. Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, МГУ, Химический  
ф-т, кафедра коллоидной химии*

В последнее время проводятся фундаментальные исследования разбавленных растворов катионных ПАВ, типичными представителями которых являются соли четвертичных аммониевых оснований. Их широкое применение определяется, прежде всего, высокой поверхностной активностью и бактерицидными свойствами. Однако, как следует из немногочисленных литературных данных, такие ПАВ обладают способностью организовывать цилиндрические мицеллы при достаточно малых концентрациях и даже существовать в виде гелей. При этом возможность гелеобразования и свойства образуемого геля определяются многими факторами: молекулярное строение ПАВ (как полярной группы, так и углеводородного радикала), температура, присутствие электролитов и полимеров. Изучение механизмов самоорганизации и влияния указанных выше факторов на реализацию фазовых переходов второго рода в водных растворах ПАВ позволит проводить целенаправленное регулирование их свойств и разработать принципы научного подбора композиций ПАВ с функциональными добавками для создания систем с заданными свойствами. Данные композиции могут использоваться, прежде всего, в нефтяной промышленности для создания регуляторов потоков воды и нефти, которые в воде организуют структуры (гели), а при поступлении углеводорода (нефти) разрушаются. Такие самоподстраивающиеся системы относятся к классу "умных систем" и работают на языке нефтяников как гидрозатвор.

Исследуемыми объектами настоящей работы являлись новые четвертичные аммониевые катионные ПАВ с одним и двумя гидрофобными углеводородными радикалами.

При помощи ротационной вискозиметрии (реометр RheoStress 1, Нааке) изучали реологические свойства (кривые течения и вязкости, частотные зависимости модулей упругости и комплексной вязкости) водных растворов ПАВ различной концентрации в отсутствие и в присутствии малых добавок электролитов и полимеров при различной температуре.

Полученные данные позволили нам выявить условия, при которых ПАВ образуют в воде дисперсные системы с высокими вязкоупругими свойствами, и установить факторы, определяющие прочность и устойчивость гелевой структуры ПАВ. Показано существенное влияние добавок электролитов и полимеров на вязкоупругие свойства водных растворов ПАВ.

## СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ КАРРАГЕНАНА КАК СРЕДСТВА ДОСТАВКИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ БЕЛКОВ

Панькина Н.В., Еленский А.А.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова  
Москва 119992, Ленинские горы, д. 1, стр.3.

Представляют интерес исследования по созданию нанокомпонитных средств медицинского назначения, позволяющих эффективно и быстро вводить в организм необходимые дозы лекарственного вещества через слизистые оболочки.

Все существующие в настоящее время средства доставки лекарств современного поколения имеют общие свойства: это многокомпонентные системы, биологически-активное вещество заключено в наноконтейнеры различной природы, из которых оно определенным образом должно высвобождаться.

В задачу исследований входило получение гелей с заданной температурой золь-гель перехода. В качестве гелеобразователя был выбран каррагенан.

Каррагенан – линейный сульфонированный полисахарид с повторяющимися 1,3-связанными  $\beta$ -D-галактопиранозильной и 1,4-связанными  $\alpha$ -D-галактопиранозильной групп, он является природным структурообразователем, получаемым из различных видов красных водорослей (класса *Rhodophyceae*). Каррагенаны используются в пищевой промышленности, при производстве кормов для животных, фармацевтических, косметических продуктов, зубной пасты, бытовой химии. Средний молекулярный вес каррагенана более 100000 Да.

В качестве терапевтического белка был взят лизоцим (Serva). Молекулярная масса лизоцима 14500 Да, изоэлектрическая точка 11.

Лизоцим – фермент, обладающий бактерицидными и иммуномодулирующими свойствами.

Ферментативную активность лизоцима определяли спектрофотометрически. Реологические свойства гелей изучали на приборе RheoStress-1 при постоянной скорости деформирования и в осцилляционном режиме. Гелеобразование изучали при варьировании двух параметров: концентрации каррагенана и концентрации электролита (NaCl). Было установлено, что гель, обладающий оптимальными свойствами, образуется при использовании 0,4М NaCl и 3% каррагенана, для него была определена точка золь-гель перехода.

В системы, содержащие различные количества каррагенана, вводили лизоцим. Методами ИК-спектроскопии и динамического светорассеяния было выяснено, что каррагенан влияет на конформацию лизоцима и, взаимодействуя с ним, частично подавляет его активность. Определен выход лизоцима из геля.

## **АКТИВАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ ГАЛЛИЙ-ИНДИЕВЫМИ ЭВТЕКТИКАМИ**

*Пармузина А.В., Кравченко О.В.*

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова  
Москва, 119992, Ленинские горы, д.1, стр.3*

Разработка компактных источников водорода для питания водородо-воздушных топливных элементов является актуальным направлением исследований при создании источников тока нового поколения для массового применения. Для реализации этой цели одним из наиболее удобных методов является окисление металлического алюминия водой. Однако эта реакция из-за образования на поверхности металла прочной оксидной пленки при комнатной температуре не протекает.

Целью нашей работы явилось исследование известной из литературы возможности активации алюминия жидкими сплавами Ga-In (70:30) и Ga-In-Sn-Zn (60:25:10:5), и исследование взаимодействия полученных материалов с водой.

Установлено, что контакт образца алюминия с указанными выше расплавами в инертной атмосфере приводит к поверхностному смачиванию и проникновению эвтектики внутрь металла, что можно установить по весу металла после такой обработки и методами электронной микроскопии.

В соответствии с литературными данными образец после такой обработки охрупчивается и может быть легко растерт до порошкообразного состояния. Полученные образцы энергично взаимодействуют с водой с выделением водорода.

В работе изучены скорости взаимодействия активированного металла с водой в зависимости от состава эвтектики, использованной для обработки алюминия, температуры реакции и размера частиц порошков.

Обсуждается вопрос о природе влияния основных компонентов эвтектического расплава на реакционную способность алюминия.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

*Пономарев Р.Н., Бажин П.М., Столин А.М.*

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН*

*142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Институтский пр-т, д. 8*

Предварительное холодное прессование шихтовых порошковых смесей используется для изготовления заготовок (прессовок) как в технологии СВС, так и в порошковой металлургии. Наиболее распространен способ одностороннего прессования заготовок в закрытых пресс-формах. В технологии СВС плотность шихтовых заготовок оказывает сильное влияние на скорость и температуру горения. Обычно, зависимость этих характеристики от плотности заготовки имеет экстремальный характер. При низких значениях плотностей реакционная поверхность контакта между частицами порошка мала, а, следовательно, малы скорость и температура горения. При больших значениях плотностей увеличение кондуктивного теплоотвода из зоны реакции также приводит к снижению характеристик процесса горения. Таким образом, предварительное прессование заготовок должно обеспечивать оптимальное значение плотности. Кроме этого требования режим прессования и способ извлечения заготовки из пресс-формы должны обеспечивать определенный уровень ее прочностных свойств.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей «школы», код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355.

В литературе распространено экспериментальное определение зависимости давления от плотности, которая устанавливается дискретно из большого числа опытов при постоянном давлении. Но надо учитывать, что процесс уплотнения является существенно нестационарным и степень уплотнения непрерывно меняется со временем. Если считать, что под плотностью следует понимать ее максимальное значение, то это значение зависит от времени выдержки.

В настоящей работе приведены исследования реологического поведения шихтовых материалов. Рассматривается закономерности уплотнения двух распространенных смесей: титан + бор и титан + углерод + никель. Эти смеси в определенных соотношениях используются для получения методом СВС синтетических твердосплавных инструментальных материалов СТИМ-3 и СТИМ-2. Особенностью настоящего исследования явилось изучение динамики процесса уплотнения материала в режиме постоянной скорости перемещения пуансона. С этой целью были проведены экспериментальные измерения давления во времени. Далее, исключая время как параметр, построены зависимости давления от деформации и от пористости. Такой подход позволяет установить механизмы деформирования материалов, определить их реологические свойства, находить требуемые значения давления, обеспечивающие оптимальные значения плотности.

## **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ НАНОДИСПЕРСНОГО АЭРОСИЛА В ВАЗЕЛИНОВОМ МАСЛЕ**

*Потапов А.Н., Стариков В.А., Свистунов Ю.С., Урьев Н.Б.*

*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН*

*119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, дом 31, корп. 4.  
E-mail: uriev@phychе.ac.ru*

Получены полные реологические кривые концентрированных (4 и 6 % масс.) суспензий модифицированного нанодисперсного аэросила в вазелиновом масле на ротационном реометре НААКЕ RS1 (рис.1). Исследована область деформации структуры суспензий при сверхнизких скоростях сдвига (порядка  $10^{-6}$  с<sup>-1</sup>). Получены подробные данные о структурно-реологических свойствах суспензий в области наибольшей ньютоновской вязкости, характеризующей практически неразрушенную структуру системы. Проанализированы тиксотропные свойства исследуемых суспензий в режимах циклического повышения и понижения скорости сдвига (рис. 2). По величине гистерезиса реологических кривых рассчитаны значения энергии тиксотропии.

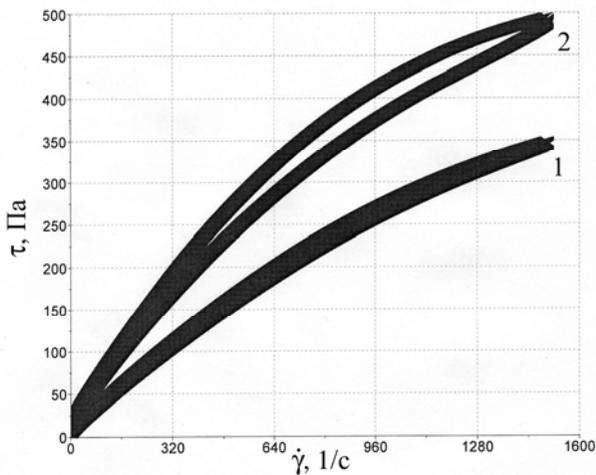
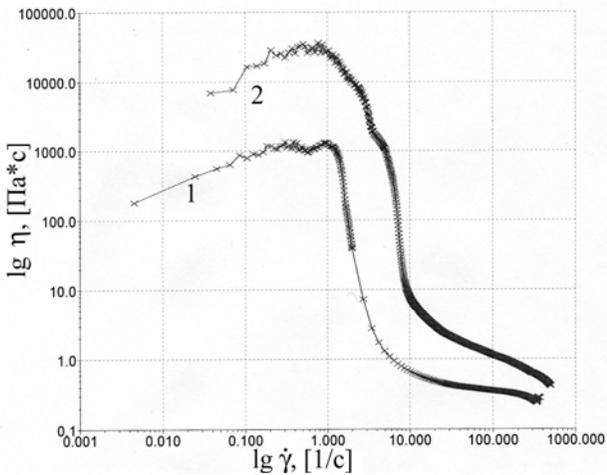


Рис.1. Зависимости  $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$  для систем: 1-4% масс., 2-6% масс. аэросила в вазелиновом масле.

Рис.2. Зависимости  $\tau - \dot{\gamma}$  для систем: 1-4% масс., 2-6% масс. аэросила в вазелиновом масле.

В результате проведенных реологических исследований обнаружено, что в области сверхнизких скоростей сдвига (упругая деформация – разрушение – восстановление) наблюдается некоторый

рост вязкости суспензий, предположительно связанный с ориентационными эффектами в области сверхнизких скоростей сдвига, проявляющимися в результате циклического разрушения – восстановления объемной коагуляционной структуры, ориентации структурных единиц и, соответственно, упрочнении структуры. Реометр НААКЕ RS1 был предоставлен Лаборатории высококонцентрированных дисперсных систем для проведения реологических исследований компанией ООО «Реолаб», г.Москва.

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ

*Пугачёв Д.В. \*, Столин А.М.\*\*, Баронин Г.С. \**

*\*Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов,*

*\*\*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка.*

Настоящая работа посвящена изучению структурных и физико-механических свойств композитов на основе АБС-сополимера, полученных твердофазной экструзией (ТФЭ) в сравнении с материалом, переработанным методами жидкофазной экструзии (ЖФЭ) (традиционный способ). Объектом исследования является сополимер акрилонитрила, стирола и бутадиена (АБС-сополимер), ГОСТ-12851-87. Модифицирующими добавками являются  $TiB_2$  и  $TiC$  производства ИСМАН (г.Черноголовка). Исследования структурно-релаксационных свойств полимерных композитов проводили методом термомеханической спектроскопии (ТМС) и методом линейной dilatометрии.

Для оценки прочностных характеристик композитов в условиях среза  $\tau_{cp}$  после ЖФЭ и ТФЭ использовали испытательную ячейку типа «вилка». Величины деформационной теплостойкости и уровня внутренних остаточных напряжений снимали в режиме изометрического нагрева при скорости поднятия температуры 1,8-2,0

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей «школы», код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355.

град. в минуту. Рассматриваются важные вопросы установления взаимосвязи между показателями материала, прошедшего обработку давлением в режиме ТФЭ, физико-механическими характеристиками ЖФЭ-полимера и особенностями структуры полимера. Из экспериментальных данных оценки физико-механических показателей полимерных композитов АБС+TiB<sub>2</sub> и АБС+TiC следует существенное повышение прочностных свойств (в 2-2,5 раза) материалов в режиме ТФЭ по сравнению с образцами, полученными через стадию расплава. При этом отмечено экстремальное влияние модифицирующих добавок (от 2 до 5 м.ч.) TiB<sub>2</sub> и TiC на прочностные показатели материала как после ЖФЭ, так и после ТФЭ.

Результаты экспериментальных исследований объясняются структурными изменениями полимера, прошедшего обработку давлением в твердой фазе на основе данных ТМС. Ранее проведенные исследования ТМС АБС - композитов показали, что в процессе ТФЭ полимера происходит полная трансформация изотропной структуры в анизотропную с изменением степени кристалличности, массово-молекулярного распределения (ММР), увеличением кластерного блока, распадом межузловых цепей полимера и процессы ориентационной кристаллизации. Малые добавки (0,5 – 5 %) TiB<sub>2</sub> и TiC в АБС в существенной степени повышают теплостойкость и снижают уровень остаточных напряжений в композиционных материалах, полученных ТФЭ, что связано с изменениями структуры и молекулярно-релаксационных характеристик материала после ТФЭ.

## **ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРЕЙЗИНГА ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ**

*Рухля Е.Г. \*, Ярышева Л.М. \*\*, Волынский А.Л. \*\*, Бакеев Н.Ф. \**

*\*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова*

*117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70*

*\*\*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
Химический факультет*

*119899 Москва, Воробьевы горы*

Деформирование полимеров в адсорбционно-активных средах (ААС) приводит к диспергированию полимера на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенных микропустотами с размерами пор и фибрилл не превышающими 20 нм. Полученные таким образом высокодисперсные фибриллярно-пористые материалы являются основой для создания нанокompозитов и полимер-полимерных смесей. При этом важным является тот факт, что для получения нанокompозитов и смесей на основе крейзованных полимеров термодинамическая совместимость компонентов не является определяющим фактором, а критическим условием в данном случае является размер молекул вводимой добавки.

Получение полимер-полимерных смесей с использованием крейзинга полимеров в ААС может быть реализовано двумя способами. В первом из них, деформирование полимера осуществляется в среде, содержащей мономер и инициатор, и последующая полимеризация *in situ* приводит к формированию полимер-полимерной смеси со структурой типа взаимопроникающих сеток. Однако оказалось, что в процессе вытяжки полимеров по механизму крейзинга не только низкомолекулярные вещества, но и макромолекулы способны активно проникать в пористую структуру крейзов. Это послужило основой для разработки прямого метода создания полимер-

---

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ - 4897.2006.3.

полимерных смесей путем вытяжки матричного полимера в растворе вводимого полимера. Представляло интерес оценить возможности данного метода на примере создания смесей составленных из резко отличающихся по своей природе полимеров. Таким примером являются смеси на основе ПЭТФ и ПЭО различной молекулярной массы (от 40000 до 1000000), которые не могут быть получены традиционными способами смешения через раствор или расплав.

В данной работе определено влияние условий деформирования и молекулярной массы ПЭО на состав и структуру получаемых смесей. Было показано, что ПЭО низкой молекулярной массы, находящийся в жидком агрегатном состоянии, сам является ААС по отношению к ПЭТФ, и состав получаемых смесей соответствует пористости крейзованного полимера. В случае ПЭО более высокой молекулярной массы его содержание в смеси определяется как пористостью ПЭТФ, так и содержанием ПЭО в растворе ААС. Введение ПЭО прямым путем, то есть путем деформирования ПЭТФ непосредственно в растворе полимера, было сопоставлено с пропиткой ПЭО предварительно крейзованных пленок ПЭТФ. Оказалось, что содержание ПЭО, полученное методом пропитки, сопоставимо с содержанием ПЭО, полученного прямым методом, но время достижения равновесия значительно превышает время вытяжки полимера. Установлено, что при вытяжке ПЭТФ в растворах ПЭО существует некоторая критическая скорость, определяющая граничные условия деформирования полимера по механизму крейзинга. Увеличение молекулярной массы ПЭО приводит к снижению критической скорости крейзообразования, что приводит к резкому уменьшению содержания ПЭО в смеси. Показано, что содержание ПЭО в смесях превышает теоретически вычисленные значения. Это может быть связано с адсорбцией ПЭО на высокоразвитой поверхности фибриллизованного полимера в крейзах и формированием слоя ПЭО на поверхности пленки, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями структуры смесей.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТЕКАНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ  
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В СТАТИЧЕСКИХ И  
ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА ПРИМЕРЕ СУСПЕНЗИЙ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО АЭРОСИЛА В ВАЗЕЛИНОВОМ  
МАСЛЕ**

*Свиштунов Ю.С., Урьев Н.Б.*

*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН*

*119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, дом 31, корп. 4.*

*E-mail: uriev@phychc.ac.ru*

Произведена оценка способности структурированных дисперсных систем к растеканию в статических условиях по методике, разработанной в Лаборатории высококонцентрированных дисперсных систем ИФХЭ РАН. Растекание модельных структурированных дисперсных систем на основе нанодисперсного аэросила в вазелиновом масле оценивалось с помощью модифицированного вискозиметра Суттарда. Получено видеоизображение процессов растекания, с помощью компьютерного анализа которого установлены зависимости динамических краевых углов растекания и скоростей растекания от времени.

Разработана методика оценки способности структурированных дисперсных систем на основе модифицированного аэросила в вазелиновом масле к растеканию в динамических условиях под действием ортогональной осцилляции. Получены зависимости динамического краевого угла растекания от времени. Показано снижение равновесного краевого угла растекания под действием вибрации с различными амплитудами.

Проведено реологическое исследование исследуемых структурированных дисперсных систем. Установлена корреляция между реологическими параметрами дисперсных систем, характеризующими прочность возникающих в объеме коагуляционных структур и параметрами растекания в статических условиях. Показано, что с увеличением вязкости и соответственно прочности динамических структур, обусловленных эффектом инерционной коагуляции, изменяется характер зависимостей динамического краевого угла от времени (продолжительности растекания). С ростом прочности структур асимптоты, соответствующие равновесным углам смачивания, смещаются в сторону увеличения углов, максимумы и скорости растекания снижаются.

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ В ТОНКИХ КАПИЛЛЯРАХ

*Семенов Д.А., Ершов А.П., Киселева О.А.*

*Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31*

Исследовались закономерности течения жидкости через тонкие кварцевые капилляры, внутренняя поверхность которых покрыта адсорбционными слоями катионного полиэлектролита (КПЭ) поли(диаллилдиметиламмоний хлорида). Коэффициенты фильтрации и потенциалы течения растворов измерялись в широком интервале скоростей.

При фильтрации раствора КПЭ через капилляр коэффициенты фильтрации с течением времени уменьшаются. Это связано с образованием адсорбционного слоя на поверхности капилляра, который уменьшает сечение, через которое фильтруется жидкость. Толщина адсорбционного слоя зависит от напряжения сдвига, которое создается жидкостью, текущей по капилляру. Гидродинамическая толщина адсорбционного слоя КПЭ при низких скоростях течения раствора составляет 80-90 нм и уменьшается до значений, сравнимых с ошибками эксперимента при больших напряжениях сдвига. Однако, состарившийся слой оказывается значительно более жестким, чем свежесформированный.

Также исследовались смачивание и потенциал поверхности адсорбционного слоя КПЭ на поверхности кварцевых капилляров в

зависимости от времени контакта адсорбционного слоя с жидкостью. Отступающий  $\theta_R$  и наступающий  $\theta_A$  углы смачивания определяли по экспериментальным зависимостям скорости движения мениска жидкости в капилляре от подаваемой на столбик разности давлений.

Отступающий краевой угол и наступающий, измеренный во время движения или сразу после остановки мениска, близки к нулю, однако через несколько секунд после остановки мениска наступающий краевой угол увеличивался до  $18 - 20^\circ$ . При старении слоя, то есть при увеличении времени  $\Delta t$  от момента остановки мениска до момента измерения краевого угла краевой угол продолжал увеличиваться, достигая  $30 - 35^\circ$  при  $\Delta t = 40$  мин. Наиболее значительное увеличение углов  $\theta_R$  и  $\theta_A$  до  $70 - 80^\circ$  наблюдалось после сушки капилляра азотом. После контакта высушенной пленки с раствором краевые углы снова начинали уменьшаться.

В этом же капилляре, после высушивания, методом капиллярной электрокинетики проводилось исследование изменения электрокинетического потенциала от времени контакта пленки с раствором KCl.  $\zeta$ -потенциал поверхности, как и краевой угол, постепенно уменьшался при контакте с раствором. Вероятно, плоскость скольжения постепенно отодвигается от поверхности из-за разрыхления и набухания слоя. Адсорбционный слой под действием напряжения сдвига деформируется, хотя и мало.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ОЛИГБУТАДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭПОКСИДИРУЮЩЕГО АГЕНТА ГИДРОПЕРОКСИДА ТРЕТБУТИЛА

*Соловьев М.М., Соловьев М.Е., Туров Б.С.*

*Ярославский государственный технический университет  
150023, Ярославль, Московский пр. 88*

Модифицированные методом эпексидирования жидкие углеводородные каучуки демонстрируют высокие физико-механические показатели, отвечают высоким прочностным и диэлектрическим требованиям, а также проявляют хорошую адгезию к металлам. Благодаря этим свойствам они находят широкое применение в разных отраслях промышленности.

В данной работе было проведено молекулярно-динамическое исследование олигбутадиенов в присутствии эпексидирующего агента гидропероксида третбутила (ГПТБ). В качестве объектов исследования выступали ассоциаты *цис*- и *транс*- олигбутадиена, состоящие из 6 звеньев, а также 2 молекулы эпексидирующего агента ГПТБ. Расчет производился с использованием периодических граничных условий. Помимо исследуемых реагентов ячейка периодичности включала также 64 молекулы толуола, что имитировало раствор соответствующей концентрации. На основании полученных молекулярно-динамических траекторий строились графики зависимости характеристических расстояний между выбранными группами атомов от времени при температуре 300 К. Кроме того, вычислялись средние значения расстояний, дисперсии и строились автокорреляционные функции. В результате проведенных расчетов выявлены и теоретически объяснены основные особенности поведения и взаимодействия исходных и эпексидированных олиго-

бутадиенов различной микроструктуры в растворе толуола при наличии в системе эпоксилирующего агента.

Показано, что цепи олигобутадиенов с двойными связями в *цис*-конфигурации имеют конформации статистических клубков, тогда как для *транс*-олигомеров более характерными являются конформации вытянутых цепей. Молекула ГПТБ, попадая внутрь клубка, приводит там значительное время. Это приводит к увеличению вероятности эпоксирирования за счет увеличения времени нахождения эпоксилирующего агента вблизи реакционных центров для исходных олигомеров и, наоборот, уменьшает вероятность реакции, если эпоксилирующий агент попадает в клубок, содержащий уже прореагировавшие звенья. Поэтому цепи с *цис*-конфигурацией звеньев с большей вероятностью вступают в реакцию на начальных стадиях процесса, но по мере увеличения конверсии двойных связей разница в реакционной способности олигомеров разной микроструктуры начинает уменьшаться. Отмеченные особенности хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований кинетики эпоксирирования олигомеров разной микроструктуры.

## **МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛИННОЦЕПНЫМИ ЭЛАСТОМЕРАМИ**

*Сулейманова Ю.В., Коновалов К.Б., Несын Г.В.*

*Томский политехнический университет,  
634050, г. Томск пр. Ленина, 30*

Изотактический полипропилен (ИПП), обладая высокой прочностью, износо- и химической стойкостью, низкой паро- и газопроницаемостью, хорошими электроизоляционными характеристиками, является хрупким пластиком и имеет низкую морозостойкость ( $-15^{\circ}\text{C}$ ). Введение в хрупкий полимер эластомера приводит к получению продукта, обладающего значительно большим сопротивлением разрушению, чем исходный полимер: возрастают ударная прочность, удлинение при разрыве и работа разрушения, понижается хрупкость, что позволяет эксплуатировать его в различных условиях. В качестве эластомерных добавок применяют диеновые каучуки, а также тройной этиленпропилендиеновый сополимер (СКЭПТ). Содержание двойных связей в эластомерах способствует более быстрому старению, и это является постоянной проблемой для модифицированных каучуками композиций.

В качестве эластомерной добавки к ИПП нами испытан высокомолекулярный полиоктен (ВМПО) – гребнеобразный гибкоцепной полимер, который не имеет двойных углерод-углеродных связей, но имеет лабильные боковые заместители, которые, как мы полагаем, способствуют совместимости эластомера и матрицы. Сравнительные испытания ИПП, содержащего ВМПО и СКЭПТ в качестве эластомерного компонента, показали, что композиции с ВМПО обладают гораздо меньшим значением ПТР, чем композиции со СКЭПТ. При этом по другим физико-механическим и теплофизическим характеристикам композиции с ВМПО не уступают композициям со СКЭПТ.

Приведён сравнительный анализ ВМПО и СКЭПТ по технологичности использования.

## **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И РЕОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ЭФИРАМИ**

*Тараненко Е.В., Кандырин Л.Б.*

*МИТХТ им. М.В.Ломоносова,  
Москва, 119571, просп. Вернадского, 86.  
E-mail: kandyrin@mitht.ru*

Модификация эпоксидных олигомеров (ЭД-16, ЭД-20, DER-330) кремнийорганическими эфирами тетраэтоксисиланом (ТЭОС) и этилсиликатом (ЭТ-40), привела к значительному снижению вязкости эпоксидов. Существует различие между снижением вязкости в эпоксиде модифицированном ТЭОС и ЭТ-40. Оценка показала, что введение ТЭОС в ЭД-20 (и другие эпоксидные олигомеры) при концентрациях, соответствующих областям растворимости приводит к быстрому падению вязкости. Вязкость ЭД-20 уже при 5%-ном введении ТЭОС снижается примерно в 2 раза, вязкость ЭД-16 – снижается примерно в 4 раза. Т.е алкоксисиланы являются временными пластификаторами для эпоксидных олигомеров. Сравнение реологических свойств смесей, модифицированных различными кремнийорганическими эфирами, показало, что введение ЭТ-40 приводит к меньшему падению вязкости. Скорее всего, это связано с тем, что в случае введения ЭТ-40 образуется не раствор, а эмульсия, которая при низких концентрациях дисперсной фазы не оказывает большого влияния на вязкость смеси. Увеличение концентрации модификаторов свыше 30% приводит к образованию прямой и обратной эмульсии, но за счет существенно меньшей вязкости эмульсии ЭД-20 в ортокремниевых эфирах происходит обращение фаз и вязкость смесей резко падает.

Изучение фазовых диаграмм смесей показало, что ТЭОС в значительной степени растворим в эпоксидной матрице. Введение, даже очень малого количества (до 1% об.) ЭТ-40 не приводит к получению однофазной смеси. На начальных стадиях отверждения модифицированных композиций происходит рост молекулярной массы эпоксидных олигомеров и гидролитическая поликонденсация кремнийорганического эфира, что существенно снижает область взаимной растворимости.

На реокинетических зависимостях, которые были так же получены на смесях различных эпоксидиановых олигомеров и кремнийорганических эфиров, наблюдается небольшое скачкообразное падение вязкости. Наиболее заметное падение наблюдается при достаточно высоких концентрациях кремнийорганических эфиров (около 30%), при которых уже происходит расслоение смесей. Введение ортокремниевых эфиров в эпоксидные олигомеры приводит к некоторому замедлению скорости их отверждения.

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Тренисова А.Л. \*, Аношкин И.В. \*, Горбунова И.Ю. \*, Кербер М.Л. \*, Раков Э.Г. \*, Плотникова Е.П. \*\**

*\*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., д. 9.*

*\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева*

В настоящее время широкое распространение получил метод модификации полимеров наполнителями с наноразмерными частицами. Композиционные материалы, включающие в свой состав наночастицы, зачастую демонстрируют интересные физико-механические свойства уже при малом содержании наполнителя (до 2% масс.), что выгодно отличает материалы этого типа от «традиционных» композиционных материалов. Несмотря на малое содержание наполнителя, у таких материалов наблюдается улучшение термостабильности, повышение прочности, упругости, улучшение ряда других свойств.

Основной проблемой получения нанокomпозитов является агрегация наполнителя до микрочастиц. Поэтому для получения нанокomпозитов необходимо разбивать агрегаты наполнителя до наноуровня. Одним из способов получения наночастиц наполнителя является использование ультразвука.

В данной работе использовали эпоксидный олигомер ЭД-20, отвердитель 4,4-диаминдифенилсульфон, в качестве наполнителя использовали углеродные нанотрубки  $d = 5 - 10$  нм,  $S_{уд}$  около 100 м<sup>2</sup>/г.

Наполнитель вводили в систему в количестве 0,25, 0,5, 1 масс.%, используя ультразвук.

Повышение содержания нанотрубок приводит к возрастанию вязкости материала. Следует отметить, что наполненный олигомер является неньютоновской жидкостью, возможно, это свидетельствует об образовании структуры наполнителя в эпоксидном олигомере. При низких скоростях сдвига повышение вязкости с ростом содержания наполнителя выражено более сильно.

Введение углеродных нанотрубок приводит к некоторому увеличению модуля упругости, также происходит некоторое повышение температуры стеклования.

Т.к. одним из недостатков эпоксидных олигомеров является низкая ударная вязкость, в данной работе исследовали влияние нанонаполнителей на стойкость к удару. Введение небольшого количества углеродных нанотрубок (до 1 %) приводит к повышению ударной вязкости на 50%.

# РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ В УСЛОВИЯХ СОЧЕТАНИЯ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ И ОРТОГОНАЛЬНО НАПРАВЛЕННОЙ ОСЦИЛЛЯЦИИ

*Урьев Б.Н.*

*Институт физической химии и электрохимии*

*им. А.Н. Фрумкина РАН*

*119991, Москва, Ленинский проспект 31, тел. 955-46-42*

*E-mail: uriev@phycha.ac.ru*

Разработан комплекс методов и установок для исследования структурно-реологических свойств структурированных дисперсий (СД) в динамических условиях, включающий в себя ультразвуковую доплеровскую потоковую реометрию в сдвиговом потоке и установку для ее реализации [1], модифицированный вискозиметр «Haake-Mars» с возможностью создания ортогональной осцилляции, а также непрерывного и осциллирующего сдвига с одновременным определением нормальных напряжений [2-4]. С помощью этого комплекса приборов и установок определены закономерности течения СД в неравновесных динамических условиях по трубам (входные и выходные эффекты, эффекты скольжения по стенке, распределение скоростей по сечению в установившемся потоке и т.д.), а также получены полные реологические и виброреологические кривые течения ряда структурированных дисперсий.

Обнаружены и описаны дилатантные эффекты, особенности тиксотропных свойств и механизм течения СД как на модельных (концентрированных водозтанольных дисперсий монодисперсных

---

Часть исследований выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №06-03-32232).

частиц крахмала), так и на реальных объектах – шоколадных пастах, расплавах алюминия [4] и др.

Определены особенности развития нормальных напряжений в процессе сдвиговой деформации и ортогональной осцилляции таких систем в широком диапазоне изменения параметров.

## **Литература**

1. Ouriev, B., *Ultrasound Doppler based inline rheometry of highly concentrated suspensions*, PhD thesis, ETH Zurich, 2000.
2. Ouriev, B., *Investigation of wall slip effect by means of non-invasive UVPPD method in pressure driven shear flow of highly concentrated disperse systems*, Colloid Journal, 2002, V. 64, № 6, p 1
3. Ouriev B.N. and Uriev N.B. *Influence of vibration on structure-rheological properties of a highly concentrated suspension*. Measurement Science and Technology, 2005, V. 16, p.1.
4. Ouriev, B. *Influence of shear and orthogonal vibration on semisolid aluminum flow properties*, Rheologica Acta, 2007, № 1.

## СМАЧИВАНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

*Федоров С.В.*

*Институт физико-химических проблем  
керамических материалов РАН  
Москва 119361, Озерная, д. 48; E-mail: fedserv@rambler.ru.*

Смачивание границ зерен (ГЗ) играет важную роль при жидкофазном спекании керамики [1], высокотемпературной ползучести [2], высокотемпературной коррозии [3], а также в производстве керамических резисторов [4], варисторов [5], конденсаторов [6] и высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [7]. В частности, формирование барьера Шоттки на ГЗ керамических варисторов напрямую связано с их смачиванием. Катастрофическое окисление металлов обусловлено смачиванием ГЗ в оксидных слоях, формирующихся в процессе высокотемпературной коррозии. Высокая ионная проводимость и пластичность керамических композитов с жидкоканальной зернограничной структурой также связана со смачиванием ГЗ [8].

Особый интерес представляет смачивание ГЗ химически совместимой жидкостью выше температуры солидуса в двухфазной области диаграммы состояния, где жидкая и твердая фазы существуют в равновесии. В этом случае свободная энергия межфазной поверхности твердое тело-жидкость значительно понижается [9]. В связи с актуальностью ВТСП, в докладе рассмотрено смачивание ГЗ эвтектическим расплавом в керамических купратах.

### **Литература:**

1. Kingery W.D. Ceramic Microstructures: Role of Interfaces / Eds. Pask J.A., Evans A.G. N.Y.: Plenum Press, 1987. P. 281

2. Raj R. // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. № 9. P. 2821.
3. Белоусов В.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 631.
4. Chiang Y.-M., Silverman L.A., French R.H., Canon R.M. // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 5. P. 1143.
5. Clarke D.R. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 3. P. 485.
6. Clarke D.R., Gee M.L. Materials Interfaces / Ed. Wolf D., Yip S. London: Chapman and Hall, 1992. P. 255.
7. Ramesh R., Green S.M., Thomas G. // Studies of High-Temperature Superconductors. Advances in Research and Applications / Ed. Com-mack. N.Y.: Nova Science, 1990. V. 5. P.363.
8. Белоусов В.В. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 12. С. 1343.
9. Belousov V.V. // J. Supercond. 2002. V. 15. № 3. P. 207.

## **ПРОПИТКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РАСПЛАВАМИ ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТОВ**

*Филиппова Т.Н. \*, Котомин С.В. \*, Баранкова Т.И. \*\*,*

*\*ИНХС им. А.В.Топчиева РАН*

*\*\*РХТУ им. Д.И.Менделеева*

Целью работы являлось изучение пропитки волокнистых наполнителей в виде жгутов и нетканых материалов расплавами полимер-силикатных композитов для создания армированных термопластов с полимер-силикатной матрицей. Основной проблемой при пропитке волокнистых армирующих наполнителей расплавами термопластов является высокая вязкость, определяющая низкую скорость течения расплава при заполнении капиллярно-пористой структуры наполнителя. Пропитку жгутов и нетканых материалов исследовали на капиллярном вискозиметре по разработанным в ИНХС методикам. Полимер-силикатные композиты получали сдвиговым смешением наполнителя с расплавом полимера в микроэкструдере на базе установки ИИРТ, разработанном в лаборатории реологии полимеров в ИНХС РАН.

Реологические исследования наполненных глиной (монтмориллонитом марки Клоизит Na+) различных термопластов – сополимера стирола с акрилонитрилом (САН) и полисульфона показали, что при содержании силикатного наполнителя до 2% эффективная вязкость расплава снижается, что способствует пропитке волокон расплавом под давлением. Пропитка жгутов расплавом в радиальном направлении проходила с низкой скоростью за счет капиллярного давления. Жесткость при кручении пропитанных полимером жгутов (микропластиков) заметно увеличивается с течением времени пропитки.

Исследование пропитки нетканых наполнителей из стеклянных, углеродных, и арамидных волокон расплавами термопластов и полимер-силикатных композитов показали, что скорость пропитки при содержании в композите монтмориллонита до 2% заметно повышается по сравнению с ненаполненным полимерами, что очевидно связано со снижением эффективной вязкости и соответствует данным капиллярной и ротационной вискозиметрии. Отличительной особенностью течения расплавов в слое нетканого материала является наличие узких извилистых каналов с размером, сопоставимым с размером частиц дисперсного наполнителя. В некоторых системах наблюдалась сегрегация и осаждение агрегатов силикатных частиц в процессе фильтрации через волокнистый материал, что приводит к изменению концентрации глины в полимере при протекании через слой волокнистого материала, а также, в случае проявления предела текучести – к замедлению пропитки вплоть до полного прекращения.

## **АНИЗОТРОПНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И СЛОИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТА (Na-МОНТМОРИЛЛОНИТА)**

*Шабeko A.A. \*, Семаков A.B., \* Киселева С.Г., \* Кулезнев В.Н. \*\**

*\*ИИХС им. Топчиева РАН, г. Москва, Ленинский пр., 29*

*\*\*МГАТХТ им. М.В.Ломоносова*

Полианилин, относится к классу электроактивных полимеров, введение которых в межслоевые пространства глины позволяет создавать новые нанокompозитные электроактивные материалы с необычными свойствами. В частности, придавая определенную ориентацию плоским частицам глины, можно получать материалы с выраженной анизотропией электропроводности [1].

Целью данной работы было получение и изучение электрических характеристик анизотропных композиционных материалов на основе полианилина (ПАНИ) и Na-монтмориллонита (ММТ). В качестве объектов исследования были использованы композиты ПАНИ-ММТ, полученные полимеризацией анилина в среде, содержащей частицы глины, с контролируемой степенью интеркаляции ПАНИ в межслоевых пространствах глины. Содержание ПАНИ в композитах варьировалось от 4 до 15%. Для сравнения были приготовлены механические смеси ПАНИ и ММТ.

Композиции ПАНИ-ММТ в виде таблеток диаметром 20 мм и толщиной – до 1 мм получали прессованием из мелкодисперсного порошка, задавая при этом ориентацию частиц ММТ в плоскости таблетки. Анизотропию электропроводности композитов оценивали, измеряя объемную электропроводность на постоянном и перемен-

ном токе вдоль и поперек образца. Интеркаляционное наполнение и ориентацию частиц глины контролировали рентгенографическим методом.

Все композиты ПАНИ-ММТ, в том числе и механические смеси, обладали выраженной анизотропией электропроводности. Продольная составляющая проводимости образцов в 100 – 300 раз превышала поперечную составляющую и составляла  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  См/см. Композиты, полученные механическим смешением и полимеризационным наполнением, имели сопоставимые абсолютные значения проводимости и анизотропного отношения.

В механических смесях ПАНИ-ММТ перколяционный порог проводимости достигается при содержании ПАНИ более 25%. При этом анизотропия проводимости резко снижается. При содержании ПАНИ до 25% поверхностная проводимость композиций ПАНИ-ММТ имела значения, сопоставимые с объемной проводимостью. При достижении перколяционного порога поверхностная проводимость повысилась на 4 – 5 порядков. Показано, что анизотропия проводимости композитов ПАНИ-ММТ существенно зависит от давления формования и толщины образцов, в конечном итоге - от степени ориентации частиц глины.

1. Polymer-clay nanocomposites. Edited T.J. Pinnavaia and G.W. Beall, John Wiley & Sons Ltd, 2000.

# О КАВИТАЦИОННОМ ЭФФЕКТЕ ПРОКУНИНА ПРИ ДВИЖЕНИИ ШАРИКА ВДОЛЬ СТЕНКИ В НЬЮТОНОВСКОЙ ЖИДКОСТИ

*Шульга Д.А.*

*МГУ им. М.В. Ломоносова*

В [1] был экспериментально обнаружен новый гидродинамический эффект: бесконтактное движение тяжелой сферической частицы вдоль стенки в ньютоновской жидкости, где подъемная сила имеет кавитационную природу. Эта сила возникает благодаря появлению в смазочном слое между частицей и стенкой кавитационного пузырька, который нарушает симметрию в распределении давления под частицей. Этот эффект важен для понимания взаимодействия частица-частица и частица-стенка в суспензиях.

В настоящей работе это явление изучается для вязкоупругой жидкости (1% раствор полиоксиэтилена в глицерине). Обнаружено образование пузырька и увеличение подъемной силы по сравнению с движением в соответствующей ньютоновской жидкости. Последнее, по-видимому, связано с дополнительным воздействием нормальных напряжений, возникающих в смазочном слое из-за сдвиговой упругости, на частицу.

## **Литература**

1. Прокунин А.Н. О микрокавитации при медленном движении твердой сферической частицы вдоль стенки в жидкости. Известия АН. МЖГ. № 5. С. 110-118 (2004).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ  
ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА СОЕДИНЕНИЕМ ЛАПРАМОЛ-  
294 НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И  
ВУЛКАНИЗАТОВ**

*Юмашев О.Б., Корнев Ю.В., Жогин В.А. \*, Швачич М.В. \*\*, Буканов  
А.М., Гамлицкий Ю.А. \*\*\**

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86.*

*\*ИПРИМ РАН*

*119991, ГСП-1, Москва В-334, Ленинский пр., 32 А.*

*\*\* Научно-технический центр «НИИШП»,  
105118, Москва, ул Буракова, 27.*

*\*\*\*ООО «Сибур – Русские шины»,  
117218, Москва, ул. Кржижаковского, д.16, стр. 3.*

В настоящее время одним из направлений для регулирования свойств наполненных эластомерных материалов является модификация поверхности технического углерода [1].

В предлагаемой работе, процесс модификации проводили по методике разработанной на кафедре ХитПЭ в МИТХТ. Исходным образцом был выбран технический углерод N220. Процесс модификации включал обработку технического углерода водным раствором лапрамола 294 (*N,N,N',N'*-тетрагидроксипропилэтилендиамина). В отличие от предыдущих работ [1], процесс проводился в чаше турбулентного смесителя с промежуточным размалыванием образующихся гранул в виброинерционной дробилке и окончательной сушкой техуглерода в термостате. Модификация завершалась термообработкой полученного продукта при 260°C. Для исследования процесса модификации и оценки состояния химии поверхности модифицированного техуглерода были привлечены физико-химические методы анализа, такие как ДСК (дифференциально-сканирующая калориметрия), ТГА (термогравиметрия), метод относительной термодесорбции и адсорбции (часть метода КомпАС [2]), измерение рН

водной суспензии, которые позволили судить об образовании новых функциональных групп на поверхности модифицированного технического углерода. Анализ технологических свойств резиновых смесей показал, что в смеси с модифицированным техуглеродом увеличивается индукционный период вулканизации, несколько уменьшается вязкость, по сравнению со смесью с исходным техуглеродом. Испытание физико-механических свойств вулканизатов выявило у резин с модифицированным техуглеродом повышение твердости, небольшое снижение модулей при сохранении прочности, увеличение сопротивления раздиру. Существенно (в 5 раз) возросло сопротивление разрастанию трещин при динамической нагрузке и увеличилось сопротивление истиранию. Из проделанной работы можно сделать вывод о пригодности и перспективности использования лап-рамола 294 в качестве модификатора технического углерода.

1. Корнев Ю.В., Лыкин А.С., Швачич М.В., Гамлицкий Ю.А., Буканов А.М. // Каучук и резина, 2006, № 5, с. 13-16.
2. Песин О.Ю., Эстрин Р.И. // Химия твёрдого топлива, 1997, № 3, с. 14-28.

## **ИСТОРИЯ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ**

*Перцов А.В.*

*Химический факультет МГУ, E-mail: avpertsov@mail.ru*

Первое упоминание о физико-химической механике как новой науке содержится в публикации 1947 г.; более развернутое определение предмета и задач этой науки было сформулировано акад. П.А. Ребиндером в выступлениях и статьях 1956-58 гг.

Ребиндер пишет: «Основной целью этой новой пограничной области, как области именно физико-химической науки, является установление закономерностей получения (синтеза) различных твердых тел с заданными механическими свойствами и, таким образом, разработка научных основ технологии получения строительных и конструкционных материалов с требующимися механическими свойствами и структурой. Для решения основной задачи физико-химической механики необходима разработка двух проблем. Они сводятся к изучению физико-химических закономерностей и механизма деформационных процессов и разрушения твердого тела (в зависимости от его состава и структуры, влияния температуры и внешней среды) и процессов структурообразования (развитие пространственных структур, образующих твердое тело с заданными механическими свойствами)».

В рамках первого из названных направлений за прошедшие полстолетия проведены многочисленные исследования эффекта Ребиндера – адсорбционного влияния среды на механические свойства и структуру твердых тел и материалов. Было показано, что для твердого тела любой физико-химической природы могут быть подобраны среда и условия деформирования, в которых может быть осу-

ществлено значительное понижение прочности или, наоборот, повышение пластичности твердого тела. Эти эффекты с одной стороны нашли применение в различных процессах обработки твердых тел, а с другой открыли пути анализа ряда явлений в земной коре (физико-химическая геомеханика).

Идеи Ребиндера о природе процессов структурообразования с переходом от коагуляционных структур к структурам с фазовыми контактами во многом предвосхитили представления, развиваемые теперь в области науки, получившей название наноматериаловедение.

## СПИСОК АВТОРОВ

- Алексеев В.Н., 48  
Аносова Ю.В., 10, 107  
Аношкин И.В., 16, 134  
Ахуба Л.О., 50  
Бажин П.М., 11, 13, 52, 115  
Бакеев Н.Ф., 16, 20, 122  
Баранкова Т.И., 140  
Баронин Г.С., 15, 120  
Бедик Н.А., 58  
Бейдер Э.Я., 17, 59  
Беленова Е.Г., 12, 54  
Беляева Н.А., 40  
Билык В.А., 56, 58  
Бирюкова Л.С., 97  
Богданова Ю.Г., 11, 72  
Бузин М.И., 12, 54  
Буканов А.М., 15, 145, 146  
Васильев В.Г., 12, 54  
Волков В.С., 19  
Волкова Т.С., 17, 59  
Вольнский А.Л., 16, 20, 122  
Газизуллин И.Ф., 11, 13, 61, 99  
Гамлицкий Ю.А., 8, 15, 145, 146  
Гдалин Б.Е., 17, 63  
Герасимов В.К., 9, 82, 93  
Голова Л.К., 10, 91  
Гопин А.В., 14, 64  
Горбунова И.Ю., 16, 134  
Горбунова Н.А., 8, 18, 50  
Гусев А.С., 12, 66  
Деркач С.Р., 22  
Древаль В.Е., 24  
Дрожжин Д.А., 11  
Еленский А.А., 8, 14, 111  
Емелина А.И., 14, 70  
Ершов А.П., 14, 127  
Ершова Л.И., 18, 50, 76, 97  
Есипова Н.Е., 14, 70  
Еськова Е.В., 95  
Ефимов А.В., 20  
Жогин В.А., 15, 145  
Каменной И.В., 11, 72  
Кандырин Л.Б., 11, 16, 132  
Карбушев В.В., 9, 74  
Кербер М.Л., 16, 134  
Кесельман, М.Р., 76  
Киселева О.А., 14, 127  
Киселева С.Г., 142  
Киселева Т. И., 107  
Козин А.В., 78  
Коновалов К.Б., 18, 131  
Константинов И.И., 9, 74  
Корнев Ю.В., 15, 145, 146  
Королев А.А., 78  
Котомин С.В., 10, 140  
Кравченко О.В., 17, 113  
Кузовлева О.А., 80  
Кулагина Г.С., 13, 82  
Кулезнев В.Н., 8, 10, 11, 142  
Куликов-Костюшко Ф. А., 85  
Куличихин В.Г., 8, 9, 26, 74  
Курганов А.А., 78  
Кучериненко Я. В., 85  
Кучин И.В., 12, 87  
Локтева И.Д., 89  
Макаров И.С., 10, 91  
Макарова В.В., 9, 93  
Малкин А.И., 28  
Малкин А.Я., 30  
Матафонова В.С., 16, 95  
Матвеев В.Н., 14, 109  
Матухина Е.В., 10, 12, 54, 91  
Мондоев Л.Г., 97  
Муралев А.Е., 11, 99  
Мурашов В.А., 15, 101  
Нелюбова В.В., 103  
Несын Г.В., 18, 131  
Николаева И.В., 105

Новиков М.Б., 10, 107  
Новосёлова Н.В., 109  
Павлов М.Г., 14, 109  
Панькина Н.В., 14, 111  
Пармузина А.В., 17, 113  
Перцов А.В., 8, 10, 12, 147  
Плотникова Е.П., 10, 16, 91,  
134  
Пономарев Р.Н., 11, 13, 52,  
115  
Попова Т.П., 78  
Породенко Е.В., 8, 11, 99  
Потапов А.Н., 117  
Пугачёв Д.В., 120  
Разумовская И.В., 12, 54  
Раков Э.Г., 16, 134  
Русанов А.И., 32  
Рухля Е.Г., 16, 122  
Савицкая Т.А., 35  
Свистунов Ю.С., 15, 117, 125  
Семаков А.В., 9, 10, 13, 37, 74,  
93, 142  
Семенов Д.А., 14, 127  
Симакова Г.А., 11, 16, 80, 95  
Соловьёв М.Е., 13, 129  
Соловьёв М.М., 13, 129  
Соловьёва Т.С., 80  
Стариков В.А., 15, 117  
Стельмах Л.С., 13, 40, 52  
Столин А.М., 11, 13, 14, 15,  
16, 40, 52, 115, 120  
Суворов В.И., 42  
Сулейманова Ю.В., 18, 131  
Тараненко Е.В., 16, 132  
Терёшин А.К., 93  
Толстых М.Ю., 93  
Траскин В.Ю., 44  
Тренисова А.Л., 16, 134  
Туров Б.С., 13, 129  
Туторский И.А., 16, 95  
*Урьев Б.Н.*, 136  
Урьев Н.Б., 11, 14, 15, 46, 47,  
68, 117, 125  
Федоров С.В., 138  
Фельдштейн М.М., 10, 17, 63,  
107  
Филиппова Т.Н., 140  
Чалых А.Е., 13, 17, 63, 82  
Шабеко А.А., 10, 142  
Швачич М.В., 15, 145, 146  
Ширяева В.Е., 78  
Шульга Д.А., 144  
Щеголихина О.И., 12, 54  
Юмашев О.Б., 15, 145  
Ярышева Л.М., 122