

Реологическое общество им. Г.В. Виноградова

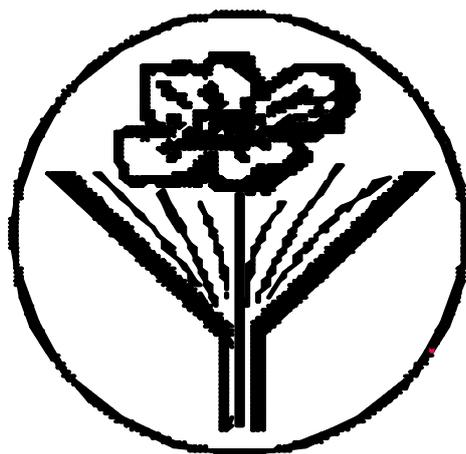
Российская академия наук

**Учреждение Российской Академии Наук Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН**

100-летию со дня рождения профессора
Г.В. Виноградова посвящается

25 Симпозиум по реологии

ПРОГРАММА И МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ



**5-10 сентября 2010 г.
г. Осташков**

УДК 52 135:541.186/6

В сборнике помещены программа и материалы 25-го Симпозиума по реологии, посвящённому 100-летию со дня рождения Г.В. Виноградова, организованного Учреждением Российской Академии Наук Ордена Трудового Красного Знамени Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН и Реологическим обществом им. Г.В. Виноградова. Тематика докладов охватывает широкий круг актуальных проблем реологии полимеров, дисперсных, биомедицинских и пищевых сред.

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

Ответственный редактор

член-корреспондент РАН, профессор

В.Г. Куличихин

Редактор-составитель

Кандидат технических наук

Л.И. Иванова

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оргкомитет	12
Программа	13
Пленарные доклады	22
Isayev A. I. «Role of Viscoelasticity and Photoviscoelasticity in Manufacturing of Optical Products and Their Performance»	22
Волков В.С. «Реология ориентируемых жидкостей»	23
Елюхина И.В. «О крутильно-колебательном методе измерения электропроводности неньютоновских жидкостей»	24
Зубов Д.Н., Породенко Е.В., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю. «Реологическое поведение ионных кристаллов в контакте с водными растворами различного состава»	26
Кирсанов Е.А. «Течение структурированных систем» “Flow of structural systems”	28
Кулезнев В.Н. «Наночастицы в физике твердого тела и в структуре полимеров» “Nanoparticles in physics of solids and in polymer structures”	31
Малахов С.Н., Белоусов С.И., Праздничный А.М., Чввалун С.Н., Шепелев А.Д., Будыко А.К. «Ультратонкие и наноразмерные волокнистые фильтрующие материалы, полученные методом электроспиннинга из расплава смесей полимеров» “Ultrathin and nanosize fibrous filtering materials prepared by melt electrospinning of polymers blends”	32
Малкин А.Я. «Самоорганизация, вызванная деформированием»	34
Мирошников Ю.П. «Микрореология трехфазных полимерных эмульсий»	35
Семаков А.В. «Дискретная модель самоорганизации комплексных жидкостей при высоких скоростях сдвига»	38

Столин А.М. «Твердофазная технология переработки полимеров и ее применение для получения изделий» “Solid technology of polymers processing and its application for items production”	40
Субботин А.В. “Instability in the flow of complex fluids: theoretical analysis”	43
Турусов Р.А. «Адгезионная механика и метод контактного слоя»	44
Урьев Н.Б. «Физико-химическая динамика и реокинетика трехфазных дисперсных систем» “Physico-chemical dynamics and rheokinetics of three-phase disperse systems”	45
Фирсов Н.Н. «Методы исследования деформационной способности эритроцитов»	47
Устные доклады	49
Антонов С.В., Смирнова Н.М. «Влияние добавок различной природы на гелеобразование и реологические свойства водных растворов метилцеллюлозы» “Influence of additives on gelation and rheological properties of aqueous solutions of methyl cellulose”	49
Аринштейн А. “Size-dependent polymer nanofiber behavior. What does cause the phenomenon”	51
Афонин Г.Л., Третьяков И.В., Пышнограй И.Г., Пышнограй Г.В. «Многомодальное приближение в структурно-кинетической теории текучих полимерных сред»	53
Бажин П.М., Столин А.М. «Изучение формуемости продуктов горения» “Studying formation of burning products”	54
Балабаев Н.К., Бородин И.П., Бородина Т.И., Хазанович Т.Н. «Неэквивалентность статистических ансамблей при вычисление релаксационных функций растянутых полимеров» “Nonequivalence of statistical ensemble for relaxation functions of the expanded polymers”	57
Баранов В.В., Калашникова И.С., Самсонова Н.Н., Сухов К.В. «Физиологичный способ определения вязкотекучих свойств капиллярной крови»	59
Бермешева Е.В. «Зависимость между вязкоупругими и адгезионными свойствами полимерных адгезивов: дополнение критерия липкости Далккуиста»	61

- Билык В.А., Губарев С.А.
 «Моделирование течения электрореологической жидкости в управляемом амортизаторе»
 “Simulation of flow of an electrorheological fluid in a controllable shock-absorber”.....63
- Богословский А.В., Дмитриева Н.Г.
 «Влияние направления движения пробного тела на механическое сопротивление двухфазной жидкости».....64
- Божко Н.Н., Столяров В.П., Баблюк Е.Б., Назаров В.Г., Волков В.В., Амарантов С.В., Дембо К.А.
 «Исследование особенностей структурообразования в конденсированных системах поливинилового спирта – йодид калия – йод методом измерения малоуглового рентгеновского рассеяния».....66
- Болтенко Ю.А.
 «Влияния дозировки рецептурных компонентов на изменение реологических свойств пшеничного теста после замеса и качество готовых хлебобулочных изделий».....68
- Бородин И.П., Бородина Т.И., Хазанович Т.Н.
 «Молекулярная теория процессов диссипации в эластомерах при больших деформациях»
 “Molecular theory of dissipative processes in elastomers under large deformation”.....70
- Булычев Н.А., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Беляев Ю.А., Голикова О.А.
 «Получение и модификация свойств полимерных композиционных материалов под влиянием волнового воздействия»
 “Synthesis and properties modification of polymer composite materials under wave treatment”.....73
- Васильев Г.Б., Толстых М.Ю., Шамбилова Г.В.
 «Структура и реологические свойства гибридных материалов на основе анизотропной матрицы и различных типов слоистых силикатов»
 “Structure and Rheology of Hybrids on the Base of Anisotropic Matrix and Different Types of Layered Silicates”.....75
- Возняковский А.П.
 «Детонационный нанокремнезём как физический модификатор эластомеров. Реологические свойства»
 “Detonation nanocarbon as physical modifier of elastomers compound. The rheology”.....77
- Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Веденеева Ю.В.
 «Влияние каррагинана на реологические свойства гелей желатины»
 “The influence of carrageenan on the rheological properties of gelatin gels”.....80
- Гаврилов А.С., Возняковский А.П.
 «Реология нанокмозитов на основе полидиметилсилоксана модифицированного нанокремнезёмом»
 “Rheology nanocomposites on the basis of polydimethylsiloxane modified by nanocarbons”.....82

Гамлицкий Ю.А. «Рачетно-экспериментальный метод построения определяющих соотношений для резины» “Experimental/ computational method for deriving the constitutive relations for rubber”.....	85
Гончар А.Н., Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е., Савицкая Т.А., Шеймо Е.В. «Жидкокристаллические растворы целлюлозы в ортофосфорной кислоте» “Liquid crystalline solutions of cellulose in orthophosphoric acid”.....	87
Горбунова И.Ю., Волков А.С., Коротеев В.А., Кербер М.Л. «Изучение реокинетики отверждения реакционноспособных олигомеров различными методами в области стеклования».....	90
Денисов Е.И., Крашенинников А.И. «Исследование дилатансии дисперсных систем с целью использования ее при создании композиционных материалов» “Research dilatation disperse system with the aim in view it at creation composite materials”.....	91
Дзюра Е.А. «Улучшение перерабатываемости и качества резиновых смесей посредством технологических добавок» “Improvement processability and quality of rubber mixtures by means of technological promoters”.....	92
Домостроева Н.Г., Трунов Н.Н. «Универсальная модель вязко-пластической жидкости» “A universal model for viscoplastic fluids”.....	94
Евсеева К.А., Иванов А.Н., Пятин И.Н., Калугина Е.В., Кацевман М.Л. «Влияние структуры органических пероксидов на кинетику сшивания ПЭВП» “Influence the structure of organic peroxides on the kinetics of cross-linking HDPE”.....	97
Емельянов Д.Н., Молодова А.А., Волкова Н.В., Калугина О.А. «Деформация и жесткость композиций ткань-акриловый сополимер» “Deformation and strength composition of fabric-acrylic copolymer”.....	99
Емельянов С.В., Орехова Е.А., Макаров И.С., Васильев Г.Б. «Свойства композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука, содержащих ультрадисперсные алмазы».....	101
Ершова Л.И. «Изменения характеристических параметров агрегации эритроцитов, гистерезиса и их деформации в гематологической клинике» “Changes of characteristic parameters of erythrocytes aggregation, a hysteresis and their deformation in hematological clinic”.....	102

- Журавский Н.А., Коробко Е.В., Городкин Г.Р., Кузьмин В.А., Сидорук В.И.
«Магнитореологические жидкости для устройств
включения-выключения электрической цепи».....104
- Золотарев В.А.
«Влияние концентрации битума, модифицированного полимером, на
реологические характеристики асфальтовых систем».....107
- Золотаревская Д.И.
«Методы расчета уплотнения вязкоупругих почв в результате динамических
нагрузок и при ползучести»
“Calculation methods of the viscous elasticity soils compaction as a result of
dynamic loads and soil creep”.....110
- Золотаревская Д.И., Иванцова Н.И.
«Исследование и расчет показателей реологических свойств и уплотнения
почв под воздействием колесных тракторов»
“Research and calculation of rheological properties and soils compaction indicators
under the influence of wheel tractors”.....113
- Иванов В.С.
«Плоскопараллельное течение несжимаемого обобщенного реологического тела»
“Plane flow of a incompressible generalized rheological body”.....116
- Иванов В.С.
«Течение несжимаемого обобщенного реологического тела в
цилиндрическом трубопроводе»
“Incompressible generalized rheological body flow through a forced
cylindrical conduit”.....118
- Иванова О.Г.
«Улучшение деформируемости, кислотной резистентности и
деагрегации эритроцитов при лечении недостаточности β -глюкоцереброзидазы»
“Improvement of deformability, acid resistency and desaggregation of erythrocytes at
treatment of β -glucocerebrosidasa insufficiency”.....121
- Иванов К.В., Агафонов А.В., Краев А.С.
«Электрореологические характеристики суспензий наноразмерных
порошков ацетатотитанила бария, и титаната бария покрытых
полиэтиленгликолем и полиэтиленимином по типу ядро-оболочка»
“Electrorheological characteristics suspensions nanosized powders barium
atsetatotitanila and barium titanate coated polyethylene glycol and polyethylenimine
of the type core-shell”.....123
- Ионова В.Г., Михайлова Т.С.
«К вопросу об оптимизации фармакологической коррекции гемореологических
нарушений у пациентов с хроническими цереброваскулярными заболеваниями»
“To question about optimization of hemorheological disturbans farmacological
correction in the patients with chronical cerbtovascular pathology”.....125

- Кандырин Л.Б., Суриков П.В., Кулезнев В.Н.
 «Реокинетика отверждения эпоксидных олигомеров аминами»
 “Chemorheology of amine hardened epoxy oligomers”128
- Кербер М.Л., Ахматова О.В., Зюкин С.В., Горбунова И.Ю.
 «Влияние условий смещения и природы наночастиц наполнителя на реологические и деформационные свойства композитов на основе эпоксидного олигомера».....130
- Козырева Е.В., Шиповская А.Б.
 «Реологические и волокнообразующие свойства растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом в водно-кислотных средах»
 “Rheological and fiber-forming properties of solutions of chitisan mixtures with poly(ethylene oxide) in water-acid media”133
- Коновалов К.Б., Несын Г.В., Полякова Н.М.
 «Экспресс-контроль качества антитурбулентных присадок»
 “Express-testing of drag reducing additive”135
- Коробко Е.В., Бедик Н.А., Журавский Н.А., Мурашкевич А.Н., Алесеенок О.А.
 «Электрореологические свойства жидкостей на основе нанокомпозитов в системе SiO₂-TiO₂».....138
- Коробко Е.В., Кабердина Е.Б., Виланская С.В.
 «Температурная зависимость реологических характеристик и коэффициентов теплопроводности томатопродуктов»
 «Temperature Dependence of Rheological Characteristics and Heat Conduction Coefficients of Tomato Products».....140
- Коробко Е.В., Паньков В.В., Мурашкевич А.Н., Котиков Д.А., Новикова З.А., Журавский Н.А.
 «Реологические свойства дисперсий, содержащих наноразмерные частицы γ -Fe₂O₃ с поверхностью, модифицированной оксидами SiO₂, Al₂O₃ и α -Fe₂O₃, в электрическом и магнитном полях».....142
- Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.
 «Параметры сорбции на монолитных колонках».....144
- Корячкин В.П.
 «Влияние механической обработки на реологическое поведение дисперсных сред»
 “Influence of machining on reologichesky behavior of disperse environments”146
- Костерева Т.А., Ашуров Н.Р., Долгов В.В., Чеабуру К., Ибонеску К.
 «Реологическое поведение нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена и модифицированного монтмориллонита».....148
- Котова А.Н., Самсонова Н.Н., Туманян М.Р., Климович Л.Г.
 «Особенности гемостаза и реологии крови у детей с «цианотическими» врожденными пороками сердца первого месяца и первого года жизни»ю.....149
- Котомин С.В., Ильин С.О., Шамбилова Г.К.
 «Адгезия в полимерных композитах и армированных пластиках».....152

- Кулезнев В.Н., Севрук В.Д., Синева Т.А., Суриков П.В.
 «Сдвиговое и продольное деформирование моно и бимодального полиэтилена
 высокой плотности для производства труб»
 “Shear and elongation deformation of mono- and bimodal polyethylene for pipes”153
- Кучин И.В.
 «Исследование перколяционных свойств структурированных дисперсных
 систем методом компьютерного моделирования»
 “Investigation of percolation properties of structured disperse systems by
 computer simulation method”155
- Лиховецкая З.М., Левина А.А., Ершова Л.И., Иванова О.Г.
 «Гемореологические формы тромбофилий у гематологических больных»
 “Hemorheological forms of thrombophilia at hematological patients”157
- Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.
 «Феноменологическое описание фона диссипативных потерь на спектрах
 внутреннего трения»159
- Миронова М.В., Семаков А.В., Куличихин В.Г., Шамбилова Г.К.
 «Молекулярные силиказолы как объект реологических исследований»161
- Молчанов В.С., Филиппова О.Е.
 «Реологические свойства растворов мицеллярных и полимерных цепей»163
- Николаев Б.Л., Николаев Л.К.
 «Обобщенная расчетная зависимость для определения эффективной
 вязкости майонезов»165
- Перкун И.В., Погребняк В.Г.
 «Интенсификация технологического процесса осветления яблочного сока
 при использовании полимерных флокулянтов»
 “Intensification of apple juice clarification process by polymeric flocculant”167
- Погребняк А.В.
 «Повышение эффективности процесса гидрорезания пищевых продуктов
 глубокой заморозки путем модификации рабочей жидкости»
 “Efficiency improvement of deep-frost provision hydro-cutting process by power
 fluid modification”170
- Попова Н.В., Веретенников А.Н.
 «Влияния дозировок тыквенного пюре на реологические свойства мякиша
 хлеба из пшеничной муки высшего сорта»173
- Проценко П., Гусев С., Тимошенко В., Боченков В.
 «Растекание низковязких расплавов по инертным подложкам»
 “Spreading of low-viscosity melts over inert substrates”176

- Прут Э.В., Мединцева Т.И.
 «Особенности реологического поведения динамически вулканизованных смесей
 ПП с различной молекулярной массой и СКЭПТ»
 “Peculiarities of rheological behavior of dynamically vulcanized blends based on iPP
 with various molecular weight and EPDM”.....178
- Ребров А.В., Антипов Е.М., Князев Я.В., Герасин В.А.
 «Химический состав молекул биodeградируемых полиоксиалканоатов»
 “The Chemical Composition of Biodegradable Polyoxoalcanoates”.....180
- Рощина О.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М., Кузьмин Н.И.
 «Реологические свойства супрамолекулярных гидрогелей на основе
 L-цистеина и ионов металлов, как перспективных систем для применения в
 медицинской практике»
 “Rheological properties of supramolecular gels based on L-cysteine and metals ions as
 perspective systems for applicatios in medicine”.....183
- Сабекия Ж.Д., Ершова Л.И., Цветаева Н.В.
 «Гемореологическая эмболизация микрососудов как возможное осложнение при
 гемолитических анемиях»
 “Hemorheological embolisation of microvessels as possible complication at hemolytical
 anemias”.....185
- Савельева В.С., Спиридонова В.М., Ильин С.О., Пахомов П.М.
 «Влияние природы и концентрации электролита на реологические
 характеристики гидрогелей на основе цистеина».....187
- Стельмах Л.С.
 «Математическое моделирование твердофазной экструзии фторполимеров»
 “Mathematical modeling of ftorpolymers ekstrusion in a firm phase”.....189
- Сулимов С.А., Быкова Н. Ю., Черных В.Я.
 «Кинетика реологического поведения ржаного теста при замесе».....191
- Танашян М.М., Ионова В.Г., Омельченко Н.Г., Орлов С.В., Костырева М.В.,
 Шабалина А.А.
 «Гемореологические нарушения у больных с хроническими
 цереброваскулярными заболеваниями на фоне метаболического синдрома».....195
- Тимошенко В., Боченков В., Проценко П.
 «Растекание наночапель свинца по поверхности меди: молекулярно-динамическое
 моделирование»
 “Spreading of lead nanodroplets over copper surface : molecular dynamics study”.....197
- Товбин Ю.К.
 «Особенности молекулярных потоков в узких щелевидных порах»
 “Features of Molecular Flows in Narrow Slit-Like Pores”.....199

Толстых М.Ю., Макарова В.В., Васильев Г.Б., Шамбилова Г.К. «Фазовые и реологические свойства растворов гидроксипропилцеллюлозы, наполненных частицами Na-монтмориллонита» “Phase and rheological properties of hydroxypropyl cellulose solutions filled with Na- montmorillonite particles”	201
Фирсов Н.Н., Соколова И.А., Сирко И.В., Себякина А.Н. «Особенности Тейлоровских вихрей крови в расширяющемся зазоре».....	203
Цебренок М.В., Мельник И.А., Резанова Н.М., Цебренок И.А. «Реологические свойства расплавов смесей полипропилен/ сополиамид/ углеродные нанотрубки».....	204
Чадаев П.Н., Грицкова И.А., Сакварелидзе М.А., Михайлов А.С., Харченко А.Н. «Полимерные микросферы как антистатические компоненты» “Polymeric microspheres as antistatic components”	207
Черных В.Я. «Методология контроля реологических свойств пшеничного теста при производстве хлебобулочных изделий».....	209
Чувахин С.В. «Динамика структурно-механических свойств кремовых конфетных масс при взбивании».....	212
Шабеко А.А., Карбушев В.В., Френкин Э.И., Семаков А.В. «Влияние критических режимов смешения высокодисперсных наполнителей с расплавами полимерных матриц на свойства нанокомпозитов».....	215
Шиханова И.В., Краев А.С., Агафонов А.В. «Влияние концентрации полипропиленгликоля при золь-гель синтезе наноразмерного диоксида титана на структурно-механические характеристики электрореологической жидкости» “The influence of concentration of polyethylene glycol under the sol-gel method of nanosized titanium dioxide on the stress-strain characteristics of electrorheological liquid”	217
Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Гетманчук И.П., Бабич О.В. «Реокинетика, морфология и свойства смеси ПММА/ПУ, сформированной in situ в присутствии нанонаполнителя».....	219
Ямпольская Г.П., Еленскийц А.А., Харлов А.Е. «Реологические свойства дисперсий муцина».....	221
Ханчич О.А. «Структурно-ориентационные явления в расплавах пластифицированного диацетата целлюлозы под воздействием внешних полей» “Structural and Orientational Phenomena in Melts of Plasticized Cellulose Diacetate under the Influence of External Fields”	223
Список авторов.....	227

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: Куличихин В.Г.

Секретариат: Френкин Э.И.
Котомин С.В.
Иванова Л.И.

Члены Оргкомитета: Волков В.С.
Гамлицкий Ю.А.
Ионова В.Г.
Кулезнёв В.Н.
Малких А.Я.
Мачихин С.А.
Рожков А.Н.
Семаков А.В.
Столин А.М.
Урьев Н.Б.

Проведение 25 Симпозиума по реологии поддерживают:

- Отделение химии и наук о материалах РАН
- Российский фонд фундаментальных исследований
- Программа Президиума РАН «Поддержка молодых учёных» по направлению: «Проведение научных школ для молодых учёных»
- ЗАО «Аврора» - Anton Paar GmbH
- Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH – HAAKE

ПРОГРАММА

*Утреннее заседание**Понедельник, 6 сентября 2010г**9⁰⁰-13⁰⁰*

Председатели: Куличихин В.Г.,
Исаев А.И.

9⁰⁰ **Открытие Симпозиума**

9¹⁰-9³⁰ **Куличихин В.Г.** «О жизни и научной деятельности Г.В. Виноградова»

9³⁰-10⁰⁰ **Исаев А.И.**
«Роль вязкоупругости и фотовязкоупругости в производстве оптических изделий и их качестве»

10⁰⁰-10³⁰ **Семаков А.В.**
«Дискретная модель самоорганизации комплексных жидкостей при высоких скоростях сдвига»

10³⁰-11⁰⁰ **Малкин А.Я.**
«Самоорганизация, вызванная деформированием»

11⁰⁰-11¹⁵ **Перерыв**

11¹⁵-11³⁰ **Котомин С.В., Ильин С.О., Шамбилова Г.К.**
«Адгезия в полимерных композитах и армированных пластиках»

11³⁰-11⁴⁵ **Васильев Г.Б., Толстых М.Ю., Шамбилова Г.К.**
«Структура и реологические свойства гибридных материалов на основе анизотропной матрицы и различных типов слоистых силикатов»

11⁴⁵-12⁰⁰ **Миронова М.В., Семаков А.В., Шамбилова Г.К., Куличихин В.Г.**
«Молекулярные силиказолы как объект реологических исследований»

12⁰⁰-12¹⁵ **Толстых М.Ю., Макарова В.В., Васильев Г.Б., Шамбилова Г.К.**
«Фазовые и реологические свойства растворов гидроксипропилцеллюлозы, наполненных частицами Na-монтмориллонита»

12¹⁵-12³⁰ **Антонов С.В., Смирнова Н.М.**
«Влияние добавок различной природы на гелеобразование и реологические свойства водных растворов метилцеллюлозы»

12³⁰-12⁴⁵ **Шабeko А.А., Карбушев В.В., Френкин Э.И., Семаков А.В.**
«Влияние критических режимов смешения высокодисперсных наполнителей с расплавами полимерных матриц на свойства нанокомпозитов»

12⁴⁵-13⁰⁰ **Стельмах Л.С.**
«Математическое моделирование твердофазной экструзии фторполимеров»

13⁰⁰-14⁰⁰ **Обед**

14⁰⁰ – 18⁰⁰

Председатели

Малкин А.Я.
Кулезнев В.Н.14⁰⁰-14³⁰**Кулезнев В.Н.**

«Наночастицы в физике твердого тела и в структуре полимеров»

14³⁰-15⁰⁰**Мирошников Ю.П.**

«Микрореология трехфазных полимерных эмульсий»

15⁰⁰-15¹⁵**Аринштейн А.**

«Поведение полимерных нановолокон в зависимости от их размера. Что вызывает это явление?»

15¹⁵-15³⁰**Козырева Е.В., Шиповская А.Б.**

«Реологические и волокнообразующие свойства растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом в водно-кислотных средах»

15³⁰-15⁴⁵**Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Гетманчук И.П., Бабич О.В.**«Реокинетика, морфология и свойства смеси ПММА/ПУ, сформированной *in situ* в присутствии нанонаполнителя»15⁴⁵-16⁰⁰**Евсеева К.А., Иванов А.Н., Пятин И.Н., Калугина Е.В., Кацевман М.Л.**

«Влияние структуры органических пероксидов на кинетику сшивания ПЭВП»

16⁰⁰-16¹⁵**Перерыв**16¹⁵-16³⁰**Кандырин Л.Б., Суриков П.В., Кулезнев В.Н.**

«Реокинетика отверждения эпоксидных олигомеров аминами»

16³⁰-16⁴⁵**Кербер М.Л., Ахматова О.В., Зюкин С.В., Горбунова И.Ю.**

«Влияние условий смешения и природы наночастиц наполнителя на реологические и деформационные свойства композитов на основе эпоксидного олигомера»

16⁴⁵-17⁰⁰**Горбунова И. Ю., Волков А.С., Коротеев В.А., Кербер М. Л.**

«Изучение реокинетики отверждения реакционноспособных олигомеров различными методами в области стеклования»

17⁰⁰-17¹⁵**Гаврилов А.С., Возняковский А.П.**

«Реология нанокомпозитов на основе полидиметилсилоксана модифицированного наночастицами углерода»

17¹⁵-17³⁰**Гончар А.Н., Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е., Савицкая Т.А., Шеймо Е.В.**

«Жидкокристаллические растворы целлюлозы в ортофосфорной кислоте»

- 11⁴⁵-12⁰⁰* **Возняковский А.П.**
«Детонационный наноуглерод как физический модификатор эластомеров. Реологические свойства»
- 12⁰⁰-12¹⁵* **Герасин В.А.**
«Особенности модификации монтмориллонита различной природы четвертичными аммониевыми солями и физико-механические свойства нанокompозитов на основе ПЭ низкой плотности»
- 12¹⁵-12³⁰* **Кучин И.В.**
«Исследование перколяционных свойств структурированных дисперсных систем методом компьютерного моделирования»
- 12³⁰-12⁴⁵* **Трофимов Н.Е.**
«Модификация слоистых силикатов гуанидинсодержащими полимерами и свойства нанокompозитов на основе 1-4 трансполиизопрена»
- 12⁴⁵-13⁰⁰* **Цебренько М.В., Мельник И.А., Резанова Н.М., Цебренько И.А.**
«Реологические свойства расплавов смесей полипропилен/сополиамид/углеродные нанотрубки»
- 13⁰⁰-13¹⁵* **Емельянов С.В., Орехова Е.А., Макаров И.С., Васильев Г.Б.**
«Свойства композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука, содержащих ультрадисперсные алмазы»
- 13¹⁵-14⁰⁰* **Обед**

Вечернее заседание

Вторник, 7 сентября 2010г

14⁰⁰ – 18⁰⁰

Председатели

**Волков В.С.
Гамлицкий Ю.А.**

- 14⁰⁰-14³⁰* **Волков В.С.**
«Реология ориентируемых жидкостей»
- 14³⁰-15⁰⁰* **Субботин А.В.**
«Нестабильность при течении комплексных жидкостей: теоретический анализ»
- 15⁰⁰-15¹⁵* **Гамлицкий Ю.А.**
«Расчётно-экспериментальный метод построения определяющих соотношений для резины»
- 15¹⁵-15³⁰* **Бородин И.П., Бородин Т.И., Хазанович Т.Н.**
«Молекулярная теория процессов диссипации в эластомерах при больших деформациях»
- 15³⁰-15⁴⁵* **Тимошенко В., Боченков В., Проценко П.**
«Растекание нанокapпель свинца по поверхности меди: молекулярно-динамическое моделирование»

- 15⁴⁵-16⁰⁰** **Проценко П., Гусев С., Тимошенко В., Боченков В.**
«Растекание низковязких расплавов по инертным подложкам»
- 16⁰⁰-16¹⁵** **Перерыв**
- 16¹⁵-16³⁰** **Афонин Г.Л., Третьяков И.В., Пышнограй И.Г., Пышнограй Г.В.**
«Многомодальное приближение в структурно-кинетической теории текучих полимерных сред»
- 16³⁰-16⁴⁵** **Билык В.А., Губарев С.А.**
«Моделирование течения электрореологической жидкости в управляемом амортизаторе»
- 16⁴⁵-17⁰⁰** **Золотаревская Д. И.**
«Методы расчета уплотнения вязкоупругих почв в результате динамических нагрузок и при ползучести»
- 16⁴⁵-17⁰⁰** **Товбин Ю.К.**
«Особенности молекулярных потоков в узких щелевидных порах»
- 17¹⁵-17³⁰** **Балабаев Н.К., Бородин И.П., Бородина Т.И., Хазанович Т.Н.**
«Неэквивалентность статистических ансамблей при вычисление релаксационных функций растянутых полимеров»
- 17³⁰-17⁴⁵** **Золотаревская Д. И., Иванцова Н. И.**
«Исследование и расчет показателей реологических свойств и уплотнения почв под воздействием колесных тракторов»
- 17⁴⁵-18⁰⁰** **Домостроева Н.Г., Трунов Н.Н.**
«Универсальная модель вязко-пластической жидкости»
- 18⁰⁰-19⁰⁰** **Ужин**
- 19⁰⁰** Демонстрация приборов

Утреннее заседание

Среда, 8 сентября 2010г

9⁰⁰-13⁰⁰

**Председатели: Турусов Р.А.
Семаков А.В.**

- 9⁰⁰-9³⁰** **Елюхина И.В.**
«О крутильно-колебательном методе измерения электропроводности неньютоновских жидкостей»
- 9³⁰-10⁰⁰** **Турусов Р.А.**
«Адгезионная механика и метод контактного слоя»

- $10^{00}-10^{15}$ **Богословский А.В., Дмитриева Н.Г.**
«Влияние направления движения пробного тела на механическое сопротивление двухфазной жидкости»
- $10^{15}-10^{30}$ **Божко Н.Н., Столяров В.П., Баблюк Е.Б., Назаров В.Г., Волков В.В., Амарантов С.В., Дембо К.А.**
«Исследование особенностей структурообразования в конденсированных системах поливиниловый спирт - йодид калия - йод методом измерения малоуглового рентгеновского рассеяния»
- $10^{30}-10^{45}$ **Коробко Е.В., Паньков В.В., Мурашкевич А.Н., Котиков Д.А., Новикова З.А., Журавский Н.А.**
«Реологические свойства дисперсий, содержащих наноразмерные частицы γ - Fe_2O_3 с поверхностью, модифицированной оксидами SiO_2 , Al_2O_3 и α - Fe_2O_3 , в электрическом и магнитном полях»
- $10^{45}-11^{00}$ **Перерыв**
- $11^{00}-11^{15}$ **Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Веденева Ю.В.**
«Влияние каррагинана на реологические свойства гелей желатины»
- $11^{15}-11^{30}$ **Шиханова И.В., Краев А.С., Агафонов А.В.**
«Влияние концентрации полипропиленгликоля при золь-гель синтезе наноразмерного диоксида титана на структурно-механические характеристики электрореологической жидкости»
- $11^{45}-12^{00}$ **Бажин П.М., Столин А.М.**
«Изучение формуемости продуктов горения»
- $12^{00}-12^{15}$ **Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.**
«Феноменологическое описание фона диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения»
- $12^{15}-12^{30}$ **Коновалов К.Б., Несын Г.В., Полякова Н.М.**
«Экспресс-контроль качества антитурбулентных присадок»
- $12^{30}-12^{45}$ **Савельева В.С., Спиридонова В.М., Ильин С.О., Пахомов П.М.**
«Влияние природы и концентрации электролита на реологические характеристики гидрогелей на основе цистеина»
- $12^{45}-13^{00}$ **Ребров А.В., Антипов Е.М., Князев Я.В., Герасин В.А.**
«Химический состав молекул биодegradуемых полиоксиалканоатов»
- $13^{00}-13^{15}$ **Ханчич О.А.**
«Структурно-ориентационные явления в расплавах пластифицированного диацетата целлюлозы под воздействием внешних полей»
- $13^{15}-14^{00}$ **Обед**

9⁰⁰-13⁰⁰

Председатели: Ершова Л.И.
Столин А.М.

- 9⁰⁰-9³⁰ **Фирсов Н.Н.**
«Методы исследования деформационной способности эритроцитов»
- 9³⁰-10⁰⁰ **Столин А.М.**
«Твердофазная технология переработки полимеров и ее применение для получения изделий»
- 10⁰⁰-10¹⁵ **Ионова В.Г., Михайлова Т.С.**
«К вопросу об оптимизации фармакологической коррекции гемореологических нарушений у пациентов с хроническими цереброваскулярными заболеваниями»
- 10¹⁵-10³⁰ **Ершова Л.И.**
«Изменения характеристических параметров агрегации эритроцитов, гистерезиса и их деформации в гематологической клинике»
- 10³⁰-10⁴⁵ **Котова А.Н., Самсонова Н.Н., Туманян М.Р., Климович Л.Г.**
«Особенности гемостаза и реологии крови у детей с «цианотическими» врожденными пороками сердца первого месяца и первого года жизни»
- 11⁰⁰-11¹⁵ **Перерыв**
- 11¹⁵-11³⁰ **Фирсов Н.Н., Соколова И.А., Сирко И.В., Себякина А.Н.**
«Особенности Тейлоровских вихрей крови в расширяющемся зазоре»
- 11³⁰-11⁴⁵ **Танашян М.М., Ионова В.Г., Омельченко Н.Г., Орлов С.В., Костырева М.В., Шабалина А.А.**
«Гемореологические нарушения у больных с хроническими цереброваскулярными заболеваниями на фоне метаболического синдрома»
- 12⁰⁰-12¹⁵ **Лиховецкая З.М., Левина А.А., Ершова Л.И., Иванова О.Г.**
«Гемореологические формы тромбофилий у гематологических больных»
- 12¹⁵-12³⁰ **Баранов В.В., Калашникова И.С., Сухов К.В., Самсонова Н.Н.**
«Неинвазивный способ определения вязкотекучих свойств капиллярной крови в реальном времени»
- 12³⁰-12⁴⁵ **Иванова О. Г.**
«Улучшение деформируемости, кислотной резистентности и дезагрегации эритроцитов при лечении недостаточности β-глюкоцереброзидазы»
- 12⁴⁵-13⁰⁰ **Сабекия Ж.Д., Ершова Л.И., Цветаева Н.В.**
«Гемореологическая эмболизация микрососудов как возможное осложнение при гемолитических анемиях»
- 13⁰⁰-13¹⁵ **Рощина О. А., Хижняк С. Д., Пахомов П. М., Кузьмин Н. И.**
«Реологические свойства супрамолекулярных гидрогелей на основе L-цистеина и ионов металлов, как перспективных систем для применения в медицинской практике»
- 13¹⁵-14⁰⁰ **Обед**

14⁰⁰ – 18⁰⁰**Председатели****Шиповская А.Б.
Траскин В.Ю.**

- 14⁰⁰-14³⁰ **Малахов С.Н., Белоусов С.И., Праздничный А.М., Чвалун С.Н., Шепелев А.Д., Будыко А.К.**
«Ультратонкие и наноразмерные волокнистые фильтрующие материалы, полученные методом электроспиннинга из расплава смесей полимеров»
- 14³⁰-15⁰⁰ **Кирсанов Е. А.**
«Течение структурированных систем»
- 15¹⁵-15³⁰ **Черных В.Я.**
«Методология контроля реологических свойств пшеничного теста при производстве хлебобулочных изделий»
- 15³⁰-15⁴⁵ **Чувахин С.В.**
«Динамика структурно-механических свойств кремовых конфетных масс при взбивании»
- 15⁴⁵-16⁰⁰ **Перкун И.В., Погребняк В.Г.**
«Интенсификация технологического процесса осветления яблочного сока при использовании полимерных флокулянтов»
- 16⁰⁰-16¹⁵ **Перерыв**
- 16¹⁵-16³⁰ **Болтенко Ю.А.**
«Влияния дозировки рецептурных компонентов на изменение реологических свойств пшеничного теста после замеса и качество готовых хлебобулочных изделий»
- 16³⁰-16⁴⁵ **Погребняк А.В.**
«Повышение эффективности процесса гидрорезания пищевых продуктов глубокой заморозки путем модификации рабочей жидкости»
- 16⁴⁵-17⁰⁰ **Корячкин В.П.**
«Влияние механической обработки на реологическое поведение дисперсных сред»
- 17⁰⁰-17¹⁵ **Иванов В.С.**
«Течение несжимаемого обобщенного реологического тела в цилиндрическом трубопроводе»
- 17¹⁵-17³⁰ **Чадаев П.Н., Грицкова И.А., Сакварелидзе М.А., Михайлов А.С., Харченко А.Н.**
«Полимерные микросферы как антистатические компоненты»
- 17³⁰-17⁴⁵ **Иванов К.В., Агафонов А.В., Краев А.С.**
«Электрореологические характеристики суспензий наноразмерных порошков ацетатотитанила бария, и титаната бария покрытых полиэтиленгликолем и полиэтиленимином по типу ядро-оболочка»
- 17⁴⁵-18⁰⁰ **Сулимов С. А., Быкова Н. Ю., Черных В.Я.**
«Кинетика реологического поведения ржаного теста при замесе»

18⁰⁰-18¹⁵

Попова Н.В., Веретенников А. Н.

«Влияния дозировок тыквенного пюре на реологические свойства мякиша хлеба из пшеничной муки высшего сорта»

18⁰⁰-19⁰⁰

Ужин

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Role of Viscoelasticity and Photoviscoelasticity in Manufacturing of Optical Products and Their Performance

Роль вязкоупругости и фотовязкоупругости в производстве оптических изделий и их качестве

Avraam I. Isayev

*Department of Polymer Engineering, The University of Akron, Akron, Ohio 44325-0301,
USA, aisayev@uakron.edu*

Nonlinear viscoelastic and linear photoviscoelastic constitutive equations were employed to simulate the filling, packing and cooling stages of injection molding of optical products made of optical grade polycarbonates (PCs). The relaxation modulus, stress- and strain-optical coefficient functions of PCs were measured. This information was used to simulate the residual thermal birefringence in moldings. The measured temperature dependent viscosity data of the PCs in conjunction with the constitutive equations were used to simulate injection molding process of the light guide plates (LGPs) using a computer code based on a CV/FEM/FDM technique. Extensive measurements of various components of birefringence and anisotropic shrinkage in the LGP moldings were carried out. Simulations of these quantities in the LGPs under various processing conditions were performed to understand their effect on the flow and thermally-induced birefringence and anisotropic shrinkage. The numerical results were compared with experimental measurements at various processing conditions. The luminance of LGP moldings was measured and found to be significantly affected by the depth of melt filling of the V-grooves and frozen-in birefringence. To determine the depth of melt filling of the grooves, measurements were carried out at different locations selected according to the melt front propagation. The degree of melt filling was found to be strongly influenced by molding conditions and related to the layout of the V-grooves. The depth of melt filling of grooves was mostly completed during the cavity filling stage. The obtained results indicated the important role that viscoelasticity and photoviscoelasticity of polymers play in the performance of optical products.

Реология ориентируемых жидкостей

Волков В.С.

ИНХС, РАН, Москва, vsvolk@mail.ru

Рассмотрены эффекты анизотропии, возникающие при течении жидкостей с ориентируемой микроструктурой. Описание движения таких сред осуществляется на основе *структурного континуума*. Эта теория сочетает микроструктурную информацию с континуальным представлением. Анализируются ортогональные (главные) течения сдвига и растяжения. Анизотропия молекулярного переноса приводит к необходимости изучения ориентационных свойств полимерных систем. Представлено простейшее уравнение, которое описывает зависимость *ориентации жидкостей* от скорости сдвига.

Введены в рассмотрение *главные* вязкости и времена релаксации несимметричных анизотропных жидкостей. При этом важной составной частью является анализ *симметричных и несимметричных мод*, связанных с релаксацией напряжений. На этой основе дано описание эффектов несимметричной анизотропной вязкоупругости. Их исследование очень заманчиво с точки зрения современной технологии.

О крутильно-колебательном методе измерения электропроводности неньютоновских жидкостей

Елюхина И.В

Южно-Уральский государственный университет, physics@susu.ru

Теория крутильно-колебательного вискозиметра анализируется с позиций аппаратных приложений для измерения электропроводности образцов. Оценка выполняется на основе построенных вискозиметрических связей из наблюдений за параметрами колебаний тигля в присутствии осевого магнитного поля. Математическая модель экспериментов для общего случая неньютоновских сред и традиционных положений метода включает сопряженные нелинейные дифференциальные уравнения движения тигля, магнитной гидродинамики, в частности, закон Ома и реологическое уравнение состояния. Разработан аналитический подход и получены рабочие уравнения для нелинейных сред с помощью соотношений для ньютоновских жидкостей и комплексной вязкости при наличии упругой составляющей. Результаты расчетов совпадают с таковыми при численном моделировании в пределах точности измерения параметров колебаний и численных схем. Поведение тигля и жидкости пояснено в терминах эффективной вязкости.

Но даже при наличии точного решения, как это возможно в случае линейных сред при традиционных для метода допущениях, можно получить некорректные значения свойств жидкости, обусловленные сильным влиянием ошибок в опытных данных, что особенно существенно для многопараметрических задач. Так, ошибка одновременного измерения плотности ньютоновской среды совместно с вязкостью может достигать тысячи процентов. Поэтому разработаны алгоритмы параметрической идентификации реологических характеристик, плотности и электропроводности, включающие исследование наблюдаемости и идентифицируемости в терминах Якобиана, точности и адекватности модели, планирование оптимальных экспериментов.

Обсуждены случаи вынужденных и затухающих колебаний, прямая и обратная задачи вискозиметрии, среды с вязкими, упругими и пластическими компонентами. Найдены ошибки в оценках свойств жидкостей при независимом и совместном их измерении для условий экспериментов, отвечающих высокотемпературным системам

и, в частности, металлическим расплавам. Методика позволяет, помимо прочего, проверить согласованность вискозиметрических данных и исследовать влияние магнитных полей на реологию магнитореологических суспензий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ–Урал (№ 10-01-96042).

Реологическое поведение ионных кристаллов в контакте с водными растворами различного состава

Зубов Д.Н., Породенко Е.В., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет

За последнее время значительно выросло число работ, посвященных изучению реологических свойств хлорида натрия, карбоната кальция и других породообразующих минералов. Это объясняется, в частности, необходимостью долговременного прогнозирования поведения соляных и карбонатных пластов в связи с использованием искусственно созданных в них полостей в качестве подземных хранилищ нефти и газа, а также химических и радиоактивных отходов. В настоящее время окончательно выяснено, что деформируемость ионных и ионно-ковалентных материалов сильно зависит от действия воды. Доказано, что в присутствии даже незначительных количеств воды, соответствующих реальному влагосодержанию пород (меньше 0.5%), процесс деформации контролируется рекристаллизацией через межзерновые прослойки жидкой фазы нанометровой толщины. Движущей силой процесса рекристаллизационной ползучести (РП) является разность химических потенциалов и, следовательно, растворимости отдельных участков твердого тела, которая возникает из-за градиента приложенных или остаточных механических напряжений. Общепринятая трехступенчатая схема процесса – локальное пересыщение раствора в напряженных участках, диффузия в сторону меньших концентраций и переосаждение в местах, свободных от напряжений. Ускорение ползучести, вызванное наличием жидкости, может достигать нескольких порядков величины, приближаясь к отношению коэффициентов диффузии в жидкости и твердом теле. Это явление можно рассматривать как одну из форм проявления эффекта Ребиндера – увеличение пластичности твердого тела при взаимодействии его с адсорбционно-активной средой.

Нами было показано, что введение в раствор примесей может оказывать влияние на все три стадии процесса: растворение, осаждение и диффузию. Детальное исследование этого эффекта представляет несомненный интерес как с точки зрения управления скоростью деформации солей, так и для выяснения деталей механизма РП.

Для изучения реологических свойств выбранных нами материалов – NaCl и CaCO₃ – в присутствии различных сред в работе были использованы методы одноосного нагружения поликристаллов, индентирования монокристаллов, прессования порошков и сжатия системы монокристаллов, контактирующих по плоскости спайности. Изучалось действие добавок солей (K₄[Fe(CN)₆], PbCl₂, MgCl₂, CuCl₂) и мочевины на скорость РП хлорида натрия, а также влияние гидроксипропилен-1,1-дифосфоновой кислоты (HEDP) на скорость РП порошков карбоната кальция. Полученные результаты сопоставлялись с данными как о влиянии добавок на скорость растворения соответствующих кристаллов и адсорбции на их поверхности, так и на объемные свойства раствора. Показано, что действие исследованных добавок может осуществляться как в рамках диффузионного режима РП, так и в результате перехода процесса в кинетический режим. В первом случае (при добавлении к раствору различных солей: K₄[Fe(CN)₆], MgCl₂, PbCl₂) изменение скорости ползучести объясняется изменением интенсивности диффузионного переноса в растворе NaCl (за счет изменения коэффициента диффузии или концентрации хлорида натрия в растворе). Во втором случае (при добавлении мочевины или HEDP) влияние добавки объясняется значительным снижением скорости растворения в результате адсорбции на поверхности твердой фазы. Различия в механизмах действия добавок весьма отчетливо проявляются при сравнении наблюдаемого эффекта для разных методов испытаний: степень замедления ползучести одинакова, если она происходит в рамках диффузионного режима, и может значительно отличаться при переходе к кинетическому режиму, т.к. в этом случае величина эффекта должна определяться длиной диффузионного пути, различной при разных условиях испытания.

Приведенные результаты указывают на принципиальную возможность управления реологическим поведением материалов, деформирующихся по механизму РП, путем введения в контактирующие с ними растворы различных активных добавок.

Течение структурированных систем

Flow of Structural Systems

Кирсанов Е. А.

*Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,
кафедра химии и экологии*

Россия, 140410 Московская обл., г. Коломна, ул. Зелёная, д. 30

Kirsanov47@mail.ru

Разработана новая модель течения структурированных систем [1]. К этим системам можно отнести суспензии, эмульсии, растворы полимеров, мицеллярные растворы, при условии достаточно высокой их концентрации. Предложенный подход применим также к лиотропным полимерным жидким кристаллам и амфифильным жидким кристаллам и даже к некоторым термотропным жидким кристаллам и расплавам полимеров.

Общий для всех структурированных систем механизм течения [2] состоит в диссипации энергии вязкого трения при обтекании совокупности агрегатов и отдельных частиц при условии их гидродинамического взаимодействия, разрушения агрегатов за счет разрывающих гидродинамических сил и объединения при столкновениях частиц и агрегатов. Таким образом, мы поддерживаем представления П.А. Ребиндера о разрушении агрегатов как основной причине снижения вязкости по мере увеличения скорости сдвига.

Реологическая модель [1-3] представляет собой обобщение микрореологической модели Кэссона, распространение ее на реальные агрегаты частиц и дополнительное объяснение коэффициентов реологической модели на основе кинетических уравнений разрушения-восстановления агрегатов (на базе модели Кросса). Обобщённое уравнение течения приближается к статусу «физического закона», поскольку его коэффициенты имеют ясный физический смысл, а его действие проверено для широкого круга структурированных систем, от красок и нефти до растворов полимеров и жидких кристаллов[4-9].

Обобщенное уравнение течения состоит из двух частей:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}.$$

Первое слагаемое описывает потери энергии при движении агрегатов частиц,

второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц. Коэффициент τ_c характеризует степень агрегации системы; он равен нулю, если агрегаты отсутствуют (случай ньютоновского течения).

Коэффициент вязкости η_c характеризует потери энергии при обтекании дисперсионной средой отдельных частиц и представляет собой предельное значение вязкости при бесконечной скорости сдвига. Теоретическая зависимость этих коэффициентов от объёмной концентрации подтверждена для суспензий. Коэффициент χ является показателем компактности или рыхлости агрегатов частиц в структурированной системе. Если коэффициент χ равен нулю, то размеры агрегата неограниченно возрастают при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. В этом случае коэффициент τ_c приобретает смысл предельного динамического напряжения, и имеется тенденция к образованию сплошной сетки при нулевой скорости сдвига (нелинейное пластичное течение). Если значение χ больше нуля, то размеры агрегата остаются конечными при бесконечно малой скорости сдвига (псевдопластичное течение).

Модель справедлива для равновесного состояния стационарного течения структурированных систем и может быть распространена на случай сдвиговых колебаний.

1. Кирсанов Е.А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. - Иваново: Изд.-во «Ивановский государственный университет», 2006. 232 с.

2. Кирсанов Е.А. Теория течения структурированных систем. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1-2. С. 21-30.

3. Кирсанов Е.А., Ремизов С.В., Новоселова Н.В., Матвеев В.Н. Физический смысл реологических коэффициентов в обобщённой модели Кэссона // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2007. Т. 48. № 1. С. 22-26.

4. Kirsanov E.A., Remizov S.V. Application of the Casson model to thixotropic waxy crude oil.

// Rheol. Acta. 1999. Vol. 38. P. 172-176.

5. Кирсанов Е.А. Реология жидкокристаллических систем. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 2(8).С. 57-65.

6. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В. Реология структурированных дисперсных систем // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 393- 397.

7. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н., Новоселова Н.В., Матвеев В.Н. Реология дисперсных систем с заряженными частицами // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 387- 392.

8. Кирсанов Е.А. Течение полимерных растворов // Жидкие кристаллы и их практическое

использование. 2007. Вып. 1. С. 21-30.

9. Кирсанов Е.А. Реологическое поведение мицеллярных растворов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2. С. 54-62.

Наночастицы в физике твердого тела и в структуре полимеров

Кулезнев В.Н.

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени

М.В.Ломоносова, Москва, пр.Вернадского, 86

Nanoparticles in physics of solids and in polymer structures

V.N.Kuleznev

Сложились два понятия наночастиц: частицы размером порядка 10 нм и размером меньше 100 нм. Первые являются по-существу кластерами с необычными свойствами, а вторые – твердыми частицами, обычными фазовыми включениями, ранее называвшиеся микрочастицами или усиливающими наполнителями. На основании литературных данных и результатов, полученных автором, приводится оценка эффективности присутствия частиц первого типа в твердом кристаллическом теле и частиц второго типа в полимерах.

Ультратонкие и наноразмерные волокнистые фильтрующие материалы, полученные методом электроспиннинга из расплава смесей полимеров.

Ultrathin and Nano-size Fibrous Filtering Materials Prepared by Melt Electrospinning of Polymers Blends.

*Малахов С.Н., Белоусов С.И., Праздничный А.М., Чвалун С.Н.,
Шепелев А.Д., Будыко А.К.*

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

Современные наукоемкие технологии основаны на разработке научных принципов создания и получения новых материалов. Одним из видов таких материалов являются функциональные полимерные нановолокнистые нетканые материалы. В докладе предложен способ получения нановолокнистых нетканых материалов и пористых нанопленок электроформованием из расплава смесей полимеров. В качестве исходных полимеров были выбраны полиамид-6 (ПА) и поликарбонат (ПК) в массовых соотношениях 70:30 и 50:50.

Электроспиннинг (электроформование) – это процесс получения ультратонких волокон из раствора или расплава полимера [1,2] под действием электростатических сил. Технология заключается: - в предварительном смешении в расплаве двух полимеров, - электроформование нетканого полотна, - приемка на коллектор, - селективная отмывка одного из компонентов смеси. В результате остается второй полимер в виде или пучка нановолокон или непрерывных взаимопереплетенных нановолокон – пористых пленок, коаксиальных трубчатых волокон. Размер микрофибрилл - волоконца составляет несколько нанометров и зависит от реологических свойств компонентов, условий течения, температуры и т.д. Конкретный вид конечной структуры определяется в значительной степени соотношением компонентов в исходной смеси. Использование технологии получения изделий из расплава смесей полимеров с использованием электростатического способа формования позволяет создавать и выпускать большой ассортимент материалов с новыми функциональными свойствами.

Несмотря на достаточно высокую температуру формования нетканых материалов, волокна, получаемые из смесей чистых полимеров, имели достаточно большой диаметр, что связано с высокой вязкостью расплава смесей полимеров. С

целью снижения вязкости, поверхностного натяжения и увеличения поверхностного заряда к полимерам добавляли поверхностно - активные вещества (ПАВ). В качестве ПАВ были использованы соли жирных кислот (стеарат, олеат и мирилат натрия) в концентрации до 10 масс. % [4]. Селективная отмывка поликарбоната из волокон позволила получить ПА материал в виде пучков микрофибрил, нанотрубок и пористых нанопленок. На микрофотографиях нетканого материала, полученного после отмывки можно увидеть полые волокна, отдельные «поры» на поверхности, волокна переменной толщины.

Фильтрующие свойства нетканых материалов изучали по поглощению частиц NaCl диаметром 0,2-1,2 мкм (преобладающий диаметр – 0,3 мкм) при скорости воздушного потока 1 см/сек. Для определения относительной эффективности фильтров вычислялся их коэффициент фильтрующего действия (КФД) $[\alpha]$:

$$[\alpha] = \frac{-\lg K}{[\Delta P]}$$

Таблица 1

Свойства фильтров из смесей ПА-ПК-ПАВ.

Состав смеси	Эффективность, %	$[\Delta P]$, mmH ₂ O	$[\alpha]$
70 ПА - 30 ПК	44,0	0,2	1,26
50 ПА - 50 ПК	45,9	0,25	1,07
63 ПА - 27 ПК - 10 СН (исх)	95,6	1,3	1,05
63 ПА - 27 ПК - 10 СН (отм)	96,5	3,7	0,39
45 ПА - 45 ПК - 10 СН (исх)	77,6	0,7	0,93
45 ПА - 45 ПК - 10 СН (отм)	78,6	1,7	0,39

1. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna // Compos. Sci. Technol. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. 2003, V.63., P. 2223-2253.

2. L. Larrondo, R. St. John Manley // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition Electrostatic fiber spinning from polymer melts. 1981, V.19, P. 909-940.

3. Устройство для получения нетканого материала электроформованием расплава полимеров. Патент RU 82625 U1.

4. С.Н. Малахов, А.Ю. Хоменко, С.И. Белоусов, А.М. Праздничный, С.Н. Чвалун, А.Д. Шепелёв, А.К.Будыка // Химические волокна. Метод получения нетканых материалов электроформованием из расплавов полимеров. 2009, № 6, С. 17-20.

Работа поддержана РФФИ. Проект № 09-03-00235-а

Самоорганизация, вызванная деформированием

Малкин А.Я.

Институт нефтехимического синтеза РАН

Рассмотрены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что деформирование реологически-сложных систем (полимеров и мицеллярных коллоидов) может приводить к возникновению упорядоченных структур. Соответствующие эффекты, наряду с другими известными явлениями самоупорядочения, трактуются в рамках представлений о том, что при деформировании возможно как разрушение существующей структуры многокомпонентного материала, так и образование новых структур в условиях, далеких от равновесия. Возникновение таких структур может быть обусловлено как упругостью жидкости, так и сосуществованием различных фаз (или структурных форм) со своими реологическими свойствами. Рассматриваемое явление представляет собой один из вариантов перехода «хаос-порядок».

Микрореология трехфазных полимерных эмульсий

Мирошников Ю.П.

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ). 119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Использование трех и более полимерных термодинамически несовместимых компонентов в современных материалах становится скорее правилом, чем исключением. Между тем, оптимизация состава и свойств многокомпонентных композиций зачастую ведется методом проб и ошибок путем испытания многочисленных образцов. Более того, разработчики редко имеют четкую информацию о фазовой морфологии, формирующейся в процессе смешения и оказывающей существенное влияние на конечные свойства материала. В связи с этим весьма востребованы работы, направленные на изучение взаимодействия фаз при течении и прогнозирование на этой основе фазовой структуры смесей полимеров.

В частности, настоящее сообщение посвящено анализу взаимного влияния жидких и твердых частиц дисперсной фазы и формирования со-непрерывных фаз в расплавах трехфазных смесей полимеров.

В отличие от бинарных композиций, в которых реализуются контакты 1-2 и действует одно межфазное натяжение σ_{12} , в тройной системе реализуются три типа контактов 1-2, 1-3 и 2-3 и действуют три межфазных натяжения - σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} . В зависимости от значений последних в трехфазных эмульсиях возможно образование двух типов морфологии: а) независимые дисперсии двух дисперсных фаз 1 и 3 в матрице 2 и б) дисперсные фазы 1 и 3 капсулируют одна другую. Уверенное прогнозирование типа морфологии обеспечивает расчет коэффициентов растекания θ_{ij} в уравнении Гаркинса-Хоббса:

$$\theta_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13} \quad \theta_{13} = \sigma_{32} - \sigma_{12} - \sigma_{31}$$

Если оба коэффициента растекания меньше нуля, образуются независимые дисперсии дисперсных фаз 1 и 3 в матрице 2. Если один из этих коэффициентов больше нуля, образуются композиционные (капсулированные) капли дисперсных фаз в матрице.

В этом сообщении рассматриваются только смеси с независимыми дисперсиями внутренних фаз в матрице.

В качестве объектов исследования использовали три композиции с межфазными натяжениями, обеспечивающими отрицательные значения θ_{31} и θ_{13} (Таблица). Компоненты: полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС), полипропилен (ПП), полибутилентерефталат (ПБТ), стеклянные микросферы (МСФ).

Некоторые характеристики исследованных систем

Температура смешения, °С	Основная дисперсная фаза (1)	Матрица (2)	Вторая дисперсная фаза (3)	Эффективная вязкость фаз, <i>кПа</i> (1/2/3)	Коэффициент растекания, <i>мН/м</i>	
					θ_{31}	θ_{13}
190	ПММА	ПС	ПП	4,9/1,1/0,4	-1,6	-3,2
190	ПП	ПС	ПБТ	0,7/1,1/∞	-3,5	-4,5
190	ПП	ПС	МСФ	0,7/1,1/∞	<0	<0

Методы исследования включали капиллярную реометрию, сканирующую и трансмиссионную электронную микроскопию, компьютерный анализ изображений, селективную экстракцию, расчет и измерение межфазного натяжения. Смешение полимеров осуществляли на микровальцах с электрообогревом и в камере пластографа Брабендер.

Изучение морфологии многочисленных смесей различного состава системы 1 (ПММА/ПС/ПП) привело к выводу о том, что введение второй дисперсной фазы ПП в бинарные смеси ПММА/ПС сопровождается двумя взаимосвязанными эффектами:

1). Конкуренция двух дисперсных фаз за место в объеме матрицы приводит к более эффективной коалесценции каждой из них и стимулирует их переход в со-непрерывные фазы. Так, непрерывная структура ПММА в бинарных смесях ПММА/ПС формируется при его содержании выше 53 мас.%, а в присутствии всего 1 мас.% третьей фазы ПП - уже при 20 мас.%. В бинарных смесях ПП/ПС фаза ПП становится непрерывной при его содержании более 22 мас.%, а в тройной смеси ПММА/ПС/ПП 40/57/3 она является непрерывной уже при 3 мас.%.

2). Одновременно переход бывших дисперсных фаз в со-непрерывные сопровождается значительным (в 2-4 раза) повышением степени их дисперсности.

Интересно, что оба эффекта ярко проявляются при малых дозировках второй дисперсной фазы (ПП) и практически нивелируются при ее содержании выше 8-10 мас.%.

Аналогичные эффекты сохраняются и для тройных систем 2 и 3, в которых одна из внутренних фаз (ПБТ или МСФ) представлена дисперсией твердых частиц. В то же

время отсутствие коалесценции в твердых фазах приводит к ряду интересных эффектов, обсуждаемых в докладе. Предлагается механизм указанных явлений.

Для систем типа 2 и 3 разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать критическую концентрацию перехода жидкой дисперсной фазы (в нашем случае – ПП) при варьировании соотношения компонентов композиций.

В докладе будет проанализирована практическая значимость полученных результатов.

Соавторы работы, которым выражается искренняя благодарность:

М.А. Летучий, Л.Я. Клеппер, М.А. Видяков.

Дискретная модель самоорганизации комплексных жидкостей при высоких скоростях сдвига¹

Семаков А.В.

Учреждение Российской академии наук ИНХС им. А.В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский пр.29, sav@.ips.ac.ru

Анализ литературных данных и собственные экспериментальные наблюдения позволяют прийти к заключению, что при высоких скоростях деформации упругих жидкостей (мицеллярные коллоидные системы, высококонцентрированные полимерные растворы и расплавы) имеет место переход жидкостей в вынужденное высокоэластическое состояние. Этот переход сопровождается различными особыми эффектами, которые могут быть описаны как формирование регулярных периодических структур.

Мы полагаем, что общее объяснение этих эффектов выше критической скорости деформации требует рассматривать вязкоупругие материалы как среды, находящиеся в высокоэластическом состоянии. Моделирование поведения таких систем может быть основано на концепции, которая позволяет рассматривать их как дискретные системы. Такой вид моделирования задает систему дискретных ротаторов, находящихся в узлах решетки, с двумя способами взаимодействия. Первый – деформации ротаторов с их трансформацией от сферической до эллипсоидальной формы, и их ориентацию во внешнем поле сдвига, и второй - контактное упругое взаимодействие.

Эволюция такой упругой гранулированной среды описывается нелинейным (кубическим) параболическим уравнением Шредингера. Компьютерные вычисления продемонстрировали, что эта дискретная модель правильно описывает наблюдаемые структурные эффекты, связанные с переходом от хаоса к порядку при скоростях деформации в области, непосредственно предшествующей “срыву” течения.

Модель упругой гранулированной среды может быть обобщена и на случай очень больших скоростей деформации, выше зоны ”срыва”, когда уже необходимо описывать динамику упругих образований среды соответствующим гиперболическим уравнением. Многосолитонные решения этого уравнения позволяют описывать

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-12064-офи_м

различные типы дефектов и крупномасштабных искажений профиля образцов, возникающих при высокоскоростной экструзии.

Развитая концепция может играть центральную роль при интерпретации сильных нелинейных эффектов в реологии упругих жидкостей.

**Твердофазная технология переработки полимеров и ее
применение для получения изделий**
**Solid-state Technology of Polymers Processing and it's Application for
Items Production**

Столин А.М.

*Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН*

142432 Московская обл., г.Черноголовка, ул. Институтская 8

amstolin@ism.ac.ru

В последнее время все большее применение находят различные виды обработки полимеров давлением в твердом агрегатном состоянии (объемная и листовая штамповка, твердофазная и гидростатическая экструзия, прокатка). Общая особенность этих методов состоит в том, что исходные компоненты и конечные продукты находятся в твердом состоянии.

В настоящей работе обсуждается состояние и перспективы развития основных направлений твердофазной технологии полимерных и композиционных материалов. В процессе становления этой технологии для переработки полимеров и композиционных материалов сформировались четыре основных направления:

1. Изучение структуры, молекулярно-релаксационных и физико-механических свойств исходных полимерных систем, отвечающим требованиям процесса обработки их давлением в твердой фазе;
2. Исследование физических процессов и механизмов пластической деформации в реальных условиях технологических процессов;
3. Изучение влияния структурных и реологических факторов на кинетику процесса твердофазной обработки полимерных материалов.
4. Изучение структуры и эксплуатационных свойств материалов, прошедших твердофазную обработку (испытания в условиях среза, растяжения, ударная вязкость, микротвердость и др.).

По каждому из этих направлений уже получены определенные результаты, позволяющие подвести итоги того, что сделано на сегодняшний день.

На основе сопоставительного анализа кинетики уплотнения фторопласта-4 разных марок, отличающихся методами синтеза, изучено реологическое поведение

этих порошков. Выделены характерные стадии деформирования фторопласта -4 различной дисперсности и морфологии:

Проведено экспериментальное исследование процесса твердофазной экструзии фторопласта-4. Установлено, что режимы устойчивости технологических режимов реализуются при условии, когда характерное время структурных изменений меньше, чем характерное время уплотнения материала. Аналогичные результаты получены при исследовании устойчивости экструзии АБС-сополимера. Экспериментальные данные показывают, что неустойчивый режим твердофазной экструзии АБС-сополимера может наблюдаться как в области малых скоростей (< 5 мм/мин), так и в области больших скоростей (> 200 мм/мин). Показано, что устойчивый режим деформирования реализуется лишь в промежуточном интервале значений скоростей (от 5 до 200 мм/мин). Показана возможность переработки полисульфона методом твердофазной экструзии. Обнаружено, что в режиме постоянной скорости выдавливания $V=\text{const}$ при непрерывном нагружении практически невозможно получение качественных экструдатов. Ступенчатый режим нагружения стимулирует сброс энергии малыми дозами обеспечивает сдвиговое деформирование и выдавливание экструдата с гладкой поверхностью.

Методом ядерно-магнитного резонанса установлено повышение степени кристалличности в композитах политетрафторэтилена, прошедших обработку давлением в твердой фазе при скоростях нагружения 5 и 95 мм/мин, соответственно, в сравнении с композитом, полученным в жидкой фазе. По изучению спада свободной индукции и формы линии для всех образцов при различной температуре установлено изменение топологической структуры от кристаллической до аморфно-кристаллической при повышении температуры. Получена универсальная прямая для определения степени кристалличности в ПТФЭ. Показано, что в образцах, прошедших обработку давлением в твердой фазе, степень кристалличности на 5-7% выше, чем в образцах, полученных в жидкой фазе.

Методом термомеханической спектроскопии установлено, что присутствие в композите с полисульфоновым связующим наноразмерного углерода в обоих технологических вариантах переработки (ЖФТ и ТФЭ) существенно изменяет реальную топологическую структуру полимерного композита и молекулярно-релаксационные характеристики цепей в его топологических блоках. Сохранив аморфно-кристаллический характер структуры, в нем, в отличие от не наполненного полисульфона, формируются две кристаллические модификации с различной

плотностью упаковки цепей в кристаллах, и соответственно, с различной температурой их плавления.

При исследовании усадочных процессов в условиях изометрического нагрева установлено, что у ПСФ–композита с содержанием 1 м.ч. УНМ наблюдается увеличение температуры теплостойкости примерно на 20–25° и снижение уровня остаточных напряжений на 25% в сравнении с исходным материалом. Таким образом, твердофазная обработка оказывает комплексное влияние на физико-механические характеристики композиционных материалов, в сравнении с образцами, полученными жидкофазным методом.

В работе излагаются представления автора, чем следовало бы заниматься и какие задачи остаются нерешенными применительно к твердофазным методам получения изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы», код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355 и программы ФЦП 1.2.1, код НК-46П(1)/П397.

Instability in the Flow of Complex Fluids: Theoretical Analysis

Subbotin A.V.

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS,
119991, Leninsky pros. 29, Moscow, Russia*

Flow induced transitions in complex fluids usually are accompanied by changes in the internal media structure and the flow symmetry. The theoretical models and approaches that have been used for analysis of different types of flow instabilities and flow patterns are discussed. The main attention is focused on the basic fluid models which reveal vortex and banding flow structures at high shear rates. Oldroyd-B fluid is one of such models. The Reynolds and the Weissenberg (or Deborah) numbers are the parameters governing its flow behavior. For this model, the secondary flow patterns arising in viscometric flows of different geometry at the bifurcation point are described. Complex fluids with multiple states can form coexisting bands having different structure and flowing with different shear rates. Shear banding is inherited to fluids demonstrating non-monotonous flow curve such as a Johnson-Segalman fluid with added a Newtonian fluid. Recent progress in explore of this phenomenon is also discussed.

Адгезионная механика и метод контактного слоя.

Турусов Р.А.

Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН

Адгезионная механика представляет собой особый раздел механики деформируемого твердого тела, специфика которого состоит в учете поверхностных взаимодействий на границе раздела двух сред. С другой стороны, в применении к композиционным материалам можно говорить о микромеханике композитов, относя к макромеханике рассмотрение таких материалов как однородных (в среднем). В отличие от макромеханики, в которой анализ поведения твердых тел начинается с исследования простейшего случая однородного напряженного состояния, возникающего, в частности, при экспериментальном определении механических свойств материала, микромеханика всегда имеет дело с неоднородным напряженным состоянием, причем неоднородность может быть сильно выраженной в виде концентрации напряжений. Этот факт определяет сложность задач адгезионной механики, что является главной причиной существенного отставания теории от широко поставленных (в связи с практическими потребностями) экспериментальных исследований.

Второй важный вопрос – характеристика контактов в адгезионном соединении. И он тесно связан с первым вопросом. Опыт адгезионных исследований убеждает в необходимости формирования гипотезы о влиянии плотности и энергии связей на границе контакта на напряженно-деформированное состояние не только границы раздела, но и самих контактирующих тел.

Третий вопрос – расчет остаточных (технологических) напряжений и их влияние на механическое поведение адгезионных соединений.

Четвертый вопрос – выбор критериев и определение истинной адгезионной прочности моделей адгезионных соединений и дискретных моделей композитов.

Пятый вопрос - упругое и релаксационное поведение адгезива (обычно полимерного) в состоянии тонких прослоек между жесткими субстратами.

В настоящей работе предлагается решение сформулированных выше проблем посредством решения ряда основных задач о напряженном состоянии различных моделей адгезионных соединений методом контактного слоя. Теория всюду сопоставляется с экспериментом.

**Физико-химическая динамика и реокинетика трехфазных
дисперсных систем**

**Physico-chemical Dynamics and Rheokinetics of Three-phase
Disperse Systems**

Урьев Н.Б.

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

Москва, 119991, Ленинский проспект, 31, к.4

e-mail: uriev@phycha.ac.ru

Процессы структурообразования в трехфазных дисперсных системах типа твердая фаза-жидкость-газ (Т-Ж-Г-системы) являются определяющими при формировании структур в высококонцентрированных дисперсных системах на начальных стадиях получения высоконаполненных твердой фазой (в том числе и нанодисперсной) композиционных материалов.

Вместе с тем, в условиях осуществления химико-технологических процессов с участием Т-Ж-Г-систем эти системы препятствуют формированию высококонцентрированных двухфазных Т-Ж-систем.

Эти процессы как при получении высоконаполненных дисперсных композитов, так и переходе Т-Ж-Г-систем в Т-Ж системы, как правило, протекают **в динамических условиях** и сопровождаются перераспределением дисперсных фаз и дисперсионной среды при сдвиговом деформировании (при смешении) и уменьшением объема дисперсий по мере удаления газовой фазы (при уплотнении).

Поскольку эти процессы осуществляются в условиях подведения к дисперсиям с непрерывно изменяющимися структурно-реологическими свойствами механических воздействий, - обоснование вида и параметров этих воздействий с учетом изменений свойств является существенным фактором динамики и реокинетики формирования дисперсных структур.

В качестве объектов исследования использовались модельные водные дисперсии нанодисперсного бентонита ($S_{БЭТ} \approx 70 \text{ м}^2/\text{г}$) в сочетании с высокодисперсным кварцем ($d_{\text{частиц}} \approx 1 \text{ мкм}$).

Для проведения исследований разработаны установки для вибрационного перемешивания и уплотнения компонентов, а также виброреометры, снабженные жестким и тензодинамометрами (переменной жесткости), позволяющими фиксировать

реокинетику исследуемых дисперсий в процессе перехода Т-Ж-Г-систем в Т-Ж-системы.

Разработана теория этого перехода, учитывающая различные стадии процесса и позволяющая описать кинетику изменения макрореологических свойств дисперсий во взаимозависимости с микрореологическими характеристиками.

Установлена стадийность процесса перехода Т-Ж-Г-систем в Т-Ж-системы по мере удаления газовой фазы. Обнаружено, что этот переход сопровождается существенным (более чем на порядок) увеличением сил сцепления в индивидуальных контактах между частицами.

Осуществлено моделирование этого процесса с учетом параметров механических воздействий на дисперсии, что позволило определить оптимальные значения этих параметров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №09-03-00652.

Литература

1. Урьев Н.Б. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39.
2. Н.Б.Урьев. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2010. Т.46, №3. С. 227–241.
3. Н.Б. Урьев, И.В. Кучин. Моделирование динамического состояния дисперсных систем. Успехи химии 75 (1) 2006, с.36-63.

Методы исследования деформационной способности эритроцитов.

Фирсов Н.Н.

Российский государственный медицинский университет

Система микроциркуляции крови включает в себя не только артериолярную и венолярную части сосудистого русла диаметром до 50 – 100 микрометров, но и разветвлённую сеть капилляров, диаметр которых в большинстве своём не превышает 5 микрометров. Несоответствие между размером капилляров и размерами эритроцитов (8 мкм) является главной причиной считать способность эритроцитов к деформации условием успешного функционирования системы микроциркуляции в целом. В настоящее время существует множество методов исследования деформационной способности эритроцитов. К сожалению разработка их осуществляется без понимания того, что эритроцит является сложной конструкцией и поэтому, применяя отдельные виды деформации, можно изучать отдельные деформационные свойства этих клеток. Некоторые методы, например, втягивание мембраны в пипетку, позволяют определять модуль упругого сдвига, но трактовать его как модуль липидной мембраны нельзя, т.к. она тесно связана со спектриновой сетью клетки, которая обладает способностью к натяжению.

Широко распространённые методы фильтрации эритроцитарной взвеси через фильтры не обоснованы теорией, которая могла бы описать движение эритроцита в канале различного диаметра. Если течение через пору 3 мкм происходит путём «переливания» содержимого эритроцита из объёма над порой в объём под порой, то течение в канале 5 мкм происходит при изгибных деформациях эритроцита. Но это при условии фильтрации через каналы, а не через волокнистые фильтры, где процесс еще более сложен. Пока наиболее информативным является метод деформации в сдвиговом потоке (эктоцитометрия). Деформация эритроцита в сдвиговом потоке регистрируется дифрактометрией и можно получить « кривую течения » как зависимость индекса эллиптичности клетки от напряжения сдвига в широком диапазоне от единиц миллипаскаль до нескольких сотен. В кривой деформации можно выделить предел текучести мембраны, константу связанную с внутренней вязкостью эритроцита, предельную деформацию, а так же получить экзотические формы деформационного процесса. Самым простым методом оценки деформационных свойств эритроцитов является измерение анизотропии светорассеяния при сдвиговой

деформации цельной крови. Преимущество этого способа заключается в его простоте и возможности сочетать его с агрегометрией. Главным недостатком всех методов является получение усреднённых величин, т.к. измеряемый сигнал включает в себя тысячи эритроцитов находящихся в опрашиваемом объёме. Однако, в патологии деформационные свойства эритроцитов имеют широкое распределение, а наличие в крови даже 10% неспособных к деформации эритроцитов блокирует микроциркуляцию. В настоящее время весьма актуальным является разработка методов позволяющих получить в реальном времени всю кривую распределения эритроцитов по деформационным свойствам у конкретного больного, а так же установление функциональной связи между нарушением деформационной способности эритроцитов и периферического кровообращения.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Влияние добавок различной природы на гелеобразование и реологические свойства водных растворов метилцеллюлозы **Influence of Additives on Gelation and Rheological Properties in Water Solutions of Methyl Cellulose**

Антонов С.В., Смирнова Н.М.

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 29

Системы на основе водных растворов ряда полимеров, образующие гели при повышении температуры, часто рассматриваются в качестве перспективных платформ для трансмукозальной доставки лекарственных средств. Будучи изначально жидкими и потому легко апплицируемыми, такие системы переходят в гель при контакте со слизистой под воздействием температуры тела. Как правило, полимер в этих системах подбирается таким образом, чтобы его водный раствор образовывал гель при температурах несколько ниже 37°C. Это влечет за собой определенные неудобства, связанные с хранением препарата.

Известно, однако, что температуру гелеобразования водных растворов многих полимеров можно существенно регулировать относительно небольшими добавками таких веществ, как неорганические соли, ПАВ и т.п. Поэтому представляется интересным оценить перспективы использования в термочувствительных системах трансмукозальной доставки лекарственных веществ полимеров, водные растворы которых образуют гели при температурах выше температуры тела человека, но при введении определенных добавок способны к гелеобразованию при температурах несколько ниже температуры тела. В этом случае существует возможность разделить в аппликаторе емкости для хранения раствора полимера и раствора модифицирующей добавки, так, чтобы эти жидкости смешивались бы лишь в момент аппликации. Это позволяет решить проблему хранения препарата при повышенных температурах. Еще одним интересным следствием введения низкомолекулярных добавок, понижающих температуру гелеобразования, является возможность самопроизвольного разрушения

геля (перехода его в раствор), вследствие вымывания этих добавок контактирующими физиологическими жидкостями.

В настоящей работе исследовали влияние добавок ряда веществ (NaCl , Na_2SO_4 , KCNS , сахароза, глицерин, олигомерный полиэтиленгликоль (ПЭГ-400), этанол) на реологические свойства и температуру гелеобразования растворов метилцеллюлозы (Methocel A4M, Dow, $\text{MM}=86000$). Реологические свойства исследовались на

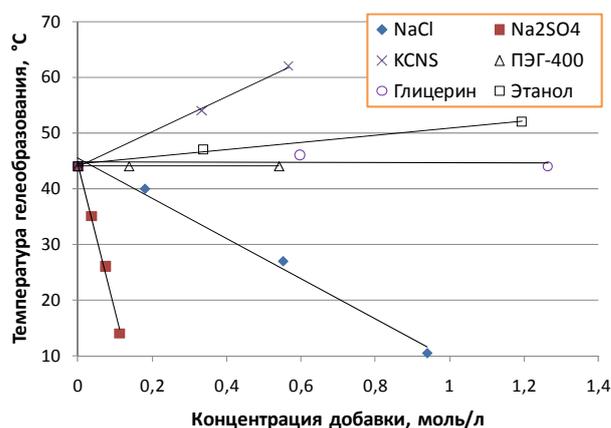


Рис. 1. Влияние добавок на температуру гелеобразования растворов метилцеллюлозы (конц. метилцеллюлозы 4 % масс.)

добавки, как NaCl , Na_2SO_4 , понижают температуру гелеобразования, в то время как

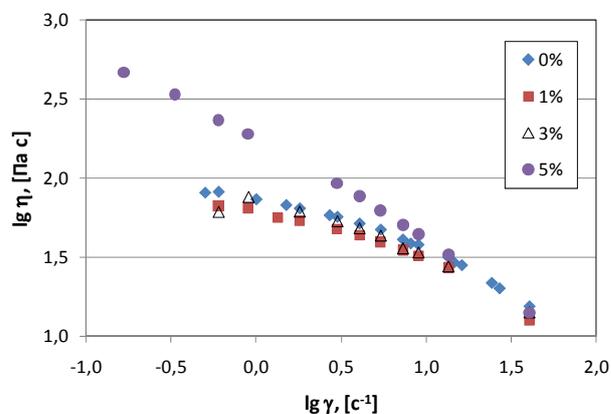


Рис. 2. Зависимости вязкости от напряжения сдвига для системы метилцеллюлоза – NaCl при 10°C . Конц. метилцеллюлозы 4% масс., содержание NaCl указано на графике.

(KCNS , этанол). Однако дальнейшее повышение концентрации добавок в большинстве случаев ведет к повышению вязкости с увеличением степени отклонения от ньютоновского поведения (Рис. 2). Исключением из этой закономерности также являются KCNS и этанол.

ротационном вискозиметре Rheotest 2.1, оснащенный узлом цилиндр-цилиндр.

Температуру гелеобразования определяли по резкому излому температурной зависимости вязкости.

Показано, что температура гелеобразования растворов метилцеллюлозы закономерно снижается с повышением ее содержания в растворе. Такие добавки, как NaCl , Na_2SO_4 , понижают температуру гелеобразования, в то время как KCNS и этанол повышают ее, а глицерин и ПЭГ-400 не оказывают на нее существенного влияния (Рис. 1).

Введение всех исследованных добавок в малых количествах приводит к некоторому понижению вязкости растворов метилцеллюлозы без изменения характера кривой течения, причем это снижение более выражено в случае добавок, способствующих повышению температуры гелеобразования

Size-dependent Polymer Nanofiber Behavior. What Does Cause the Phenomenon

Arinstein A.

Department of Mechanical Engineering, Technion – Israel Institute of Technology

Open problems concerning polymer materials with reduced size and dimension such as thin and ultra thin films, nanofibers, and nanotubes, are being discussed. Such objects with reduced dimension exhibit exceptional mechanical properties compared to those of their macroscopic counterparts. In particular, abrupt increase in Young modulus of polymer nanofibers has been observed when their diameters became small enough (see Figure 1). Also, thermodynamic properties differ for fibers with small and large diameters.

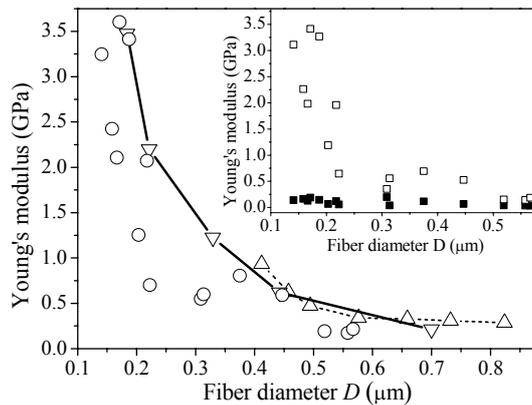


Figure 1. Dependence of elastic modulus, E_{eff} , vs. nanofiber diameter, D , obtained with the help of different methods: 3-point bending (\circ), tensile (\triangle), and resonant vibration (∇) methods. The inset demonstrates separately the material's Young's modulus, E_{mat} , (\square), and the additive, E_{sf} , (\blacksquare) being caused by surface tension.

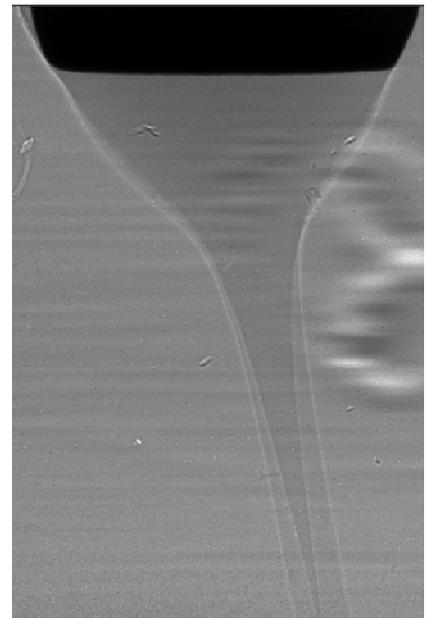


Figure 2. The structure of a solution jet.

Such features are poorly understood, and lack of explanation of the observed phenomena, based on mechanical (macroscopic) concepts, requires detailed microscopic examination of systems in question.

Until recently the unique mechanical and thermodynamic properties of nanofibers were attributed to the influence of surface effects. But the experimental examination, being

discussed in the topic, unambiguously shows that the abrupt increase in the Young's modulus of polymer nanofibers isn't related with influence of surface energy.

The possible physical mechanisms causing size-dependent nanofiber behavior, as well as the role of electrospinning conditions resulting in non-equilibrium state of nanofiber polymer matrix, are being discussed. Specifically, it turns out that under certain conditions due to gradient of the jet longitudinal velocity resulting in a stretching of polymer macromolecules, a radial distribution of polymer in the jet cross-section becomes heterogeneous (see Figure 1). This phenomenon indicates that the conformational state of polymer matrix of as-spun nanofibers is non-equilibrium one.

The key point of suggested hypothesis is that in polymer nanofibers the resulting supermolecular microstructure (more precisely, confinement of this supermolecular structures which is caused by shrinking of the transversal size of above objects) plays a more dominant role in the nanofiber properties formation than previously thought, challenging the commonly held view that surface effects are most significant.

The developed concept also provides a way to interpret the observed – but not yet understood – thermodynamic features of polymer nanofibers of different diameters.

Многомодальное приближение в структурно-кинетической теории текучих полимерных сред

Афонин Г.Л., Третьяков И.В., Пышнограй И.Г., Пышнограй Г.В.

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

(Барнаул)

Известно, что поведение полимерных материалов существенно отличается от поведения традиционных объектов изучения, что обусловлено сложностью структуры полимерных материалов, которая совмещает порядок твердых тел и хаос жидкостей. В силу особенностей строения полимерные материалы обладают уникальными свойствами: способностью к большим необратимым деформациям в состоянии высокоэластичности; твердостью и текучестью в зависимости от времени (частоты) деформирования. Исходя из этого, можно сделать вывод, что изучение движения полимерной системы в различных узлах технологического оборудования является важнейшей практической задачей, решение которой требует построения реологического определяющего соотношения, с помощью которого можно описать реологические (механические) свойства полимера. При этом встречающиеся на практике полимеры обладают существенной полидисперсностью и разветвленной структурой. Это приводит к необходимости учета многих релаксационных процессов при записи реологического уравнения состояния. В данной работе для построения реологического определяющего соотношения используется модифицированная реологическая модель Покровского-Виноградова, обобщенная на случай учета нескольких невзаимодействующих мод. Каждая из таких мод соответствует учету в тензоре напряжений вкладов той или иной полимерной фракции, и характеризуется своим временем релаксации и вязкостью. При этом удалось существенно расширить применимость реологической модели по частоте внешнего воздействия на полимер и, таким образом, появляется возможность описания с единых теоретических позиций достаточно медленных течений как полидисперсных линейных, так и разветвленных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-01-00293).

Изучение формуемости продуктов горения

Studying Formation of Burning Products

Бажин П.М., Столин А.М.

*Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка*

Важный вопрос в развитии технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) состоит в изучении возможности прямого получения изделий заданной формы из продуктов горения. Наибольшие успехи получены при применении метода СВС-прессования, реализующего одноосное объемное сжатие материала в пресс-форме для компактирования продуктов горения до беспористого состояния. При теоретическом и экспериментальном изучении этих технологических процессов СВС-прессования основной задачей являлось изучение кинетики уплотнения и ее зависимости от различных технологических параметров (давление, время задержки, время выдержки, плотность, дисперсность и т.д.). Однако, для технолога важно не только уплотнить материал, но и придать ему различную форму.

При формовании материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Для СВС-материалов формование может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне (интервале переработки) от температуры горения до температуры живучести, выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает. Если этот температурный интервал является узким, то процесс формования является “жестким”, что означает низкую воспроизводимость процесса и жесткие технологические требования к оборудованию. Увеличение температурного интервала переработки создает благоприятные условия для выбора оптимальных технологических параметров. Сама способность к макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов (рост и коагуляция зерен), отверждения и условий деформирования.

Отметим, что до сих пор общие закономерности процесса формуемости СВС-материалов мало изучены, хотя эта проблема весьма важна при разработке

эффективных методов получения изделий сложной формы с применением процесса сдвигового пластического деформирования.

В настоящей работе изложены результаты исследования формуемости интерметаллида NiAl. Сущность предлагаемого метода заключается в уплотнении и формовании материала под действием постоянного невысокого давления (~10-100 МПа). К преимуществам этого метода можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, способствующие к «залечиванию» макротрещин и пор в деформированном материале. Следует отметить также еще одно преимущество метода СВС-сжатия. Обычно, при СВС-компактировании используются специальные пресс-формы, которые должны выдерживать достаточно высокие давления (~1000 МПа) и высокие тепловые нагрузки ($T \sim 2000$ К). Метод СВС-сжатия предусматривает возможность уплотнения без применения специальных пресс-форм.

В работе также изучена зависимость деформируемости СВС-продукта от времени задержки перед прессованием и приложенного давления. Критерием деформируемости была выбрана степень деформации: $\psi = \frac{d_k - d_n}{d_k}$, где d_k – диаметр деформированного СВС-продукта, d_n – диаметр исходной шихтовой заготовки. Изменение степени деформации в зависимости от времени задержки (рис. 1а) и приложенного давления (рис. 1б) представлено на рисунке 1.

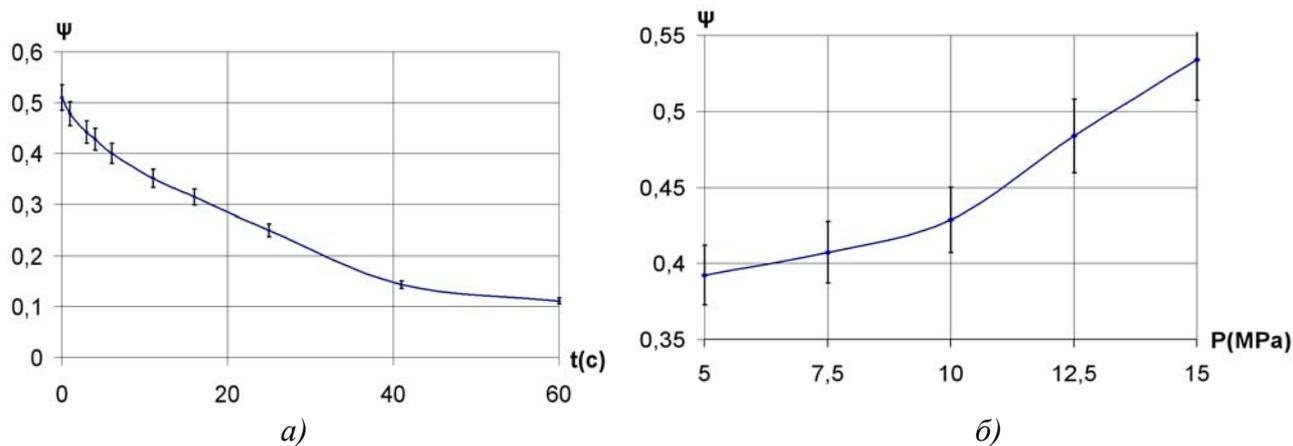


Рисунок 1 – Изменение степени деформации СВС-продуктов.

Из рисунка 1а видно, что с увеличением времени задержки перед прессованием степень деформации синтезированного материала уменьшается. Это связано с тем, что со временем уменьшается температура живучести продуктов СВС, и они становятся менее пластичными. При увеличении приложенного давления степень деформации

растет (рис. 1б), при этом синтезированный продукт испытывает большее напряжение и как следствие степень деформации увеличивается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы», код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355 и программы ФЦП 1.2.1, код НК-46П(1)/П397.

**Неэквивалентность статистических ансамблей при вычисление
релаксационных функций растянутых полимеров**
**Nonequivalence of Statistical Ensemble for relaxation functions of the
expanded polymers**

*Балабаев Н.К. *, Бородин И.П. **, Бородина Т.И. **, Хазанович Т.Н. ***
Институт математических проблем в биологии РАН 142290 Пущино*
Костромской гос. технологический университет, 156005, Кострома**
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва*.*

При изучении релаксации деформированных полимерных материалов с помощью молекулярной теории возникает необходимость моделирования их деформированного состояния. В случае полимеров имеется два простейших способа моделирования растяжения. В первом способе концы цепей закрепляются на заданном расстоянии друг от друга, и вычисляется средняя растягивающая сила, действующая на концы цепи. Статистический конфигурационный интеграл цепи в этом случае эквивалентен обычному статистическому интегралу в каноническом ансамбле. В другом способе моделирования растяжения цепей задаются постоянные противоположно направленные силы, приложенные к концам цепи, и вычисляется среднее значение расстояния между ее концами. В этой ситуации конфигурационный интеграл цепи представляет собой аналог статистического интеграла статистической механики для изотермически – изобарической системы. Таким образом, при моделировании растяжения полимерных цепей применяется два разных статистических ансамбля. Для гибких и длинных цепей в обоих случаях равновесные зависимости растяжение - сила оказываются близкими, и в этом смысле ансамбли с заданными силами и с фиксированными положениями концов можно считать эквивалентными.

При изучении неравновесных процессов существенную роль играют временные корреляционные функции (ВКФ), через которые выражаются коэффициенты диффузии, теплопроводности, вязкости и другие величины, характеризующие свойства неравновесных систем. При вычислении ВКФ усреднение также ведется по упомянутым выше ансамблям. На примере ВКФ флуктуаций микроскопического тензора напряжений, через которые выражаются функции релаксации продольных напряжений при растяжении полимерной цепи, здесь рассмотрен вопрос об эквивалентности упомянутых выше ансамблей.

В работе [1] было введено квазигармоническое приближение, основанное на разложении тензора микроскопических напряжений по отклонениям атомов от их наиболее вероятных положений с точностью до членов второго порядка. Мы показали, что линейные члены в этом разложении в ансамбле с закрепленными концами обращаются в нуль, а в ансамблях, растягиваемых постоянной силой, дают вклад, растущий вместе с величиной приложенной силы. Соответствующие добавочные вклады появляются в ВКФ. Вычисленные ВКФ для ансамбля с фиксированными концами сравнивались с результатами компьютерного моделирования методом молекулярной столкновительной динамики в работе [2]. Здесь мы представляем аналитические результаты вычислений ВКФ для второго ансамбля, которые сопоставляются с результатами для цепей с фиксированными концами и с данными компьютерного моделирования. Рассматривалась свободно-сочлененная цепь из упругих связей.

Развиваемая теория содержит подгоночный параметр, называемый «мономерным коэффициентом трения», который предполагается не зависящим от длины и степени растяжения цепи. Для его определения зависимости ВКФ от времени, рассчитанные в квазигармоническом приближении, смещаются вдоль оси времен до совпадения с компьютерными результатами. Оказалось, что величина смещения для всех исследованных ВКФ одинакова для всех рассмотренных цепей с числом связей N от 25 до 200 и всех сил, приложенных к цепям вплоть до предельных. Для цепей с фиксированными концами совпадение аналитических результатов с результатами моделирования также наступает при той же величине смещения для всех N и степеней растяжения. Такие совпадения свидетельствуют в пользу квазигармонического приближения для обоих рассматриваемых ансамблей.

Из результатов следует, что при малых силах и больших длинах цепей ансамбли можно считать эквивалентными. Однако при больших силах (в нелинейной области) ВКФ в случае сил, приложенных к концам цепи, затухают существенно медленнее и гораздо больше по величине, чем для цепей с фиксированными концами. В этом смысле рассмотренные статистические ансамбли неэквивалентны. Это значит, что в теориях динамических процессов в сильно деформированных полимерах нужно сравнивать результаты, полученные в разных ансамблях.

1. И.П.Бородин, Т.Н.Хазанович//ВМС.А.1973.15.№9.2121.

2. Н.К.Балабаев, И.П.Бородин, Т.Н. Хазанович//ВМС . А. 2008, 50, №12, 2132

Физиологичный способ определения вязкотекучих свойств капиллярной крови

*Баранов В.В. *, Калашникова И.С. **, Самсонова Н.Н. ***, Сухов К.В. *****

**Центр «Анализ Веществ», Москва, Россия*

***Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия*

****Научный центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н.Бакулева РАМН, Москва,
Россия*

*****Российский научный центр восстановительной медицины и курортологии МЗСР
РФ, Москва, Россия*

Реологические свойства крови в микрососудах зависят от величины диаметров капиллярного русла; давления крови в микрососудах; длины капиллярного русла; линейной и объемной скорости капиллярного кровотока; концентрации фибриногена; количества лейкоцитов; уровня гематокрита; концентрации оксигемоглобина; присутствия физиологически активных соединений (гепаринов, антиагрегантов, нитратов и т.д.); температуры крови; концентрации углекислоты; уровня глюкозы; эластичности (деформируемости) эритроцитов; жесткости эритроцитов; рН крови (концентрации жирных кислот: молочной, мочево́й и пр.); гемолиза; плотности крови и пр.

Традиционный способ взятия пробы крови у пациента вызывает эмоциональное напряжение, стресс, боль, что приводит к изменению параметров крови и дает искаженные результаты анализа.

Доктор оценивает текучесть неньютоновской жидкости, но существующая медицинская аналитическая технология вынуждает оценивать вязкость крови, как ньютоновской жидкости, то есть жидкости с постоянной текучестью.

Существующее определение вязкотекучих свойств крови в пробе – это определение с ошибкой! Необходимо определять вязкотекучие свойства крови в физиологичных условиях (в сосудах, в микрососудах). Необходим неинвазивный, без отбора пробы, не травматичный способ определения вязкотекучих свойств крови; необходимо определять вязкотекучие свойства капиллярной крови. В настоящее время в клинической практике определение вязкотекучих свойств капиллярной крови не выполняются, потому что не существует адекватных способов и технических средств определения вязкотекучих свойств капиллярной крови.

Цель работы. Предложить физиологичный способ определения вязкотекучих свойств капиллярной крови.

Методы, технические средства для выполнения способа. Капилляроспектрметрическая визуализация и параметризация капиллярной сети, капилляров, капиллярного русла, кровотока по отделам с помощью прибора КОМПЬЮТЕРНЫЙ КАПИЛЛЯРОСПЕКТРОМЕТР.

Результаты. Способ основан на капилляроскопическом определении объемной скорости, ускорения кровотока в артериальном, венозном отделах капиллярного русла в реальном времени. Объемная скорость – эквивалент скорости сдвига; ускорение – эквивалент напряжения сдвига. Изменение вязкотекучих свойств описывалось графически в координатах: скорость, ускорение, время.

Представлены результаты определения вязкотекучих свойств крови во время выполнения мониторинга состояния микроциркуляции при гирудотерапии. Одновременно, для контроля правильности параметризации капилляроспектрметрически измеряли концентрацию оксигемоглобина от артериального к венозному отделу. Полученное графическое представление позволяет оценить вязкотекучие свойства крови в течение времени мониторинга.

Концентрация оксигемоглобина в венозном отделе капилляра ниже, в артериальном отделе, поэтому текучесть капиллярной крови в венозном отделе выше текучести крови в артериальном отделе. Справедливость утверждения подтверждается графическими представлениями, характеризующими текучесть капиллярной крови в артериальном и венозном отделах капилляра, которые представлены на рисунке.

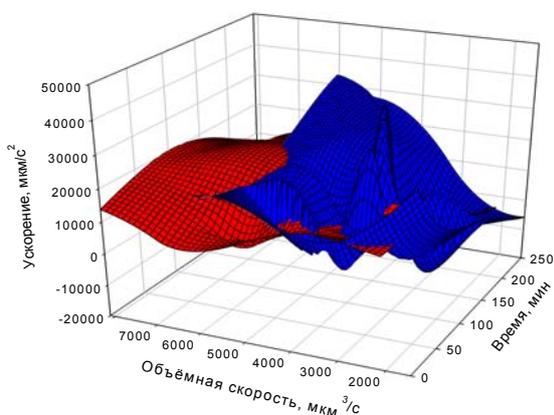


Рис. - Поверхности, характеризующие динамику изменения течения (текучести) крови в **артериальном** / **венозном** отделах капиллярного русла до, во время, после гирудотерапии пациента «А».

Заключение. Капилляроспектрметрический способ определения вязкотекучих свойств крови позволяет в реальном времени измерять характеристики, отражающие состояние текучести капиллярной крови.

Зависимость между вязкоупругими и адгезионными свойствами полимерных адгезивов: дополнение критерия липкости

Далккуиста

Бермешева Е.В.

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

119991, Москва, Ленинский пр., 29, e-mail:Janebp@ips.ac.ru

Последнее время все большее внимание исследователей привлекает создание новых чувствительных к давлению адгезивов (ЧДА), находящихся широкое применение в качестве пластырей, липких лент и т.д. Отличительная черта ЧДА – липкость, т.е. способность образовывать адгезионное соединение с субстратами различной природы при приложении небольшого внешнего давления (~10 Па) к пленке адгезива в течение нескольких секунд. Для создания новых ЧДА требуется понимание молекулярной структуры, т.е. знание факторов, отвечающих за адгезию на молекулярном уровне. Цель исследования данной работы направлена на установление корреляции между молекулярной структурой и свойствами полимерных адгезивов.

Известно, что для надлежащей адгезии высокая энергия межмолекулярной когезии (E_c) должна быть должным образом уравновешена обширным свободным объемом (f_v). Соотношение E_c/f_v определяет такие основные параметры как растворимость, температура стеклования или модуль упругости G' . В связи с этим становится понятно, что адгезионные свойства ЧДА близко соотносятся с их высокоэластичным поведением. Это соотношение описывается хорошо известным критерием липкости Далккуиста, который гласит, что все ЧДА характеризуются значениями $G' \leq 0,1$ МПа. В этой работе мы расширили критерий Далькуиста на поведение при зондировании липкости ЧДА путем сравнения температурных отношений адгезии и высокоэластичных свойств в области линейной эластичности пяти типов ЧДА: акрилового, PIB, SIS, смеси поливинилпирролидона (PVP) с полиэтиленгликолем (PEG) и новым классом адгезивов, основанных на полиэлектролитном комплексе (PEC, образованного сплетением трех основных компонентов: пленкообразующего полимера (полиоснования) и соответствующей выполняющей роль нековалентного сшивателя, ф так же поликислоты, пластификатора). Для этих адгезивов было произведено сравнение температурных

кривых модуля упругости и тангенса потерь с кривыми зондирования липкости при различных температурах.

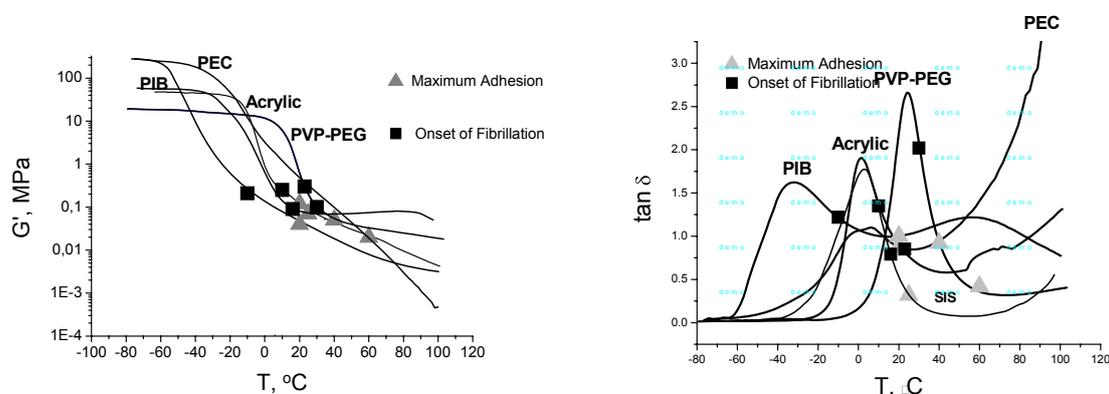


Рис.1 Сравнение температурной кривой модуля упругости с кривыми зондирования липкости
Рис.2 Сравнение тангенса потерь с кривыми зондирования липкости

Из рис.1 и рис.2 видно, что переход от твердообразного к податливому механизму деформации адгезива в ходе его отрыва от поверхности субстрата, характеризующиеся появлением плато на кривых зондирования липкости происходит при $G' = 0.10 - 0.34$ МПа и $\tan \delta = 0.85 - 2.02$. Максимальная работа адгезии наблюдается при значениях модуля упругости $G' = 0.02 - 0.12$ МПа и $\tan \delta = 0.88 - 1.41$ МПа.

Для адгезива SIS соотношение E_c/f_v и адгезия достигается за счет структурирования длины полистирола и полиизопреновых блоков.

Работа выполнена частично за счет средств по проекту ОХНМ РАН (создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов).

**Моделирование течения электрореологической жидкости в
управляемом амортизаторе**
**Simulation of flow of an electrorheological fluid in a controllable
shock-absorber**

Билык В.А.¹, Губарев С.А.²

*Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова Национальной академии наук
Беларуси*

220072, Беларусь, г.Минск, ул. П.Бровки, 15.

¹ snowsoft@tut.by; ² sergey_gubarev@yahoo.com

В настоящее время во всем мире разрабатываются интеллектуальные (электро- и магнитореологические) жидкости для различных конструкций управляемых амортизаторов с целью совершенствования систем виброзащиты транспортных средств. Однако применение новой технологии виброзащиты усложняет процессы их проектирования. Поэтому для изучения рабочих режимов работы амортизаторов с электрореологическими (ЭР) жидкостями и отработки алгоритмов управления их рабочими характеристиками при различных внешних факторах весьма полезными оказываются математические модели таких устройств.

Анализ гидродинамики амортизаторов с применением ЭР жидкостей, в отличие от классических, усложняется наличием неньютоновских свойств рабочей жидкости. При течении такой жидкости в кольцевом канале амортизатора образуется квазитвердое ядро, величина которого изменяется в зависимости от внешнего электрического поля. Другим важным фактором, оказывающим влияние на работу управляемого амортизатора, является температура, от которой сильно зависят реологические свойства рабочей жидкости.

Целью данной работы было создание математической модели однокольцевого управляемого амортизатора с учетом влияния внешнего электрического поля и температурного фактора на реологические свойства рабочей жидкости. Полученная модель была апробирована для условий нагружения поршня амортизатора по гармоническому закону в диапазоне частот 1 – 5 Гц и амплитуд 5 – 30 мм на специальном стенде. Данные численных расчетов температуры на внешней стенке амортизатора были сопоставлены с результатами наших экспериментов при напряженности электрического поля E до 2.5 кВ/мм, различие составило несколько градусов Цельсия. Разогрев амортизатора усиливался с увеличением величины E .

Влияние направления движения пробного тела на механическое сопротивление двухфазной жидкости

Богословский А.В., Дмитриева Н.Г.

*Институт химии нефти СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, 3,
Россия. E – mail: bav@ipc.tsc.ru*

В конце XX века для измерения реологических характеристик макроскопически разделенных жидкостей был предложен метод «сканирующей вискозиметрии». Суть его заключается в том, что колеблющийся зонд – пробное тело вискозиметра перемещают вдоль вертикальной оси измерительной ячейки через поверхность раздела фаз. В результате эксперимента получают зависимость механического сопротивления от положения зонда – стратификационную кривую.

В настоящем сообщении рассматривается влияние направления движения пробного тела на регистрируемую зависимость.

В стеклянной прямоугольной ванне 80* 35*45 мм на 30мл воды наслаивали 10мл углеводорода. Пробное тело представляло собой натянутый на опорах отрезок никелевой проволоки длиной 50мм.

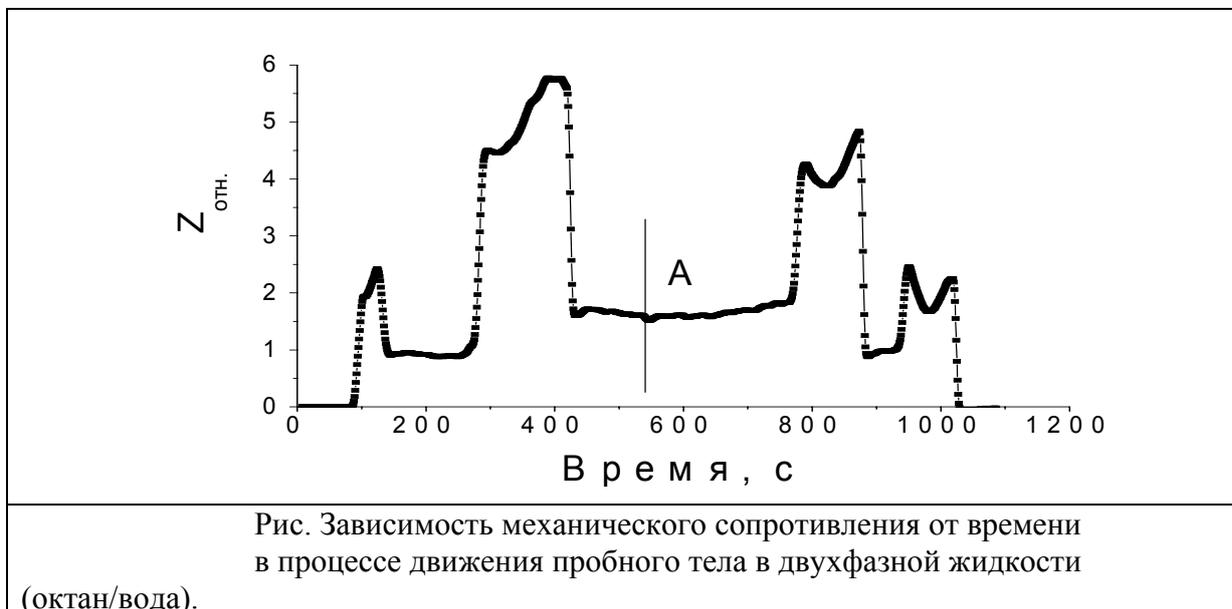
Использовали установку «Виброскан-2М» и сканер с симметрично действующим механизмом движения, разработанный на базе линейного электродвигателя. На рисунке приведена зависимость механического сопротивления от времени в процессе движения пробного тела в двухфазной жидкости.

Указанная зависимость начинаются слева горизонтальным участком, соответствующим движению пробного тела на воздухе. Пересечению им поверхности раздела воздуха с углеводородом соответствует первый нерасщепленный экстремум. Последующий горизонтальный участок связан с движением в объеме верхнего слоя. Прикосновение зонда к поверхности раздела жидких фаз сопровождается увеличением текущего значения Z (левый склон второго экстремума). В воде начинает вытягиваться углеводородный мениск. Последующий его срыв отражается на графике быстрым уменьшением сопротивления. В верхней части кривой отчетливо выявляются экстремальные фрагменты.

В точке «А» начинается обратное движение пробного тела с той же скоростью. После инверсии направления движения, вид кривой изменяется.

1. При движении зонда через поверхность раздела углеводорода с воздухом наблюдается расщепление максимума сопротивления.

2. Изменяется ширина характерных участков зависимости, связанных с движением пробного тела через поверхность раздела фаз.



Этот результат можно объяснить, используя представление о разной смачиваемости металла пробного тела контактирующими жидкостями. При переходе зонда из воздуха в углеводород он попадает в хорошо смачивающую среду, мениск не формируется, а на соответствующем участке кривой наблюдается только один максимум, связанный с динамическими свойствами поверхности.

В процессе перемещения из углеводорода в воздух зонд выходит из хорошо смачивающей среды. При этом формируется мениск и на соответствующем участке кривой (крайний правый фрагмент графика) наблюдается расщепление экстремума.

На горизонтально натянутый отрезок проволоки, при вытягивании его, со стороны удерживающей жидкости действует сила

$$F = \Pi \sigma \cos \theta, \text{ где}$$

Π – периметр смачивания,

σ – величина поверхностного (межфазного) натяжения,

θ – краевой угол смачивания.

Отрыв происходит при условии равенства этой силы весу мениска. Приближенно считая, что вес мениска пропорционален его вытянутости, получим

$$(\Delta h_1)/(\Delta h_2) = \cos \theta_1 / \cos \theta_2, \text{ где}$$

$\Delta h_1, \Delta h_2$ – значения ширины сложного сигнала при движении пробного тела вглубь измерительной ячейки и наружу, измеренные на одном уровне.

**Исследование особенностей структурообразования в
конденсированных системах поливиниловый спирт - йодид калия -
йод методом измерения малоуглового рентгеновского рассеяния**

Божко Н.Н. , Столяров В.П.* , Баблюк Е.Б.* , Назаров В.Г.* , Волков В.В.** ,*

*Амарантов С.В.** , Дембо К.А. ***

**Московский государственный университет печати*

127550, г. Москва, ул. Прянишникова, 2а (nazarov2@mtu-net.ru);

***Институт кристаллографии РАН, 119333б г. Москва, Ленинский проспект, 59*

Основные закономерности формирования супрамолекулярных структур спирального типа на основе поливинилового спирта (ПВС) с включенными в них наноцепочками йода изучены мало, особенно в конденсированных системах. В работе исследовали следующие образцы пленок, полученных на основе ПВС марки 48/20 (ММ 90000): студнеобразные пленки соединения включения, полученные из раствора ПВС в присутствии йода и йодида калия (1), твердые пленки на основе соединения включения ПВС – йод (2), полученные сушкой студней, прозрачные пленки, полученные извлечением йода из пленок (2) в водно-ацетоновом растворителе (3) и контрольные пленки исходного ПВС (4). Измерения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния проводили на двух установках: автоматическом малоугловом рентгеновском дифрактометре "АМУР-К" [1] с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗ и на дифрактометре SAXSESS Anton Paar при фиксированной длине волны излучения λ , равной 0,1542 нм (CuK_α линия) и коллимационными системами по схеме Кратки. Измерения осуществляли в 1,0 мм кюветах со стенками из аморфного лавсана толщиной 0,015мм. Экспериментальные данные были нормированы на интенсивность падающего пучка, после чего в них вводили поправку на коллимационные искажения. Для расчета распределений по размерам структурных неоднородностей в исследуемых образцах применяли диалоговую программу MIXTURE19, основанную на моделировании экспериментальной интенсивности рассеяния суперпозицией рассеяния, распределенных по аналитическим зависимостям сферических неоднородностей [2].

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие заключения. Кривая рассеяния поливиниловым спиртом (ПВС) (образец 4) практически не содержит малоуглового рассеяния (в области $s < 5 \text{ нм}^{-1}$, $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$, 2θ - угол рассеяния), что свидетельствует об отсутствии кластеризации и высокой степени

однородности образца на надмолекулярном уровне до 100 нм. Среднеугловая часть содержит слабый диффузный пик в области $s = 14 \text{ нм}^{-1}$ с межплоскостным расстоянием $\bar{d} = 2\pi/s_{\text{max}} = 0,45 \text{ нм}$. Большая полуширина пика отражает отсутствие дальнего порядка в структуре сухого ПВС. Влажный образец йодсодержащего студня ПВС (1) не показывает какой-либо структуризации (Брегговские пики отсутствуют), но появляется слабое малоугловое рассеяние в области $s < 2 \text{ нм}^{-1}$. Однако, интенсивность этого рассеяния очень мала и она обусловлена образованием аморфных агрегатов (кластеров) со средним размером 0,36 нм с полушириной распределения 0,3 нм. Большая ширина пика свидетельствует об отсутствии кристаллической (повторяющейся) упаковки рассеивающих неоднородностей (длина когерентности $L = 0,8 \pm 0,2 \text{ нм}$). Высушенный образец йодсодержащего студня ПВС (2) дает принципиально другую картину рассеяния с четко выраженными дифракционными пиками. Эквидистантность пиков свидетельствует о ламелярной или двумерной упаковке полимерных цепей в пространстве с межплоскостным периодом $\bar{d} = 1,34 \text{ нм}$ и длиной когерентности (размером кристаллита) $L = 18,0 \pm 0,5 \text{ нм}$.

Бесцветный студнеобразный образец (3) на основе ПВС, полученный после удаления J_2 из йодсодержащего студня, показывает сильный рост малоуглового рассеяния и наличие широкого дифракционного пика при $s = 14 \text{ нм}^{-1}$, который соответствует межплоскостному расстоянию $\bar{d} = 0,45 \pm 0,01 \text{ нм}$ и $L = 8 \pm 2 \text{ нм}$, отражающему наличие молекулярных кластеров в системе. Слабый пик в малых углах при $s = 5,6 \text{ нм}^{-1}$ соответствует межплоскостному расстоянию $\bar{d} = 1,12 \pm 0,02 \text{ нм}$.

Таким образом, метод малоуглового рентгеновского рассеяния позволил зарегистрировать структурные перестройки в поливиниловом спирте в присутствии йода и рассчитать размерные параметры рассеивающих неоднородностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 09-03-00018a

Список литературы

1. Могилевский Л.Ю., Дембо А.Т., Свергун Д.И., Фейгин Л.А. 1984. Дифрактометр малоуглового рассеяния с координатным детектором. // Кристаллография. 1984. Т.29. No.3. С.587-592
2. Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V., et al. A small angle x-ray scattering study of the droplet–cylinder transition in oil-rich sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions // J. Chem. Phys. 2000. V.113, No.4, P.1651-1665

Влияния дозировки рецептурных компонентов на изменение реологических свойств пшеничного теста после замеса и качество готовых хлебобулочных изделий

Болтенко Ю.А.

Московский государственный университет пищевых производств

Важнейшей задачей стоящей перед хлебопекарными предприятиями является получение хлебобулочных изделий с заранее заданными показателями качества.

Проблема получения хлеба со стабильными показателями текстуры рассматривается в основном как возможность создания методологии управления реологическими свойствами полуфабрикатов с учетом хлебопекарных свойств сырья и рецептуры изделий.

При производстве хлебобулочных изделий используется большое количество ингредиентов, в том числе и микро-добавок, незначительное отклонение дозировок которых от оптимальных вызывает существенное изменение реологических свойств полуфабрикатов и показателей текстуры готовых изделий.

Управление реологическими свойствами теста возможно, с одной стороны за счет регулирования технологических свойств сырья путем внесения добавок -улучшителей, а с другой за счет определения оптимальных режимов работы машин и агрегатов, реализующих ту или иную технологическую операцию.

В связи с тем, что на сегодняшний день не сформированы научные представления о концептуальной модели реологического поведения теста и мякиша хлеба, а имеющиеся данные зачастую имеют противоречивый характер, то необходимо проведение исследований направленных на определение вклада в изменение реологических свойств пшеничного теста основного и дополнительного сырья.

В соответствии с поставленной задачей исследования определяли влияние дозировок соли поваренной пищевой, сахара-песка и маргарина на изменение реологических показателей пшеничного теста и на физико-химические и органолептические показатели качества хлебобулочных изделий.

Исследования проводили с использованием двух информационно-измерительных комплексов:

- информационно-измерительной системы на базе прибора «До-кордер DCE-330» (см. рис 1), позволяющей определять изменение консистенции теста в процессе замеса,

фиксировать момент его готовности и устанавливать количество механической энергии затрачиваемой на формирование структуры теста;

- информационно-измерительной системы на базе прибора «Структурометр СТ-1М» (см. рис. 2), позволяющей определять комплекс реологических характеристик пшеничного теста после замеса;



Рис.1



Рис.2

Тесто готовили безопасным способом по рецептуре батона нарезного. Замес теста осуществляли с помощью информационно-измерительного комплекса на базе прибора Do-Corder DCE-330 в тестомесильной ёмкости S300, в которую вносили все рецептурные компоненты. Соль поваренную пищевую, сахар-песок вносили в водном растворе; дрожжи – в виде суспензии; маргарин в растопленном виде. Количество воды, необходимое для замеса теста определяли исходя из консистенции теста 640-650 е.Ф. на приборе Farinograph. Частота вращения месильных органов в процессе замеса теста составляла 63 об/мин.

На основании проведенных исследований влияния дозировки соли поваренной пищевой, сахара-песка и маргарина «Пышка» установлено влияние их на процесс формирования структуры теста, контролируемый по количеству затрачиваемой механической энергии при замесе и на изменение единичных реологических характеристик пшеничного теста.

Установлены реологические критерии для рецептурных дозировок – Δh и λ , относительная деформация теста с оптимальными дозировками составляет $\Delta h \sim 0,70 \pm 0,04$, а показатель скорости релаксации напряжений $\lambda \sim 0,30 \pm 0,02 \text{ с}^{-1}$.

Установлено, что соль поваренная пищевая и сахар-песок проявляют свои свойства как структурообразователей при дозировках 1,0-1,5% и 4,0-4,5% соответственно. Маргарин «Пышка» такими свойствами не обладает. Рациональные дозировки этих рецептурных компонентов, которые позволяют получать хлебобулочные изделия с наибольшими значениями показателей качества являются: для соли - 1,5-2,0%; для сахара – 4,0-6,0%; для маргарина – 8%.

**Молекулярная теория процессов диссипации в эластомерах при
больших деформациях**
**Molecular Theory of Dissipative Processes in Elastomers Under Large
Deformations**

*Бородин И.П., Бородина Т.И., Хазанович Т.Н. **

Костромской гос. технологический университет, 156005, Кострома.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва.*

Анализируются эксперименты, в которых полоска статически растянутого эластомера подвергается малой осциллирующей деформации: $L(t)/L_0 = \lambda(1 + \varepsilon \cos \omega t)$ – где $L(t)$ – мгновенная длина полоски, L_0 – ее невозмущенная длина. В таком эксперименте работа деформации переходит в тепло так, что средняя мощность, диссипируемая за период в единице объема W , определяется модулем потерь: $E'' = 2W/\omega \varepsilon^2$.

В предыдущих работах была развита молекулярная теория зависимости E'' – λ , справедливая при частотах, переходных между стеклообразным и высокоэластическим состояниями. В этой зоне частот динамика цепей, образующих сетку эластомера, описывается моделью бусин – пружин.

В случае линейных пружин (гауссовых цепей) получается, что модуль потерь не меняется при растяжении образца, что согласуется с экспериментом при значениях λ , не намного превышающих единицу. Однако в области умеренных и больших растяжений был обнаружен быстрый рост E'' , что объяснялось конечной растяжимостью цепей. В рассматриваемой модели это означает нелинейность пружин. В этом случае развитие теории потребовало дополнительных предположений. Была принята простая модель сетки из 4-х цепей, которая в недеформированном состоянии образует тетраэдр. Эта модель не требует предположения об аффинности деформации. Для простоты предполагается, что все тетраэдры одинаковы и одинаково ориентированы вдоль оси растяжения. В недеформированном состоянии они характеризуются величиной ν_0 – отношением расстояния между концами цепи к ее контурной длине.

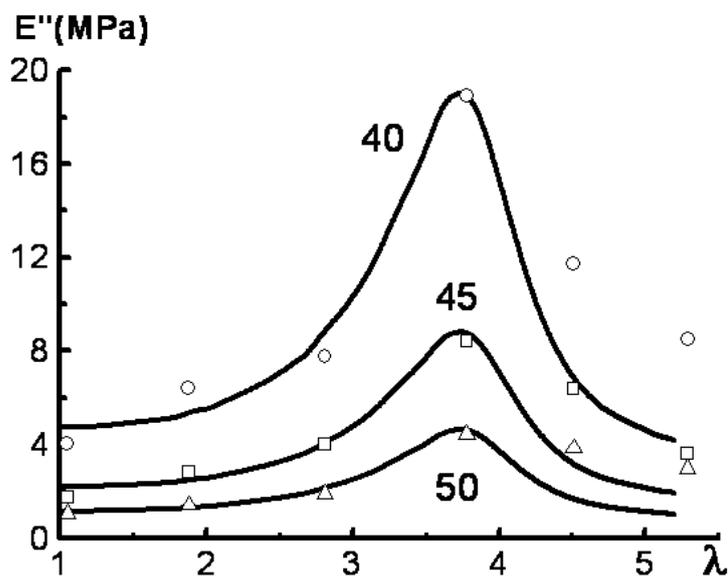
При очень больших деформациях, близких к разрывным, понятие о конечной растяжимости должно быть уточнено, так как в этой области нужно учитывать возможность искажения локальной структуры цепей. Поэтому было принято, что

соотношение сила – растяжение для пружин такое же, как для цепи из упругих свободно-сочлененных сегментов. Продольная упругость сегментов характеризуется приведенной (безразмерной) жесткостью: $e = Kb^2 / k_B T$, где K – продольный модуль сегмента, b – его равновесная длина, k_B – постоянная Больцмана и T – температура.

Как оказалось, предположение об однородности сетки не позволяет добиться удовлетворительного согласия с экспериментом. Поэтому предположим, что цепи делятся на сильно- и слабо вытянутые и что последние образуют описанные выше микросетки из 4-ех цепей, а вклад в модуль потерь слабо вытянутых цепей не меняется при растяжении эластомера. Такая гетерогенность характеризуется величиной p – массовой долей сильно вытянутых цепей. В результате деформационная зависимость модуля потерь принимает вид:

$$E''(\omega, \lambda) = E''_G(\omega)[pF(\nu_0, e, \lambda) + 1 - p], \quad (1)$$

где E''_G – модуль потерь в сетке гауссовых цепей и F – весьма громоздкая функция параметров модели. Зависимость, рассчитанная по формуле (1), представлена на рисунке вместе с экспериментальными данными, относящимися к переходной зоне частот.



Зависимости модуля потерь E'' от кратности растяжения λ , рассчитанные для параметров $e = 500$, $p = 0.3$, $\nu_0 = 0.4$ и $E''_G = 4.84$, 2.02 и 0.91 МПа и экспериментальные данные для сшитых за концы сеток полидиэтиленгликольизофталата при температурах 40° , 45° , 50°C и частоте 1 Гц из работы Diaz-Calleja R., Riande E. and Guzmán J. Polymer, 1988, 29, № 12, 2203.

Насколько известно авторам, только в этой работе был обнаружен максимум на зависимости $E'' - l$ и только в данной работе появление максимума было предсказано теоретически. Расчеты по формуле (1) показали, что положение максимума в основном определяется параметром v_0 , характеризующим густоту сетки. а его высота – параметром e . Разумеется, упрощенность принятой модели позволяет рассчитывать только на качественное согласие теории и эксперимента.

**Получение и модификация свойств полимерных
композиционных материалов под влиянием волнового воздействия**
Synthesis and Properties Modification of Polymer Composite Materials
Under Wave Treatment

Булычев Н.А.¹, Фомин В.Н.², Малюкова Е.Б.³, Беляев Ю.А.², Голикова О.А.³

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский пр-т, 31.*

² *Научный Центр нелинейной волновой механики и технологии РАН,
119991, Москва, ул. Бардина, 4.*

³ *Московский Государственный Текстильный Университет им. А.Н.Косыгина
119071, Москва, ул. М. Калужская, 1.*

Создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) как многокомпонентных систем направлено на получение материалов с заданным комплексом свойств, позволяющее сочетать в определенной степени свойства исходных компонентов. При получении и переработке ПКМ решающее значение имеют особенности реологических свойств полимерных компонентов. Формирование структуры композиции осуществляется в процессе переработки, которая может быть связана с необходимостью ее интенсификации или использования нетрадиционных технологий.

К таким технологиям относится волновая технология, базирующаяся на использовании энергии нелинейных колебаний при возбуждении в резонансном режиме механического волнового воздействия на многофазные среды. Существенным является использование динамических свойств самой многофазной среды для создания волнового поля с высокой концентрацией энергии. При этом может иметь место радикальное перераспределение энергии колебаний и волн в энергию других видов механического движения, а также волновые эффекты, связанные с интенсификацией процессов теплообмена, отличающиеся большим разнообразием форм.

Наряду с ускорением фазовых и релаксационных переходов при волновом воздействии в резонансном режиме отмечается повышение скорости процессов диффузии, экстракции и других процессов физико-химической гидродинамики. В связи с этим следует отметить значительную роль механоактивации в волновом поле в

процессах диспергирующего смешения как фактора, обеспечивающего повышение устойчивости дисперсных систем и регулирование их коллоидно-химических свойств.

Нетканые материалы (НМ) получали комбинированным способом, включающим импрегнирование волокнистых холстов (из смеси лавсана и полипропилена) пропиточными композициями. В качестве связующих использовали полиакриловый латекс и водные растворы полимеров (полиакриловая кислота, крахмал, желатин), а в качестве наполнителей применяли высокодисперсный диоксид кремния и активированный уголь. Пропиточные композиции готовили при механическом смешении и с использованием волновой технологии. При изучении зависимости устойчивости дисперсных систем от параметров внешнего воздействия и состава композиции оценивались реологические свойства (концентрационная и температурная зависимость вязкости). Волновая обработка приводила к увеличению степени дисперсности наполнителя и повышению агрегативной устойчивости композиций. Это позволяло получать НМ с повышенным содержанием наполнителя, равномерно распределенного в объеме материала.

Нетканые материалы, полученные на основе разработанных композиций, обладали повышенным уровнем физико-механических показателей свойств и способностью сорбировать из водных сред поверхностно-активные вещества, красители, нефтепродукты. Показано, что такие материалы можно использовать для доочистки сточных вод промышленного производства.

**Структура и реологические свойства гибридных материалов на
основе анизотропной матрицы и различных типов слоистых
силикатов²**

**Structure and Rheology of Hybrids on the Base of Anisotropic Matrix and
Different Types of Layered Silicates**

Васильев Г.Б., Толстых М.Ю., Шамбилова Г.В.

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева РАН

119991, Москва, Ленинский пр., 29

Исследованы структура и реологические свойства при сдвиговом течении композитов на основе раствора гидроксипропилцеллюлоза – полиэтиленгликоль (ГПЦ/ПЭГ). Содержание полимера в матричном растворе составляло 60%. Раствор ГПЦ/ПЭГ данной концентрации образует лиотропную ЖК структуру. В качестве наполнителя использовали гидрофильную глину Cloisite Na⁺ (ММТ), а также органофильные глины Cloisite 20А (20А) и Cloisite 30В (30В), содержащие модификаторы с различной степенью полярности. Двухстадийным методом, включающим предварительное набухание глины в ПЭГ и последующее смешение в расплаве, приготовлены композиты, содержащие 5% масс. наполнителя.

Все полученные композиты можно отнести к интеркалированным, поскольку в процессе приготовления межплоскостные расстояния, соответствующие базальным рефлексам глин увеличивались. Интеркаляция была достигнута вследствие проникновения молекул ПЭГ в кристаллическую структуру глин, тогда как ГПЦ, по-видимому, не взаимодействует ни с одним из использованных типов глин. Слабое взаимодействие наполнителя и матричного раствора при использовании ММТ и 20А приводит к формированию грубой морфологии, содержащей большое количество крупных агрегатов. Повышенное взаимодействие полярных групп модификатора и концевых гидроксильных групп молекул ПЭГ способствует образованию тонкой дисперсии, включающей первичные тактоиды алюмосиликата в случае использования 30В.

² Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект NWO-РФФИ № 06-03-89403)

В условиях, когда ГПЦ/ПЭГ находится в анизотропном состоянии, исследованные системы демонстрируют вязкопластическое поведение. Это проявляется в существовании предела текучести при непрерывном сдвиговом деформировании и низкочастотного плато при гармонических колебаниях. При этом упорядоченная доменная структура матрицы более прочная, чем структура, сформированная частицами наполнителя, поскольку введение 5% глины практически не влияет на твердообразное поведение системы и не зависит от типа использованной глины. Плавление ЖК-фазы и переход матрицы в изотропное состояние приводит к резкому изменению реологического поведения. В таких условиях ГПЦ/ПЭГ ведет себя подобно псевдопластичным жидкостям. Поведение композитов в этом случае определяется их структурой, которая зависит от типа использованной глины. Формирование грубой морфологии, содержащей крупные агрегаты (в случае использования ММТ и 20А), не изменяет характер реологического отклика композитов и приводит лишь к повышению вязкости в области низких скоростей сдвига. Тонкодисперсная структура материала (при использовании 30В) способствует образованию частицами наполнителя устойчивого пространственного каркаса, что приводит к проявлению пластичности с ярко выраженным пределом текучести.

**Детонационный наноуглерод как физический модификатор
эластомеров. Реологические свойства**

**Detonation nanocarbon as physical modifier of elastomers
compound. The Rheology**

Возняковский А.П.

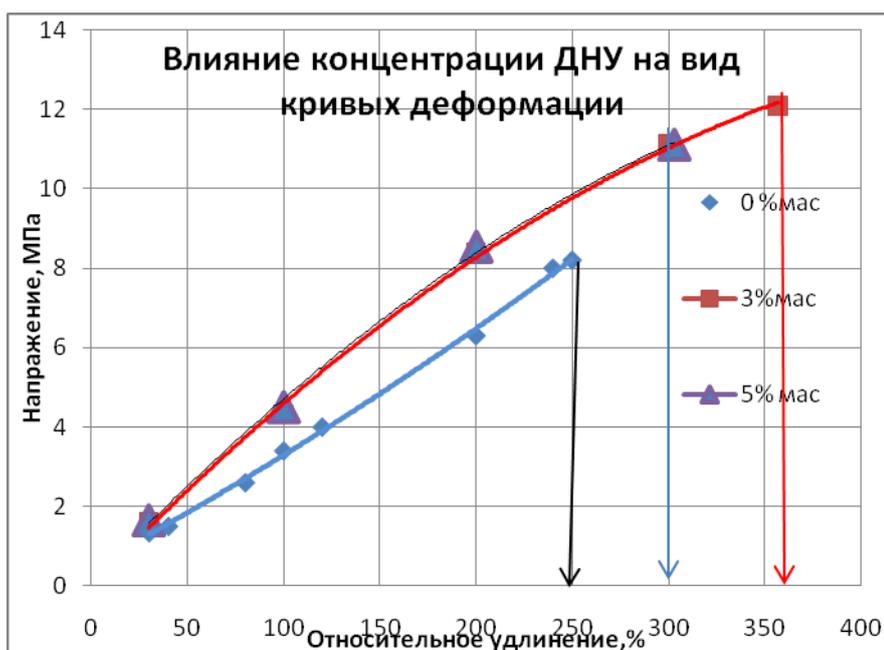
ФГУП НИИСК, Гапсальская ул., д.1. Санкт-Петербург, Россия.

Ужесточение современных требований к экологической и техногенной безопасности технологий обуславливают необходимость создания резин нового поколения. Наиболее перспективным путем получения материалов с комплексом эксплуатационных параметров, позволяющих рассматривать их как материалы нового поколения, в настоящее время считается создание полимерных материалов модифицированных добавками углеродных наноструктур. В качестве наиболее часто используемых наноуглеродов можно выделить фуллерены, нанотрубки, нановолокна, детонационный наноуглерод.

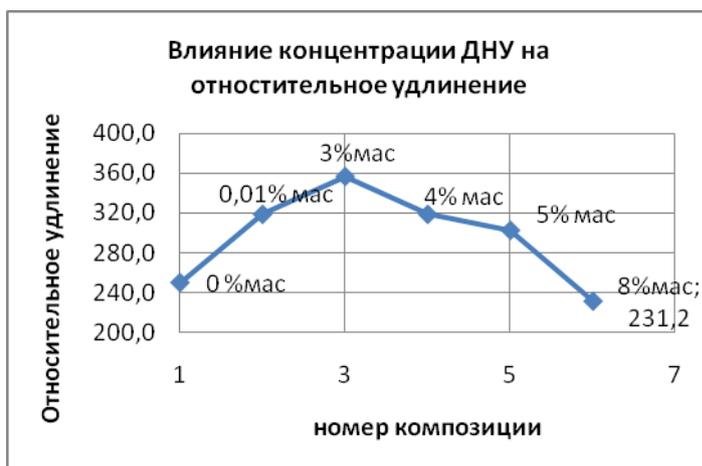
Отметим, что, в общем случае, резина представляет собой многокомпонентную систему. Выбор ингредиентов, оптимизация состава и режима формирования вулканизационной сетки требуют значительных временных и материальных затрат. В этой связи, наиболее целесообразна работа по выведению на новый уровень свойств материалов уже применяемых на практике, а не создание полностью оригинальных компаундов.

В работе в качестве базового материала была выбрана коммерческая эластомерная композиция, состоящая из комбинации трех каучуков: изопренового, бутадиенового и бутадиен-стирольного. В качестве наполнителя использованы две марки (активная и неактивная) техуглерода. Суммарное наполнение 50% мас.

Состав компаунда хорошо оптимизирован, а сама резина нашла практическое применение в кабельной промышленности. В качестве модификатора использовали детонационный наноуглерод. Детонационный наноуглерод (ДНУ) является продуктом, получаемым при подрыве смесевых взрывчатых веществ при отрицательном кислородном балансе и представляет собой композиционное вещество, состоящее из кристаллической и аморфной углеродных компонент. Кристаллическая компонента, составляющая 20 - 50 мас % детонационного наноуглерода, известна как детонационные наноалмазы.



Была разработана технология модификации резины малыми и сверхмалыми добавками (от тысячных до единиц массовых процентов) ДНУ. Некоторые результаты испытаний представлены на рисунке 1. Анализ данных рисунка 1 показывает, что введение 3%мас ДНУ обеспечивает значительный рост эластичности. При этом важно



отметить, что прочностные свойства модифицированной резины также значительно превышают свойства исходной. Увеличение концентрации до 5 %мас, хотя и не приводит к заметному снижению модулей деформации, однако приводит к уменьшению эластичности. Для

уточнения влияния концентрации ДНУ на эластичность композиции мы провели исследование в широком концентрационном (по ДНУ) интервале. Полученные данные приведены на рисунке 2. Как демонстрирует рисунок 2 зависимость эластичности от концентрации ДНУ проходит через максимум. Рост относительного удлинения наблюдается до концентрации 3 % мас. С дальнейшим увеличением концентрации ДНУ эластичность снижается. Сопоставление данных рисунков 1 и 2 позволяет предположить, что есть некоторый интервал концентраций при превышении, которого меняется механизм усиления. На интервале 0-3 % мас механизм условно можно обозначить как "наноиницируемый". Этот механизм обеспечивает рост прочностных параметров при одновременном росте эластичности. При концентрации (условно

свыше 3 мас%) - классический. При этом механизме с увеличением концентрации наполнителя рост прочностных свойств материала сопровождается снижением эластичности. Подобное изменение механизма усиления мы наблюдали и на других типах эластомеров (например, этиленпропиленовых, полиуретановых каучуках). Важно отметить, что «нано» механизм наблюдается, как правило, при сверхмалых концентрациях (менее 0.5% мас) ДНУ.

В работе предложена феноменологическая модель усиления эластомерных материалов при их модификации наноструктурированными материалами. Модель предполагает изменение супрамолекулярной организации полимерной матрицы в результате процессов самоорганизации инициируемых силовыми полями нанодисперсных частиц. Процессы самоорганизации в свою очередь коррелируют с характером поверхности частиц ДНУ.

Влияние каррагинана на реологические свойства гелей желатины

The Influence of Carrageenan on the Rheological Properties of Gelatin Gels

Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Веденеева Ю.В.

ФГОУВПО «Мурманский государственный технический университет», кафедра «Химии» 183010 Мурманск, Спортивная-13, E-mail: voronkonikolay@mail.ru

Системы общего состава «белок-полисахарид-вода» широко используются в пищевой промышленности как загустители, гелеобразователи, стабилизаторы и эмульгаторы. Пищевая продукция, изготовленная с применением таких композиций должна обладать определёнными технологическими характеристиками (сроки хранения, устойчивость при транспортировке, органолептические свойства и т.д.). Эти технологические характеристики во многом определяются реологическими свойствами дисперсных систем, формирующих структуру данной продукции. Применение модифицирующих добавок полисахаридов является эффективным путём направленного изменения реологических свойств белковых систем с целью разработки пищевых продуктов с заданными технологическими характеристиками.

Целью настоящей работы было исследование влияния добавок полисахарида водного происхождения каррагинана на реологические свойства гелей желатины с перспективой применения полученных результатов в пищевых технологиях.

Объектами исследования являлись растворы и гели желатины с добавками каррагинана (данные биополимеры широко применяют в пищевой технологии как гелеобразователи и загустители). Использовали: желатину с твёрдостью по Блуму 225 (ИЭТ рН 4,9) и каррагинан типа I (к-каррагинан с незначительным присутствием λ-каррагинана). Как известно, к-каррагинан образует твёрдые гели (подобно всем каррагинанам, содержащим 3,6-ангидрогалактозные единицы), тогда как большое количество сульфатных эфиров в молекулах λ-каррагинана препятствует образованию гелей.

Средневязкостную молекулярную массу \bar{M}_v желатины и каррагинана определяли с помощью капиллярных стеклянных вискозиметров ВПЖ и рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = K\bar{M}_v^\alpha$. Для желатины $\bar{M}_v = 89$ кДа, для каррагинана $\bar{M}_v = 683$ кДа. Эффективный радиус R частиц в растворах желатины с добавками каррагинана определяли методом дисперсии светорассеяния с

использованием спектрофотометра «ЮНИКО-1201». Установлено, что R возрастает от 530 нм в растворе желатины (ж) без добавок до 1210 нм в растворе с добавкой каррагинана (к) ($N = 1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г к}}{\text{г ж}}$). Это можно объяснить формированием в растворе полярных комплексов «белок-полисахарид», образованных благодаря электростатическим взаимодействиям. Также установлено, что добавки каррагинана в растворах незначительно увеличивают ИЭТ желатины (до pH 5,3).

Реологию гелей желатины с добавками полисахаридов исследовали методом ротационной вискозиметрии, деформирование проводили в режиме установившегося течения в широкой области скоростей сдвига $\dot{\gamma}$. Использовали реометры (вискозиметры) с контролируемой скоростью сдвига (CR-реометры) «Полимер РПЭ-1М.2» и Brookfield RVDV-II+Pro. Кривые течения исследованных гелей с достаточной точностью можно описать моделями Кэссона:

$$\tau^{1/2} = \tau_k^{1/2} + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2} \quad (1)$$

(где τ_k – предел текучести (Па), η_p – пластическая вязкость (Па·с))

и Балкли-Гершеля:

$$\tau = \tau_k + K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

(где K – коэффициент консистенции, n – индекс течения).

Проведённые исследования показали, что совместное применение двух гелеобразователей – белка (желатины) и полисахарида (каррагинана) обнаруживает синергетическое воздействие на реологическое поведение многокомпонентных гелей при их деформировании в режиме установившегося течения. Это объясняется взаимодействиями между макромолекулами белка и полисахарида в объёме геля. Данный синергетический эффект можно использовать для разработки рецептур комплексных структурообразователей «белок-полисахарид» с целью их применения в пищевой промышленности.

**Реология нанокомпозитов на основе полидиметилсилоксана
модифицированного наночастицами**

**Rheology of Nanocomposites on the Basis of Polydimethylsiloxane
Modified by Nanocarbons**

Гаврилов А.С., Возняковский А.П.

*ФГУП Научно-исследовательский институт синтетического каучука им.
С.В.Лебедева.*

198035 г. Санкт-Петербург, Гапсальская ул. ,1, E-mail: yniisk@bk.ru

В настоящее время получение полимерных нанокомпозитов с новым комплексом физико-механических и физико-химических свойств считается весьма перспективным направлением.

Для изучения влияния модифицирующих добавок нанодисперсных веществ на реологические параметры композиционных материалов мы исследовали полидиметилсилоксан (ПДМС) СКТН марки А, модифицированный высокодисперсными веществами. В качестве высокодисперсных модификаторов были выбраны хорошо изученные вещества, по дисперсности относящиеся к наноразмерному диапазону: 1) технический алмазосодержащий углерод (ТАУ) - РФЯЦ-ВНИИТФ, г.Снежинск; 2) наночастица детонационного синтеза (ДНА) - РФЯЦ-ВНИИТФ, г.Снежинск, «Электрохимприбор» - г.Лесное, СКТБ «Технолог» - г. Санкт-Петербург; 3) фуллереновая сажа (ФС); 4) высокодисперсная окись кремния А-300 (ОК) – Дегусса. В виде модификатора использовали также молекулярную форму углерода - фуллерены (Ф) C₆₀ - Milwaukee, Wisconsin, USA.

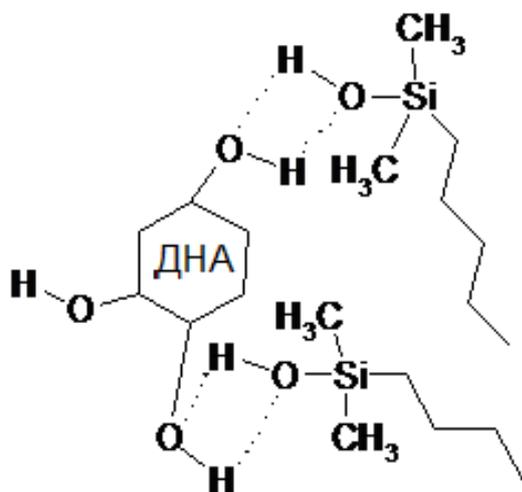
В матрицу полимера все наномодификаторы (кроме ДНА) вводились в виде порошка в интервале концентраций 0,1-1% масс. Фуллерены C₆₀ в ПДМС вводили также из раствора в толуоле. Для равномерного распределения наномодификатора в полимере применяли наложение поля ультразвука. Было установлено, что оптимальное время озвучивания полимерного композита составило от 40 до 120 мин в зависимости от природы и концентрации модификатора. Меньшее время озвучивания не позволяет равномерно распределить наномодификатор в полимере. Большее время озвучивания нецелесообразно, так как наномодификатор распределен наиболее равномерно.

Динамическую вязкость полимерных нанокомпозитов на основе полидиметилсилоксана определяли по стандартной методике при 25, 50, 80°C.

Модификация полисилоксана ТАУ, ФС, Ф и ОК существенно не изменяет динамическую вязкость ПДМС. Вязкость чистого полимера и всех композитов составляет при 25°C ~ 2000 мПа, 50°C ~ 1200 мПа, 80°C ~ 750 мПа. В композитах с введенными Ф и ОК весь модификатор выпал в виде осадка через 72 ч. ПДМС модифицированный ТАУ и ФС практически не менял своих свойств в течении 12 месяцев.

ДНА вводили в полимер в количестве 0,5% масс. Было установлено, что динамическая вязкость силоксанового нанокомпозита не зависит от происхождения ДНА. При температурах 25°C и 50°C вязкость композита возрасла ~ в 200 раз по отношению к чистому ПДМС. Наиболее интересен тот факт, что при повышении температуры с 50°C до 80°C вязкость нанокомпозита с ДНА практически не изменилась. Композиты с ДНА не меняли своих свойств в течении 12 мес.

Чтобы объяснить существенное увеличение динамической вязкости ПДМС модифицированного ДНА мы предположили следующую модель. Как известно концевыми группами в макромолекуле полидиметилсилоксана являются –ОН группы. Из литературных источников известно, что на поверхности ДНА присутствуют различные химические группы. Среди них указывают и –ОН группу, которая образуется в процессе выделения ДНА из ТАУ под действием окислительных сред. Нами было оценено количество –ОН групп в ДНА по реакции с металлорганическим веществом. Расчеты показали содержание –ОН групп от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/г ДНА. В ПДМС содержание –ОН групп составляет $10^{-5} - 10^{-8}$ моль/г, что на порядки ниже содержания –ОН групп в ДНА. Таким образом при введении в



ПДМС ДНА резко возрастает количество –ОН групп в системе, что приводит к возникновению большого количества водородных связей, благодаря чему и возрастает динамическая вязкость. Данную модель подтверждает тот факт, что при введении ДНА в полидиметилсилоксан с винильными ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) концевыми группами роста вязкости не наблюдалось. Данный композит оказался неустойчив во времени,

через 72 ч. ДНА выпал из ПДМС в виде осадка.

Вышесказанное позволяет предложить использование нанокомпозитов на основе ПДМС и ДНА в качестве смазок, работающих в большом интервале температур. Были проведены испытания, которые показали, что в интервале температур $-40\div+50^{\circ}\text{C}$ изменение динамической вязкости композита не превышает 30% от вязкости при нормальных условиях.

Расчётно-экспериментальный метод построения определяющих соотношений для резины

Experimental/Computational Method for Deriving the Constitutive Relations for Rubber

Гамлицкий Ю.А.

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

Для расчёта напряжённо-деформированного состояния (НДС) в резиновых изделиях (гипервязкоупругих материалах) часто пренебрегают вязкостью и используют определяющие соотношения в виде упругих потенциалов (Ривлина, или неогуковский; Муни-Ривлина; Хазановича-Бартенева; Исихары и др.; Бидермана; Харт-Смита; Черных; Блатца и др., и многие другие). Все указанные определяющие соотношения недостаточно точно описывают связь между напряжениями и деформациями для резин, наполненных активным наполнителем в произвольном сложном однородном НДС, что показано в работе [1]. Основная причина неточности в том, что наполненные резины имеют в области малых и средних деформаций ярко выраженную нелинейность, проявляющуюся в эффекте Пейна [2]. В работе [1] предложен расчётно-экспериментальный метод построения упругих потенциалов для наполненных резин, основывающийся на особенностях их деформирования в области малых и средних деформаций, т.е. в той области, где, как правило, «живёт» любое РТИ и, в том числе, пневматическая шина. Особенностью метода является то, что константы потенциалов определяются на основе экспериментов, проведённых в большом числе сложных НДС, характеризующихся разными соотношениями главных деформаций. Для проведения таких экспериментов создано приспособление, которое устанавливается на стандартные разрывные машины.

Следующим шагом является построение определяющих соотношений с учётом вязкоупругих эффектов. Эта задача существенно более сложная. В отличие от упругой задачи, в общем случае нагружения вязкоупругого тела главные направления по напряжениям и деформациям не совпадают. Для вязкоупругого тела определяющие соотношения приходится записывать в напряжениях, а не в потенциалах из-за наличия диссипации энергии в процессе релаксации [3].

Нами принят способ построения определяющих соотношений в главных напряжениях и деформациях. Релаксирующие нормальные и сдвиговые напряжения

записаны как скалярные функции от главных деформаций на каждом шаге процесса деформирования по произвольной траектории. Скорости деформирования задаются как скорости изменения главных деформаций и главных направлений. Такое построение определяющих соотношений позволяет наиболее удобно находить константы определяющих соотношений из эксперимента. Процесс релаксации описывается моделью линейного вязкоупругого тела, предложенной Френкелем и Образцовым [4] и позже Зенером [5]. Однако можно использовать и другие, нелинейные, законы релаксации.

Исходное состояние задается величинами главных деформаций (относительных удлинений) $\epsilon_1^{(0)}, \epsilon_2^{(0)}, \epsilon_3^{(0)}$. Далее задается малое изменение деформированного состояния материала, осуществляемое на каждом шаге со своей постоянной скоростью. Это изменение представляется приращениями главных деформаций $\Delta\epsilon_1, \Delta\epsilon_2, \Delta\epsilon_3$ и поворотами главных осей $\Delta\gamma_{12}, \Delta\gamma_{13}, \Delta\gamma_{23}$. Вязкоупругое поведение резины описывается семью константами, которые подбираются минимизацией функционала отклонений теории от эксперимента. Три из них относятся к решению упругой задачи и четыре описывают релаксационные процессы.

Ко времени написания тезисов упругая задача решена полностью, вязкоупругая находится в процессе решения. Результаты решения упругой задачи показали, что предложенная методология и виды упругих потенциалов наилучшим образом из известных в литературе описывают произвольное сложное однородное НДС наполненных резин.

Полученные определяющие соотношения предназначены для использования в пакетах программ по расчёту НДС РТИ и, в особенности, пневматических шин, с использованием метода конечных элементов.

1. Гамлицкий Ю.А., Мудрук В.И., Швачич М.В. Упругий потенциал наполненных резин. Каучук и резина, 2002, № 3, с. 29-39

2. Усиление эластомеров. Сб. статей под ред. Дж. Крауса. - М., Химия, 1968 - 484 с.

3. Адамов А.А., Матвеев В.П., Труфанов Н.А., Шардаков И.Н. Методы прикладной вязкоупругости. – ИМСС УрО РАН, 2003 г., 412 с.

4. Френкель Я.И., Образцов Ю.Н. ЖЭТФ, 1939, т. 9, с. 1081

5. Zener C. Elasticity and Anelasticity of Metals. Chicago, University Press, 1947

Жидкокристаллические растворы целлюлозы в ортофосфорной кислоте

Liquid Crystalline Solutions of Cellulose in Orthophosphoric Acid

Гончар А.Н., Гриншпан Д.Д., Н.Г. Цыганкова, С.Е. Макаревич, Т.А. Савицкая, Е.В.

Шеймо

Учреждение Белорусского государственного университета

«НИИ физико-химических проблем»

Минск, 220030, ул. Ленинградская, 14, E-mail: grinshpan@bsu.by

Известно, что ряд производных целлюлозы образует анизотропные растворы в широком спектре растворителей, однако для самой целлюлозы факт образования жидкокристаллических структур до сих пор не подтвержден. Есть только предположения, что структуры, обнаруженные в растворах целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде [1], суперфосфорных кислотах [2], диметилацетамиде в присутствии хлористого лития [3], а также в системе трифтороуксусная кислота/дихлорметан [4], являются жидкокристаллическими.

Нами было впервые зафиксировано необычное реологическое поведение концентрированных растворов целлюлозы в водной ортофосфорной кислоте.

Реологические исследования 7–9%-ых растворов целлюлозы, которые пригодны для использования в качестве прядильных при формировании гидратцеллюлозного волокна, проводили на ротационном реометре R/S Brookfield (США) с программным обеспечением Rheo2000. В качестве измерительной системы использовались коаксиальные цилиндры СС25, позволяющие определять вязкость образцов в диапазоне от 0,009 до 8800 Па·с при напряжениях сдвига от 11,4 до 1140 Па, что дало возможность записать практически полный реологический профиль исследуемых структурированных растворов.

Как правило, жидкокристаллические растворы полимеров имеют достаточно сложное реологическое поведение. Для развития процесса течения таких систем необходимо преодолеть предел текучести, который определяется прочностью жидкокристаллической матрицы. Ньютоновское течение при низких напряжениях сдвига для большинства анизотропных растворов не всегда оказывается возможным зафиксировать экспериментально, поскольку времена релаксации дисклинаций сетки в вязких концентрированных растворах оказываются больше времени воздействия. В

исследованных нами растворах целлюлозы в ортофосфорной кислоте начальный ньютоновский участок, характеризующий течение с неразрушенной структурой, удалось зафиксировать при температурах 303–323 К.

Наблюдаемое при нагревании от 303 до 323 К существенное уменьшение наибольшей ньютоновской вязкости, например, для 7,5%-го раствора: от 5000 до 200 Па·с свидетельствует о высокой степени структурирования растворов в данном растворителе. Снижение наибольшей ньютоновской вязкости имеет место и в процессе термостатирования, однако температурный фактор оказывает большее влияние на снижение вязкости, чем временной.

Из полученных реограмм следует, что напряжение сдвига, при котором происходит переход к неньютоновскому течению, с ростом температуры закономерно уменьшается и лежит в диапазоне 150–100 Па.

При дальнейшем увеличении напряжения сдвига вначале происходит резкое снижение вязкости растворов во всем исследованном температурном интервале, но в области напряжений сдвига 150–500 Па на всех реограммах проявляется квазиньютоновский участок, протяженность которого уменьшается с ростом температуры. Эта особенность течения концентрированных растворов целлюлозы в H_3PO_4 отличает их от течения классических псевдопластических жидкостей и указывает на появление в системе анизотропии. Наличие практически прямолинейного участка на структурной ветви зависимости вязкости от напряжения сдвига можно объяснить возникновением при течении лабильного промежуточного упорядоченного состояния раствора при переходе от мультидоменной к монодоменной структуре. Это состояние можно рассматривать как жидкокристаллическое. При достижении характерных для каждой температуры критических значений напряжения сдвига образовавшаяся анизотропная фаза разрушается, и вязкость падает. Уменьшение протяженности участка квазиньютоновского течения с ростом температуры подтверждает данное предположение, так как интенсификация теплового движения должна препятствовать образованию упорядоченных структур в процессе течения раствора целлюлозы.

При температурах 313, 318 и 323 К для исследуемых растворов был зафиксирован и третий ньютоновский участок. Значения наименьшей ньютоновской вязкости η_∞ в температурном диапазоне 313–323 К составили 19–2 Па·с соответственно, что превышает вязкость растворителя на два порядка.

Таким образом, результаты реологического исследования концентрированных растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте указывают на наличие признаков ЖК-упорядочения в процессе сдвигового деформирования. Эти растворы оказались пригодными для формирования гидратцеллюлозных волокон с хорошими физико-

механическими характеристиками (прочность 15–25 сН/текс, удлинение 20–10%, модуль упругости 600–700 сН/текс).

Литература

1. Laszkiewicz, A. (2000) *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A.* **353**, 127-131.
2. Boerstoel, H. *et al* (2001) *Polymer* **42 (17)**, 7371-7379.
3. Conio, G. *et al* (1984) *J. Polym. Sci., Polym. Lett. ed.* **22**, 273-277.
4. Patel, D.L.; Gilbert, R.D. (1981) *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **19**, 1231-1236.

Изучение реокинетики отверждения реакционноспособных олигомеров различными методами в области стеклования

Горбунова И. Ю., Волков А.С., Коротеев В.А., Кербер М. Л.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Многие свойства изделий из сетчатых полимеров определяются структурой, образующейся при отверждении полимерной сетки. В качестве характеристики сетки обычно используют оценку усредненной плотности химических сшивок. Вместе с тем известно, что эта величина зависит от метода ее измерения. Разные методы могут давать заметно различающиеся результаты. Особенно трудны такие измерения в области гелеобразования, на заключительных стадиях реакции и в области затвердевания (застекловывания) реагирующей системы. Изотермическое затвердевание отверждаемых систем происходит всегда, если температура отверждения не превышает температуру стеклования сетки, достигшей полного, теоретически возможного отверждения. Однократный акт образования химической связи дает один и тот же тепловой эффект на любой стадии реакции, однако может по-разному сказываться на изменениях динамического модуля упругости в начале реакции, когда сетки еще практически нет, и на заключительных стадиях, когда молекулярная масса полимера изменяется при образовании новой сшивки очень сильно.

В настоящей работе на примере ряда эпоксиаминных композиций исследовали особенности процесса отверждения реакционноспособных олигомеров в диапазоне температур выше и ниже температуры стеклования полностью отвержденных олигомеров. Получены зависимости вязкости от степени превращения композиций «холодного» и горячего отверждения. При низких температурах отверждения положение точки гелеобразования меняется при повышении температуры, что свидетельствует о влиянии узлов физической сетки.

Временные зависимости степени превращения оценивали различными методами. Если сравнивать изменения степени превращения, определяемые методами ДСК и ДМА, то оказывается, что метод ДСК становится недостаточно чувствительным вскоре после момента гелеобразования: тогда, когда степень превращения, оцениваемая по ДСК, практически перестает изменяться, модуль упругости продолжает расти и при этом температура стеклования в процессе отверждения также изменяется весьма значительно. Если система стеклуется в процессе отверждения, то степень превращения невозможно найти методом ДМА. В работе значения степени превращения на последних стадиях процесса отверждения определяются различными методами.

**Исследование дилатансии дисперсных систем с целью
использования ее при создании композиционных материалов**
**Research Dilatation Disperse System With the Aim in View it at
Creation Composite Materials**

Денисов Е.И., Крашенинников А.И.

*Московский Государственный Университет Приборостроения и Информатики
Москва, Стрмынка 20*

Рассмотрены два типа дилатансии. Дилатансия Рейнольдса, когда при сдвиге в системе происходят необратимые структурные изменения. В этом случае в качестве дисперсионной среды были взяты химически отверждаемые олигомеры, а наполнителями были порошки металлов, керамики, кварцевый песок. Проводились компьютерные и реологические исследования.

Во втором случае рассматривались системы, обладающие обратной дилатансией. Исследовались пластизоли и порошки наноразмерных частиц глин в полимерных водных растворах. Проведены реологические и гидродинамические исследования этих систем.

Показано, что деформирование дилатантных дисперсных систем I-го типа вызывают не только повышение их вязкости и прочности, но и создает структуры, способствующие развитию специфических контактных взаимодействий между частицами наполнителя. Последнее делает возможным получать эластичные токопроводящие композиты с высоким уровнем эксплуатационных характеристик. В случае использования в качестве наполнителя пьезоэлектрической керамики получались композиты с необычайно высокой пьезочувствительностью. Композиты с дилатантным эффектом позволяют создавать ударопрочные конструкции.

С помощью обратимой дилатансии (II - тип) возможно создавать жидкости, обладающие абразивностью. Суспензия наноразмерных частиц монтмориллонита в малоконцентрированном водном растворе полимера (полиокс, КМЦ и др.) проявляет уникальные физико-химические свойства. При обработке металлической поверхности струей такой жидкости происходит целый комплекс одновременно протекающих технологических операций: моющее действие, абразивная очистка поверхности (а возможна и резка), ингибирующее в отношении развития коррозионного разрушения действие, образование прочно закрепленной пленки и др. Эти жидкие материалы нашли применение в промышленности; технологии и материалы запатентованы.

**Улучшение перерабатываемости и качества резиновых смесей
посредством технологических добавок**

**Improvement Processability and Quality of Rubber Mixtures by
Means of
Technological Promoters**

Дзюра Е.А

Научно-инновационная компания «ЭЛКО», Украина, г. Днепрпетровск

Наряду с традиционно применяемыми ингредиентами резиновых смесей - каучуками, наполнителями, пластификаторами, вулканизирующими агентами, антиоксидантами - большое значение приобрели материалы, которые при добавлении в резиновую смесь в небольших количествах улучшают ее характеристики перерабатываемости на всех переделах, не оказывая отрицательного влияния на уровень физико-механических характеристик вулканизированного резинового изделия, так называемые технологические добавки или технологические промотеры. Такие важные параметры, как улучшение диспергирования наполнителя, снижение энергозатрат при смешении, улучшение шприцуемости, каландруемости, облегчение извлечения резинового изделия из прессформы - прямо связаны с реологическими свойствами резиновой смеси и зависят от типа применяемых технологических добавок.

В данной работе исследована комплексная технологическая добавка марки ТДЕ-5 (производитель Научно-инновационная компания «ЭЛКО», Украина), которая выполняет функцию диспергатора и мягчителя, т.е. внутренней и наружной смазки и состоит из цинковых мыл жирных кислот, эфиров жирных кислот и парафинсодержащих продуктов.

На примере протекторной резиновой смеси на основе каучука СКМС-3ОАРК, наполненная 65 масс. ч. технического углерода марки П-245 показано, что добавление 2,0 масс. ч. ТДЕ-5 позволяет снизить стадийность изготовления смеси с 3-х до 2-х стадий при обеспечении необходимой для последующей переработки вязкости по Муни при 100 °С. При этом обеспечивается более высокая сходимость величин реометрических характеристик резиновых смесей, определяемых на виброреометре, вплоть до получения вулканизата.

Эти же резиновые смеси показали существенно лучшие характеристики шприцуемости протекторных заготовок, обеспечивая бездефектную боковую кромку толщиной 0,8-1мм.

Применение 2 масс. ч. ТДЕ-5 в брекерных резиновых смесях на основе наполненных изопреновых каучуков, позволили существенно повысить прочностные характеристики вулканизованной резины вследствие улучшения диспергирования технического углерода.

Представленные данные демонстрируют высокую эффективность применения технологических добавок в резиновых смесях.

Универсальная модель вязко-пластической жидкости

Universal Model for Viscoplastic Fluids

Домостроева Н.Г., Трунов Н.Н.

ВНИИ метрологии им. Д.И.Менделеева

190005, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр. 19.

e-mail: N.G.Domostroeva@vniim.ru, trunov@vniim.ru

Нелинейно-вязкопластические жидкости весьма многочисленны и важны в применениях. Они могут обладать сложным и различным в характерных чертах поведением. Например, как выяснилось [1], возможно наличие двух пределов текучести (рис.1.).

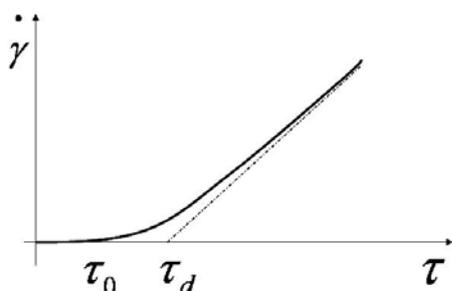


Рис.1. Зависимость скорости деформации $\dot{\gamma}$ от статического τ_0 и динамического τ_d пределов текучести.

Обычная бингамовская жидкость соответствует частному случаю $\tau_0 = \tau_d$. Для практических приложений полезно иметь простую и в то же время универсальную математическую модель вязкопластической жидкости, пригодную как в случае двух пределов текучести, так и для обычной бингамовской жидкости, включая как предел ньютоновскую жидкость с $\tau_0 = 0$. В последнем варианте скорость деформации $\dot{\gamma}$ должна быть нечетна по напряжению. Важным условием является возможность аналитических расчетов. Всем этим требованиям удовлетворяет следующая функция: при $\tau \geq \tau_0$

$$\dot{\gamma}(\tau) = \frac{1}{\mu} \left[\tau - \tau_0 - (\tau_d - \tau_0) \operatorname{th} \frac{(1 - \alpha)(\tau - \tau_0)}{\tau_d - \tau_0} \right] \quad (1)$$

При больших $\tau \geq (2 \div 3)\tau_d$ мы получаем $\gamma = (\tau - \tau_d)/\mu$. В то же время при малых $\tau - \tau_0$ имеем $\dot{\gamma}(\tau) = (\tau - \tau_0)\alpha/\mu$, что при $\alpha \ll 1$ соответствует значительной вязкости $\mu_0 = \mu/\alpha \gg \mu$.

Как следует из подробного расчета [2] для щелевого канала с полной четырехпараметрической функцией (1), расход потока Q в основном определяется, наряду с вязкостью μ , именно динамическим пределом τ_d . Таким образом, в отличие от мнения [1], τ_d поддается непосредственному измерению. Что же касается τ_0 и α , то от них зависит лишь последний, кубический член уравнения Воларовича-Гуткина для потока; ввиду его малости для не слишком узких щелей им обычно пренебрегают (ср. с (2)).

Вышесказанное позволяет предложить упрощенную двухпараметрическую аналитическую зависимость для бингамовской жидкости. Именно, в (1) следует положить $\tau_0 = 0$ и $\alpha = 0$, т.е. $\mu_0 = \infty$. Тогда (1) с (τ_d, μ) единообразно описывает как центральное ядро, так и основной поток. Такая аппроксимация не только описывает с малой погрешностью область центрального ядра, но и выходит на правильную асимптотику при больших τ , т.е. удалении от центра потока. Поэтому она более адекватна, нежели степенные законы с малыми показателями, используемые для той же цели [1].

Расчет расхода потока вязкопластичной жидкости в трубе диаметром R с градиентом давления g дает в этих условиях

$$Q = \frac{\pi R^4 g}{8\mu} \left[1 - \frac{4}{3}q + \frac{\pi^2}{6}q^4 + 4q^2\delta(q)\exp(-2/q) \right], \quad (2)$$

где положено $q = 2\tau_d/(Rg)$,

$$\delta = -(1 + q + q^2) + O(\exp(-2/q)) \quad (3)$$

Как обычно, символ $O(x)$ означает величину порядка x . Член, пропорциональный q^4 , в реальных условиях мал и часто опускается (в известное выражение Букингема-Рейнера [1] для стандартной бингамовской модели он входит с коэффициентом $1/3$ вместо $\pi^2/6$; это связано с более реальным плавным профилем скорости в нашем

подходе). Тогда последнее слагаемое, включающее δ , экспоненциально мало как $\exp(-2/q)$ и тем более пренебрежимо.

Таким образом, предложенное выше двухпараметрическое приближение для скорости деформации $\dot{\gamma}$ вполне эффективно для бингамовской жидкости, при этом в (1) надо положить формально $\tau_0 = 0$, после чего отождествить τ_d с заданным значением τ_0 .

1. В.В.Тетельмин, В.А.Язев. Реология нефти. Изд. группа «Граница», М. 2009.
2. N.G.Domostroeva, N.N.Trunov. arXiv: 1002.0912v1[physics.flu-dyn].

**Влияние структуры органических пероксидов на кинетику
сшивания ПЭВП**

**Influence the Structure of Organic Peroxides on the Kinetics of Cross-
linking HDPE**

*Евсеева К.А. *, Иванов А.Н. *, Пятин И.Н. **, Калугина Е.В. *Кацевман М.Л. **

**ЗАО «НПП «Полипластик» 119530, Москва, ул. Генерала Дорохова, 14а*

***ЗАО «АНД Газтрубпласт» 119530, Москва, ул. Генерала Дорохова, 14*

Одним из способов повышения термостойкости полимерных материалов является формирование поперечно-сшитых структур. Известны три основных способа сшивки полиэтиленов: радиационная, силанольная и пероксидная. Каждый из вышеуказанных способов имеет определенные преимущества и недостатки: метод радиационного сшивания предполагает большие энергозатраты и специфическое дорогостоящее оборудование; силанольно-сшитый ПЭ первоначально получается с относительно невысокой степенью сшивки из-за неполной степени превращения добавок – т.н. полупродукт, сшивка которого под действием влаги может продолжаться длительное время до полного израсходования реакционноспособного компонента; традиционный способ пероксидного сшивания (метод Энгеля) является очень медленным процессом. Известен и принципиально новый подход к пероксидному сшиванию ПЭ, когда сначала происходит перемешивание компонентов рецептуры в расплаве (одно- или двухшнековая экструзия) для формирования изделия с содержанием гель-фракции не более 20 мас.%, а затем готовое изделие проходит через ИК-излучатель, после которого степень сшивки ПЭ по содержанию гель-фракции составляет 80-90 мас.%. Новый метод позволяет существенно повысить производительность процесса до 60-80 кг/час по ПЭ, по сравнению с методом Энгеля (15-30 кг/час).

Методом виброреометрии (AR2000 TA-Instruments) исследовали реакционную способность органических пероксидов: ди(трет.бутил)пероксида (ДТБП), ди(кумил)пероксида (ДКП), трет.бутил-(перокси)бензоата (ТБПБ), трет.бутил(кумил)пероксида(ТБКП), 2,5-диметил-2,5-ди(трет.бутилперокси)гексин-3 (ДТБПГ) и 3,3,5,7,7-пентаметил-1,2,3-тригексан (ПТГ). Содержание гель-фракции в образцах оценивали методом экстракции (Автоматический экстрактор ASE100, Dionex). Получены концентрационные зависимости величины момента и содержания гель-фракции. Рассчитаны кинетические параметры процесса (скорость сшивания в

интервале температур 160-200°C). Скорость сшивания зависит от температуры эксперимента. Термостабильность пероксида в данном температурно-временном диапазоне, характеризующаяся периодом полураспада, существенно влияет на процесс. Показано, что среди исследованных добавок наиболее перспективными являются ПГ и ПО.

Деформация и жесткость композиций ткань – акриловый сополимер

Deformation and Strength Composition of Fabric – Acrylic Copolymer

Емельянов Д.Н., Молодова А.А., Волкова Н.В., Калугина О.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского.

603950, Нижний Новгород пр. Гагарина 23, Российская Федерация

Целью данной работы было получение новых акриловых (со)полимеров для консервации тканей и изучение деформационных свойств акриловых сополимеров, армированных целлюлозной тканью.

Объектами исследования служили (мет)акриловые сополимеры: бутилметакрилата (БМА) с винилацетатом (ВА), бутилакрилатом (БА) и метакриловой кислотой (МАК), а также гомополимер полибутилметакрилат (ПБМА). Содержание (мет)акриловых (со)мономеров в реакционной смеси с БМА составляло 10 моль. %, кроме МАК, содержание которого было 5 моль.%. В качестве моделей объектов из ткани использовали бязь Ивановского производства со средним размером пор 639 нм и кажущейся пористостью по этиловому спирту 59%. Жесткость ткани и её композиций с сополимером (СПЛ) определяли по ГОСТ (29104.21-91) консольно-контактным методом.

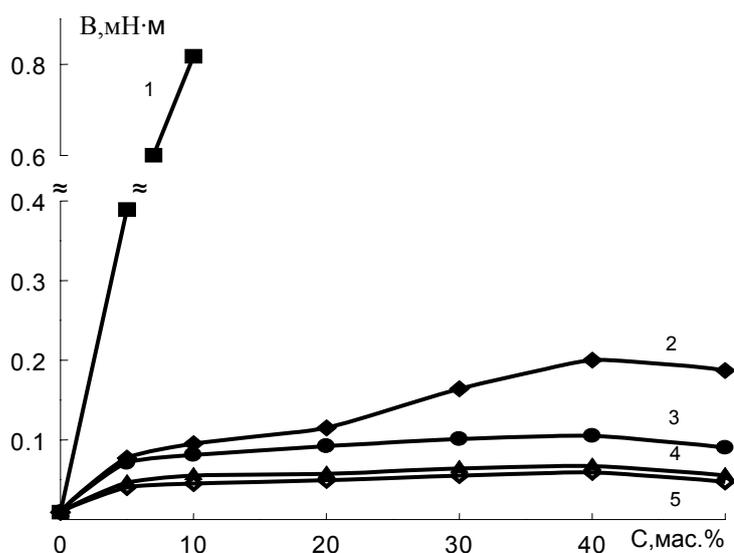


Рис. Зависимость жесткости ткани, пропитанной растворами (со)полимеров от их концентрации. Состав СПЛ, моль. %: 1- 95 БМА – 5 МАК; 2- 90 БМА – 10 ВА; 3- 100БМА; 4- 85 БМА-10ВА-5БА; 5- 90 БМА- 10БА.

Жесткость композиции ткань – сополимер, как видно из рисунка, зависит от состава сополимера. Введение в макроцепь сополимера наряду со звеньями БМА звеньев БА способствует по сравнению с ПБМА снижению жесткости композиции. Звенья ВА и МАК придают композиции повышенную жесткость.

Установлено, что резкий рост жесткости тканевых композиций наблюдается при пропитке низко-концентрированными растворами СПЛ ($C \leq 10$ мас.%). Дальнейшее повышение концентрации пропитывающего раствора для эластичного полимера практически не изменяет жесткость композиций. При низких концентрациях пропитывающего раствора, макро клубки проникают в поры волокон нитей ткани и придают им жесткость. В умеренно концентрированных растворах образуются ассоциаты, о чем свидетельствует резкое повышение вязкости пропитывающих растворов. Поэтому ассоциаты сосредотачиваются в основном на поверхности нитей, проникая лишь в более крупные промежутки (поры) между ними. Когда ассоциатов в растворе становится больше, то они заполняют не только пространство между нитями, но и ячейки ткани, образованные переплетением долевых и поперечных нитей. В результате этого образуется сплошная пленка СПЛ на поверхности ткани. Жесткость такой пленки, как видно на рисунке, остается в изучаемом концентрационном диапазоне (концентрация раствора 30-50%) постоянной. Это постоянство можно объяснить также одинаковым содержанием полимера в композиции.

Установлено, что на жесткость ткани, обработанной СПЛ, в первую очередь будет оказывать влияние эластичность полимера.

Деформационные свойства полимеров тесно связаны с их молекулярным строением. Наибольшей деформируемостью обладают сополимеры содержащие в составе звенья бутилакрилата, а наименьшей деформируемостью обладает сополимер состава 95БМА-5МАК и это вероятно обусловлено возникновением водородных связей между макромолекулами бутилметакрилата и метакриловой кислотой.

Установлено, чем выше модуль эластичности, тем меньше деформируемость полимера, а это значит тем выше жесткость полимера и, следовательно, композиции ткань-сополимер.

Таким образом, исследования показали, что жесткость ткани, обработанной сополимерами на основе БМА, снижается с:

- введением в состав макромолекул акрилатных звеньев;
- понижением молекулярной массы сополимера;
- уменьшением содержания полимера в композиции;
- увеличением деформируемости полимера.

**Свойства композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука,
содержащих ультрадисперсные алмазы**
**Properties of Composites based on Butadiene-Nitrile Rubber Containing
Nanodiamonds**

*Емельянов С.В. *, Орехова Е.А. **, Макаров И.С. **, Васильев Г.Б. ***

**Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86*

***Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 29*

Исследованы реологические свойства наполненных систем на основе бутадиен-нитрильного каучука (**БНК**), а также физико-механические свойства их вулканизатов. В композиции вводили 20 масс.ч. наполнителей, различающихся по природе: росил, шунгит, технического углерод совместно с добавками ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза (**УДА**) в количестве 1–3 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК.

Введение в БНК наполнителей приводит к изменению реологического поведения с псевдопластического на вязкопластическое и увеличению вязкости. Масштаб этих эффектов зависит от размеров частиц и их адсорбционной активности. При добавлении УДА с получением композиций, содержащих два вида наполнителей, их вязкость изменяется по-разному: либо возрастает, либо снижается, либо не изменяется вовсе. По-видимому, это связано как со стерическими проблемами в ходе образования системы контактов между частицами, так и с энергетикой этого процесса. Формирование частицами УДА структурного каркаса приводит к ослаблению сетки, образованной силикатными частицами, и снижению вязкости. Если же частицы имеют одинаковую (углеродную) природу, то формирование двух гибридных структур усиливает композицию и приводит к росту вязкости.

Результаты механических испытаний коррелируют с результатами реологических исследований. Эффект усиления от введения УДА тем заметнее, чем больше сродство УДА к основному наполнителю. Для композиций с кремнекислотным наполнителем введение УДА сопровождается снижением модуля и прочности. В то же время малые добавки УДА повышают жесткость композитов.

**Изменения характеристических параметров агрегации
эритроцитов, гистерезиса и их деформации в гематологической
клинике**

**Changes of Characteristic Parameters of Erythrocytes Aggregation, a
Hysteresis and Their Deformation in Hematological Clinic**

Ершова Л.И.

Гематологический научный центр РАМН

Москва, Новый Зыковский пр-д, 4

Проведено 228 исследований крови, в.т.ч.- доноров (12), больных (216) гематологическими заболеваниями по параметрам: предел текучести мембраны, коэффициент внутренней вязкости эритроцита, $\text{tg } \alpha$ 1 -для выявления изменений на микроциркуляторном уровне, ID max - максимальная деформация эритроцитов ID(14 - 3000 с-1), коэфф. деформации эритроцитов на разных участках сосудистого русла, АМР -полная амплитуда агрегации, T1, T2-характерные времена спонтанной агрегации, T1,T2- характерные времена спонтанной агрегации эритроцитов, Kt-скорость образования линейных агрегатов, Ia (%) -индекс прочности крупных агрегатов, β - коэффициент гидродинамической прочности агрегатов, S1,S2- площади петли гистерезиса для характеристик обратимости агрегации эритроцитов

Пилотными исследованиями установлено:

-В динамике хранения эритроцитов (7,14,30сут) прогрессирующие изменения (увеличение предела текучести мембраны, снижение коэффициентов внутренней вязкости эритроцита, предельной деформации эритроцитов, снижение агрегации эритроцитов, повышение дезагрегационного потенциала).

-При гемолитических анемиях-снижение текучести мембраны эритроцитов, их деформации при γ 200-250 с-1, увеличение петли гистерезиса (нарушение процессов дезагрегации эритроцитов).

-При анемии, антифосфолипидном синдроме: активация образования линейных агрегатов.

-При стенокардии, атеросклеротических процессах: гипервискозный, гиперагрегационный синдромы, в динамике купирующиеся гемодилюцией, инфузией дезагрегантов.

-При миеломной болезни) выраженный гипервискозный синдром, повышение агрегации эритроцитов, снижение их дезагрегации, мембраногенный компонент микрореологических нарушений при МБ, ХПН, тромбозе АВФ.

-При истинной полицитемии: гипервискозный гиперагрегационный синдромы, обусловленные преимущественно эритроцитарно-клеточным компонентом (снижение предела текучести мембраны эритроцита, их деформации на низких скоростях сдвига (микрокроциркуляторное звено).

-При болезни Гоше (ХТЛ) нарушение микрореологических свойств крови (агрегации . дезагрегации, деформируемости эритроцитов); при назначении специфической терапии улучшение деформационных свойств эритроцитов (снижение предела текучести мембраны, деформации эритроцитов на низких скоростях сдвига (50-130 с-1).

Таким образом, раннее выявление нарушений реологических свойств крови на молекулярно-клеточном уровне лазерным прибором фирмы «РеоМедЛаб» позволит проводить в гематологической клинике дифференциальную. диагностику тромбоэмболии гемокоагуляционного и реологического происхождения.

Магнитореологические жидкости для устройств включения-выключения электрической цепи

Журавский Н.А.¹, Коробко Е.В.¹, Городкин Г.Р.¹, Кузьмин В.А.¹, Сидорук В.И.²

¹ *Институт тепло и массообмена НАН Беларуси*

² *Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь*

Переключатель на основе магнитореологической электропроводящей ячейки позволяет исключить эффект возникновения электрической искры (пиковый бросок напряжения), возникающий в традиционных включающих устройствах при подключении или отключении нагрузки, что особенно важно для предотвращения возникновения пожарной и взрывоопасной ситуации. Это явление ведет к разрушению контактных электродов, образованию на них нагара, значительному ухудшению работы, а также выходу электронного оборудования из строя. В нашем случае электрический ток проходит через огромное количество электропроводящих цепочек магнитореологической суспензии, возникающих под действием магнитного поля. Время образования этих цепочек значительно, контактное сопротивление магнитореологической ячейки в момент ее включения и выключения изменяется плавно от ∞ к значениям, близким к нулевым, что исключает возникновение дуги при пиковых бросках напряжения.

Одним из основных преимуществ переключателя на основе магнитореологической электропроводящей ячейки перед традиционной конструкцией - является отсутствие большого количества различных движущихся деталей, пружинок и т.д., что позволит создать устройства с большой степенью вибростойкости, обеспечив их надежность для применения в специальной технике, испытывающей сильные перегрузки, ударные нагрузки, резкие перепады давления и т.д.

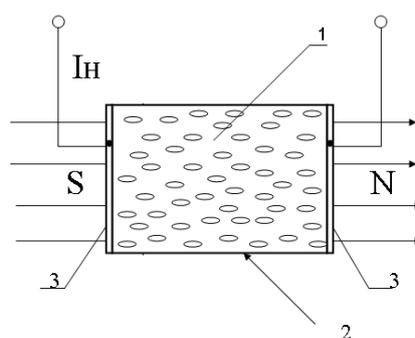


Рисунок 1. Магнитореологическая электропроводящая ячейка.

На рис.1 показана схема электропроводящей ячейки с магнитоэологической жидкостью (МЭЖ) 1 в герметичном диэлектрическом контейнере 2, по краям которого расположены электропроводящие пластины 3. Эти пластины непосредственно контактируют с МЭЖ и соединяются с электрической цепью. В отсутствие магнитного поля магнитные частицы изолированы друг от друга и между ними находится неэлектропроводная жидкая среда. В этом состоянии электрический ток не проходит через ячейку. При воздействии магнитного поля магнитные частицы выстраиваются в плотные цепочки и становятся проводником электрического тока.

Проведен сравнительный эксперимент по изучению переходных процессов в электрической цепи, возникающих при отключении активной нагрузки с помощью контактного реле и магнитоэологического выключателя. Схема электрической цепи представлена на рис.2. Напряжение питания составляло 20 вольт, ток в цепи -1 ампер. Изменение напряжения на нагрузке регистрировалось на запоминающем осциллографе С8-13. Результаты измерений представлены на рис.3

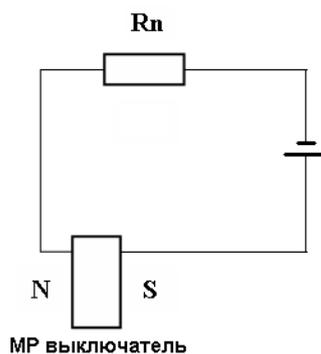


Рисунок 2. Схема электрической цепи.



Рисунок 3. Сравнительные характеристики напряжения в цепи при отключении нагрузки.

На графике видно, что при использовании контактного реле возникает бросок напряжения обратной полярности, превосходящий начальное напряжения почти в пять раз. При использовании магнитореологического выключателя такого явления нет. Напряжение плавно падает до нуля.

Таким образом, экспериментально доказана эффективность использования управляемой магнитореологической жидкости в элементе электрической цепи для предотвращения опасных ситуаций, связанных с броском электрического тока, возможным критическим отключением высокочувствительной аппаратуры или развитием пожароопасной ситуации.

Влияние концентрации битума, модифицированного полимером, на реологические характеристики асфальтовых систем

Золотарев В.А.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Украина

Харьков 61002, ул. Петровского, 25

Одним из эффективных путей обеспечения надежности работы дорожных одежд в условиях роста интенсивности движения и увеличения нагрузок от транспортных средств является использование асфальтополимербетонов на основе битумов, модифицированных сополимерами типа стирол-бутадиен-стирол (SBS).

В отношении технологических свойств введение полимера в битум приводит к увеличению эквивалентной температуры, соответствующей 0,5 МПа, при которой возможно качественное распределение битумов, модифицированных полимером (БМП) по поверхности каменных материалов по сравнению с исходными битумами. Это превышение достигает 20 °С. При эквивалентных температурах БМП являются ньютоновскими жидкостями. Понижение температуры сопровождается нарастанием аномалии вязкого течения. Вторым следствием модификации является нестабильность состава БМП при хранении. Она выражается в расслоении БМП с образованием в верхней зоне раствора полимера в маслах, обладающего низкой когезионной прочностью и высокой эластичностью, а в нижней зоне - асфальтосмолистого концентрата с малым содержанием масел.

В отношении технических свойств увеличение содержания SBS в БМП приводит к повышению его когезии, понижению температуры хрупкости и приобретению им эластичности. Принципиальное изменение свойств БМП соответствует такой концентрации SBS, при которой формируется непрерывная полимерная сетка. Это сопровождается ростом когезии БМП в 3-4 раза, снижением температуры хрупкости на 15-20 °С и практически полной эластичностью.

Рост содержания полимера в БМП сопровождается изменением его температурной чувствительности комплексного модуля сдвига (G^*). Это объясняется тем, что в области эластичности от минус 20 °С до 60 °С модуль сдвига полимера практически не зависит от температуры, оставаясь на уровне близком к 20 МПа. Комплексный модуль сдвига чистого битума при этом изменяется более, чем в 100 раз. Ниже некоторой температуры, от минус 5 °С до минус 13 °С (в зависимости от

марки битума) G^* битума становится гораздо большим, чем G^* полимера. Совмещение битума с полимером приводит к понижению G^* БМП тем большому, чем больше в нем полимера. В отношении SBS механизм снижения температурной чувствительности может быть обусловлен релаксационной способностью полидиеновых блоков в широком интервале температур: от 56 °С, когда SBS размягчается до минус 93 °С, когда он переходит в застеклованное состояние. При высоких температурах полимер выполняет роль относительно более твердого, чем битум, наполнителя, а при низких он выступает в роли эластичной фазы, способствуя релаксации напряжений. Отсюда, при температуре около 60 °С битум с 10 % полимера имеет G^* почти в 8 раз больший, чем чистый битум. При температуре минус 20 °С модуль упругости БМП становится в 4,5 раза меньше, чем модуль чистого битума. Ощутимое расхождение между значениями G^* битума и полимера отвечает 5 % полимера в битуме, что соответствует началу образованию в системе полимерной сетки. Вследствие этого условная температура стеклования чистого битума и БМП остается одинаковой до 3 % полимера; при 4 % она становится ниже на 2 °С, при 6 % - на 7 °С, при 10 °С – на 19 ° ниже, чем чистого битума.

Такие особенности БМП позволяют целенаправленно изменять свойства асфальтовых систем, в частности, дорожных полимербетонов. В качестве показателей реологических характеристик асфальтополимербетонов использованы: критические деформации ($\epsilon_{кр}$) и напряжения ($\sigma_{кр}$), отвечающие области линейного деформирования, условные температуры стеклования, отвечающие выходу комплексных модулей упругости (E^*) на плато, температурно-вязкостные зависимости E^* .

При фиксированной частоте синусоидального деформирования (0,5 Гц) и температуре 20 °С наличие в битуме 5 % и 10 % SBS увеличивает $\epsilon_{кр}$, по сравнению с чистым битумом, соответственно в 1,76 и 2,28 раза, а $\sigma_{кр}$ – соответственно в 3,3 и 3,6 раза. Степень прироста этих показателей снижается после превышения 5 % содержания полимера в битуме. Наблюдается также снижение значений E^* . Эти тенденции могут быть связаны с ухудшением адгезионного взаимодействия БМП с подложкой минеральных наполнителей и дефектами самого высококонцентрированного БМП. При этом, тем не менее, обращение фаз в БМП позволяет снизить температуру стеклования асфальтополимербетона по сравнению с асфальтобетоном на чистом битуме при 5 % и 10 % SBS соответственно на 2 и 13 °С. Температурные зависимости G^* битума и E^* асфальтополимербетона с разным

содержанием SBS практически идентичны, а зависимости температур хрупкости БМП и стеклования асфальтополимербетона подобны в диапазоне содержания полимера от 0 до 10 %.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности за счет умеренного содержания полимера (около 5 %) повысить надежность работы всей дорожной конструкции, а также трещиностойкость верхнего слоя покрытия зимой и устойчивость против развития на нем пластических деформаций летом.

Методы расчёта уплотнения вязкоупругих почв в результате динамических нагрузок и при ползучести
Calculation Methods of the Viscous Elasticity Soils Compaction as a Result of Dynamic Loads and Soil Creep

Золотаревская Д. И.

Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К. А.

Тимирязева

127550, Москва, ул. Тимирязевская, 49; e-mail: zolot@gagarinclub.ru

Математическое моделирование процессов деформирования и уплотнения почв, основанное на результатах исследований реологических свойств почв, позволит разработать эффективные методы защиты почв от их переуплотнения работающей на полях мобильной сельскохозяйственной техникой. В данной работе выполнено исследование и математическое моделирование закономерностей деформирования и уплотнения дерново-подзолистых супесчаных почв при динамическом изменении сжимающих напряжений, а также в процессе ползучести почв. Исследовавшиеся неуплотненные почвы являются вязкоупругими.

Математическое моделирование реологических свойств и закономерностей деформирования почв выполнено на основе результатов экспериментальных исследований, проведенных нами на полях опытного хозяйства РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева. В опытах деформируемый слой почвы, распространенный на глубину H , был расположен на жестком основании; поверхность почвы была горизонтальной.

Ввели направленную вертикально вниз ось Oy с началом на поверхности почвы. Плотность верхнего деформируемого слоя почвы до действия на нее вертикальной нагрузки (начальная) переменна по глубине y . В результате статистической обработки большого числа наших экспериментальных данных нами получена для исследовавшихся почв квадратичная зависимость плотности ρ этого слоя от y .

На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований закономерность сжатия почвы в направлении оси Oy при каждом фиксированном y описана нами дифференциальным уравнением

$$\sigma'_t(y;t) + p(y)\sigma(y;t) = q(y)\varepsilon'_t(y;t),$$

где σ – сжимающие напряжения, МПа; ε – относительные деформации сжатия; t – время, с; $p(y)$ и $q(y)$ – характеристики реологических (вязкоупругих) свойств почвы, с^{-1} и МПа. Экспериментально подтверждено, что предложенное уравнение адекватно моделирует закономерность сжатия почвы, находящейся в вязкоупругом состоянии в рассмотренных интервалах значений ρ , ν , ε , влажности w почвы. Результаты расчетов, выполненных по данным полевых испытаний, выявили достоинства моделирования вязкоупругих свойств исследовавшихся почв этим уравнением.

Ранее нами были найдены корреляционные зависимости характеристик p и q вязкоупругих свойств ряда почв от ρ , w и ω - угловой частоты деформирования по гармоническому закону; рассмотрены деформирование почвы по гармоническому закону перекатывающимся жестким цилиндром и эластичными колесами.

В данной работе получены корреляционные зависимости p и q от ρ , w и ν - линейной скорости сжатия почвы в вертикальном направлении. С применением этих новых уравнений регрессии исследовали два случая деформирования почвы, реологические свойства которой моделируются предложенным дифференциальным уравнением, а зависимость $\rho(y)$ является квадратичной:

1) динамическое деформирование при увеличении σ с постоянной скоростью по линейному закону; 2) ползучесть почвы, возникающая после ее деформирования в начальный период времени по линейному закону.

Предложены методы расчета показателей напряженно-деформированного состояния и уплотнения вязкоупругих почв в заданных условиях изменения со временем сжимающих напряжений и при ползучести почв. Разработаны реализующие эти методы компьютерные программы. По разработанным программам выполнен ряд серий компьютерных экспериментов. Эксперименты проведены с использованием полученных нами данных полевых испытаний. В экспериментах выполнена количественная оценка влияния ρ , w и ν при возрастании σ по линейному закону на изменение реологических свойств, напряженно-деформированного состояния и уплотнения почв. Расчетным путем получено, что увеличение начальной плотности

почвы ρ приводит к более быстрому приближению плотности почвы при ее деформировании к ее предельно возможному значению $\rho_{пр}$. Расчеты показали, что при σ , меньших предела прочности почв, деформация и плотность почвы со временем стабилизируются и свойства вязкоупругой вначале почвы приближаются к упругим, найдено время стабилизации деформаций.

В компьютерных экспериментах исследованы ползучесть супесчаных почв после их начального деформирования при изменении σ по линейному закону и выявлено влияние ρ и ν на реологические свойства, напряженно-деформированное состояние и уплотнение почвы. В расчетах получено, что увеличение ρ и ν приводит к более быстрой стабилизации свойств почв при ползучести. Результаты расчетов предложенными методами достаточно хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

**Исследование и расчёт показателей реологических свойств и
уплотнения почв подвоздействием колёсных тракторов**
**Research and Calculation of Rheological Properties and Soils
Compaction Indicators under the Influence of Wheel Tractors**

Золотаревская Д.И., Иванцова Н.И.

Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К. А.

Тимирязева

127550, Москва, ул. Тимирязевская, 49; e-mail: kozuch75@mail.ru

Решение проблемы предотвращения вредного влияния работающих на полях машин на плодородие почв связано с исследованиями реологических свойств различных почв.

Нами выполнены теоретическое и экспериментальное исследования деформирования и уплотнения ряда почв колесными движителями мобильных машин, учитывающие реологические свойства почв. Рассмотрено качение ведомого и ведущего эластичных колес по вязкоупругой почве. Скорость оси колеса и его угловую скорость при одном проходе по почве приняли постоянными. Верхний деформируемый слой почвы, распространенный на глубину H , расположен на практически недеформируемом основании; поверхность почвы горизонтальна.

Ввели направленную вертикально вниз ось Oy с началом на поверхности почвы. Зависимость плотности ρ почвы до ее уплотнения колесами машин от глубины y приняли квадратичной

$$\rho(y) = \rho_0 + k_1 y + k_2 y^2 \quad (y \in [0; H]),$$

(1)

где $\rho_0 = \rho(0)$, k_1 и $k_2 \neq 0$ – коэффициенты. Зависимость (1) получена нами в результате статистической обработки большого числа экспериментальных данных.

На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований закономерность сжатия почвы в направлении оси Oy при каждом фиксированном y описана нами дифференциальным уравнением

$$\sigma'_t(y; t) + \omega g(y) \sigma(y; t) = q(y) \varepsilon'_t(y; t),$$

(2)

где σ – сжимающие напряжения, МПа; ε – относительные деформации сжатия; t – время, с; ω – угловая частота деформирования по гармоническому закону, с^{-1} ; $q(y)$, МПа и $g(y)$ – характеристики вязкоупругих свойств почвы. Экспериментальными исследованиями получены данные, подтверждающие адекватность и достоинства моделирования уравнением (2) закономерности деформирования дерново-подзолистых легкосуглинистых и супесчаных почв определенного гранулометрического состава.

Найдены линейные уравнения регрессии характеристик g и q дерново-подзолистой легкосуглинистой и супесчаной почв от ρ , ω и влажности w этих почв.

Тракторные колеса при качении по почве деформируются как практически линейно упругие при всех допустимых значениях вертикальных нагрузок на их оси и давления воздуха в шинах. Предложена схема для определения линии контакта упругого эластичного колеса с вязкоупругой почвой.

При качении колеса в почве в вертикальной плоскости, проходящей через середину ширины профиля шины, распространяется плоская волна деформации, состоящая из волн сжатия и сдвига, вызываемых соответственно вертикальными $v(y; t)$ и горизонтальными смещениями почвы. Получено дифференциальное уравнение с частными производными пятого порядка и с переменными коэффициентами, моделирующее распространение волны сжатия в вязкоупругой почве с переменной по глубине плотностью, подчиняющейся зависимости (1).

Рассмотрены краевые задачи об определении вертикальных смещений почвы при качении колеса.

Время контакта колеса и почвы при одном его обороте вокруг своей оси равно t_1 .

Результат решения краевой задачи об определении $v(y; t)$ почвы при $t \leq t_1$ использован для составления граничных и начальных условий краевой задачи об определении вертикальных смещений почвы после выхода колеса из контакта с почвой при $t > t_1$.

Приняли, что приращение $\Delta\rho$ плотности почвы на глубине $y + v_c(y)$ пропорционально ее стабилизированным смещениям $v_c(y) = v(y; \infty)$. Получили следующую формулу для расчета приращения плотности почвы:

$$\Delta\rho(y + v_c(y)) \approx \frac{(6\rho_0 + 3k_1h_0 + 2k_2h_0^2)h_0}{3(H + \mu h_0)^2} (H - y),$$

(3)

где μ – коэффициент поперечного расширения почвы, h_0 - остаточная после прохода колеса осадка почвы.

Нами разработаны методы расчета характеристик вязкоупругих свойств почвы, показателей уплотняющего воздействия колесных тракторов на почву и компьютерные программы реализации этих методов. После прохода колеса за новое начало отсчета глубины y_n , расположенное на новой поверхности почвы, принимаем координату $y = h(0; t_1) = h_0$. После осадки почвы на величину h_0 новая глубина распространения деформируемого слоя почвы равна $H_n = H - h_0$. При $y_n = 0$ имеем

$$(\rho_0)_n = \rho_0 + k_1 h_0 + k_2 h_0^2 + \Delta\rho(h_0),$$

(4)

где $\Delta\rho(h_0)$ – приращение плотности почвы, соответствующее $y = h_0$.

Исследование показало, что на уплотнение почвы колесами машин существенно влияют ее реологические свойства. Это проявляется в зависимостях показателей уплотнения от скорости, угловой скорости колеса, времени воздействия нагрузки. Предлагаемый метод расчета позволяет обоснованно и достаточно точно учитывать влияние указанных факторов.

**Плоскопараллельное течение несжимаемого обобщённого
реологического тела**

Plane flow of a Incompressible Generalised Rheological Body

Иванов В.С.

Московский государственный университет прикладной биотехнологии

E-mail: ivsci@rambler.ru

Для несжимаемого обобщённого реологического тела принимаем, что его плотность ρ и динамическая вязкость η – постоянные величины. При этих условиях из уравнения движения жидкости, уравнения неразрывности и выражений для компонент тензора напряжений в прямоугольной системе координат получаем уравнения, из которых после интегрального преобразования Лапласа по времени (s – оператор Лапласа) получаем:

$$AV_x(y, s) - M_V(y, s) = \frac{\partial T_{xy}(y, s)}{\partial y}, \quad BT_{xy}(y, s) - M_{xy}(y, s) = \eta \cdot \frac{\partial V_x(y, s)}{\partial y},$$

$$\text{где } A \equiv A(s) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot s^n = \frac{\rho G_{I1}}{\eta} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\eta s}{G_{In}} \right)^n,$$

$$B \equiv B(s) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \cdot s^n = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\eta s}{G_{Pn}} \right)^n,$$

$$M_V(y, s) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{n-1} a_n \cdot s^{n-k-1} \cdot \frac{\partial^k v_x(y, t)}{\partial t^k} \Big|_{t=0},$$

$$M_{xy}(y, s) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{n-1} b_n \cdot s^{n-k-1} \cdot \frac{\partial^k \tau_{xy}(y, t)}{\partial t^k} \Big|_{t=0}.$$

$M_V(y, s)$ и $M_{xy}(y, s)$ можно охарактеризовать как память реологического обобщённого тела о предыстории его поведения. Если предположить, что в начальный момент времени реологическое обобщённое тело находилось в состоянии покоя, то $M_V = 0$, $M_{xy} = 0$. Тогда из системы уравнений с учётом прилипания реологического обобщённого тела к граничным плоскостям $V_x(0, s) = 0$ и $V_x(H, s) = V_H(s)$ получаем:

$$V_x(y, s) = \frac{\text{sh}(\gamma y)}{\text{sh}(\gamma H)} \cdot V_H(s), \quad T_{xy}(y, s) = \frac{\eta \gamma}{B} \cdot \frac{\text{ch}(\gamma y)}{\text{sh}(\gamma H)} \cdot V_H(s), \quad \gamma^2 = \frac{AB}{\eta}.$$

Для перехода из области изображений преобразования Лапласа в область оригиналов необходимо задать выражения для A , B и $V_H(s)$, которые связаны со свойствами обобщённого реологического тела и изменением во времени скорости

верхней плоскости $v_H(t)$. Однако, установившийся режим течения под действием единичного скачка скорости верхней плоскости можно найти из предельной теоремы преобразования Лапласа, с помощью которой получаем выражения для эюр относившихся скоростей и касательных напряжений, в которых использованы относительная высота $\xi = y/H$ и индекс течения $\Psi = \frac{H}{\eta} \sqrt{\rho G_{I1}}$:

$$w_v^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(\xi) = \frac{v_x^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(\xi)}{v_x^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(1)} = \frac{sh(\xi\Psi)}{sh(\Psi)}, \quad w_\tau^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(\xi) = \frac{\tau_{xy}^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(\xi)}{\tau_{xy}^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(0)} = ch(\xi\Psi)$$

Ниже приведены эюры относившихся скоростей и касательных напряжений для трёх значений индекса течения Ψ : 4, 2 и 0,1.

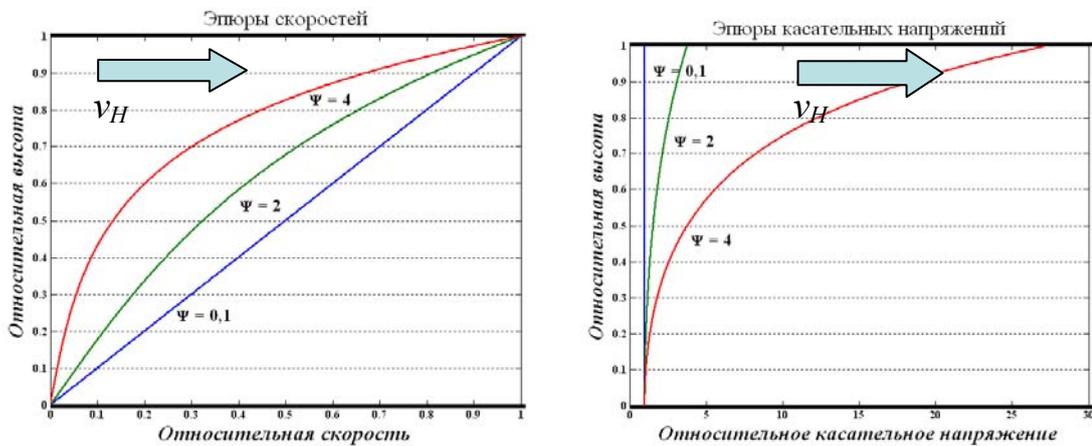


Рисунок 1. Эюры скоростей и касательных напряжений.

Отсюда можно сделать выводы для течения несжимаемого обобщённого реологического тела между параллельными плоскостями:

1. Режим установившегося течения зависит только от первых слагаемых в A и B .
2. При установившемся течении его режим зависит от расстояния H между плоскостями: чем больше это расстояние, тем больше касательные напряжения на движущейся плоскости по отношению к касательному напряжению на неподвижной плоскости.
3. При одном и том же расстоянии между плоскостями у реологических тел с разными свойствами могут наблюдаться различные режимы течения: чем меньше вязкость и больше плотность и модуль сдвига при ползучести, тем ближе режим течения реологического тела к пристенному скольжению и дальше от течения ньютоновской жидкости.

**Течение несжимаемого обобщённого реологического тела в
цилиндрическом трубопроводе**
**Incompressible Generalized Rheological Body Flow Through a Forced
Cylindrical Conduit**

Иванов В.С.

Московский государственный университет прикладной биотехнологии

E-mail: ivsci@rambler.ru

Для несжимаемого обобщённого реологического тела принимаем, что его плотность ρ и динамическая вязкость η – постоянные величины. При этих условиях из уравнения движения жидкости, уравнения неразрывности и выражений для компонент тензора напряжений в цилиндрической системе координат получаем уравнения, из которых после интегрального преобразования Лапласа по времени (s – оператор Лапласа) получаем:

$$AV_z(r,s) - M_V(r,s) = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} [rT_{rz}(r,s)] + \frac{\partial T_{zz}(z,s)}{\partial z}, \quad BT_{rz}(r,s) - M_{rz}(r,s) = \eta \cdot \frac{\partial V_z(r,s)}{\partial r},$$

$$BT_z(z,s) - M_z(z,s) = -P(z,s)$$

$$\text{где } A \equiv A(s) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot s^n = \frac{\rho G_{j1}}{\eta} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\eta s}{G_{jn}} \right)^n,$$

$$B \equiv B(s) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \cdot s^n = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\eta s}{G_{pn}} \right)^n,$$

$$M_V(r,s) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{n-1} a_n \cdot s^{n-k-1} \cdot \frac{\partial^k v_z(r,t)}{\partial t^k} \Big|_{t=0}, \quad M_{rz}(r,s) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{n-1} b_n \cdot s^{n-k-1} \cdot \frac{\partial^k \tau_{rz}(r,t)}{\partial t^k} \Big|_{t=0},$$

$$M_z(z,s) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{n-1} b_n \cdot s^{n-k-1} \cdot \frac{\partial^k \tau_z(z,t)}{\partial t^k} \Big|_{t=0}.$$

$M_V(r,s)$, $M_{rz}(r,s)$ и $M_z(z,s)$ можно охарактеризовать как память реологического обобщённого тела о предыстории его поведения. Если предположить, что в начальный момент времени реологическое обобщённое тело находилось в состоянии покоя, то $M_V = 0$, $M_{rz} = M_z = 0$. Тогда, при условии прилипания реологического обобщённого тела к стенке трубопровода, из системы уравнений получаем:

$$V_z(r,s) = -\frac{1}{\eta \cdot \gamma^2} \cdot \left[1 - \frac{I_0(\gamma r)}{I_0(\gamma R)} \right] \cdot \frac{\partial P(z,s)}{\partial z}, \quad T_{rz}(r,s) = \frac{1}{\gamma B} \cdot \frac{I_1(\gamma r)}{I_0(\gamma R)} \cdot \frac{\partial P(z,s)}{\partial z},$$

где где I_0, I_1 – модифицированные функции Бесселя и обозначение $\gamma^2 = \frac{AB}{\eta}$.

Для перехода из области изображений преобразования Лапласа в область оригиналов необходимо задать выражения для A, B и $P(z,s)$, которые связаны со свойствами обобщённого реологического тела и изменением во времени распределения давления вдоль трубопровода $p(z,t)$. Однако, установившийся режим течения под действием единичного скачка давления можно найти из предельной теоремы преобразования Лапласа, с помощью которой получаем выражения для эпюр установившихся скоростей и касательных напряжений, в которых использованы относительный радиус $\xi = r/R$ и индекс течения $\Psi = \frac{R}{\eta} \sqrt{\rho G_{I1}}$:

$$w_v^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(\xi) = \frac{v_z^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(r)}{v_z^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(0)} = \frac{I_0(\Psi) - I_0(\xi\Psi)}{I_0(\Psi) - 1}, \quad w_\tau^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(\xi) = \frac{\tau_{rz}^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(r)}{\tau_{rz}^{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}(R)} = \frac{I_1(\xi\Psi)}{I_1(\Psi)}.$$

Ниже приведены эпюры относительных скоростей и касательных напряжений для трёх значений индекса течения Ψ : 100, 10 и 0,05.

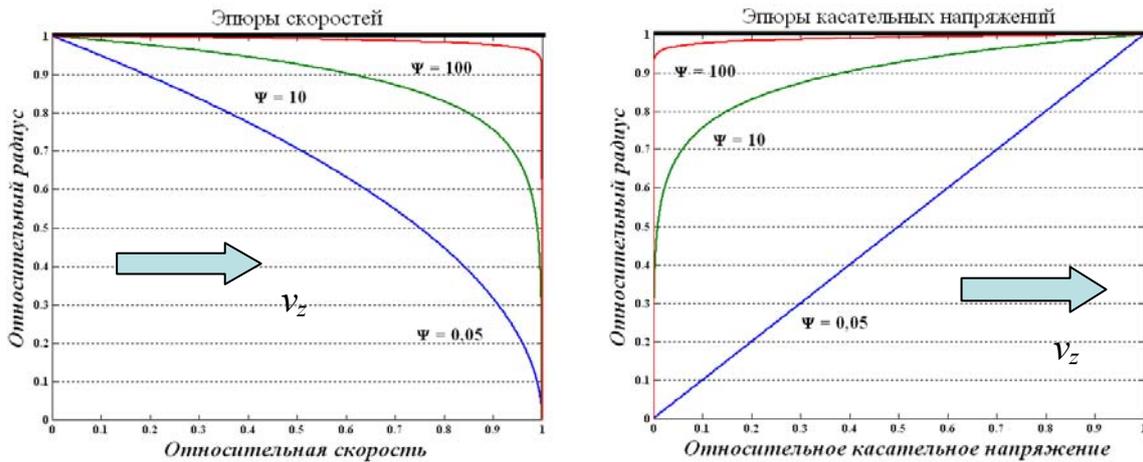


Рисунок 1. Эпюры относительных скоростей и касательных напряжений.

Отсюда можно сделать выводы для течения несжимаемого обобщённого реологического тела внутри цилиндрического трубопровода:

1. Режим установившегося течения зависит только от первых слагаемых в A и B .
2. При установившемся течении его режим зависит от радиуса R трубопровода: чем больше радиус трубопровода, тем ближе режим течения к пристенному скольжению.

3. Расхождение в данных о свойствах реологических тел, полученных при капиллярной вискозиметрии в лабораторных условиях и при измерении в производственных условиях на трубопроводах большого диаметра объясняется разными режимами течения.

4. При одном и том же радиусе трубопровода у реологических тел с разными свойствами могут наблюдаться различные режимы течения: чем меньше вязкость и больше плотность и модуль сдвига при ползучести, тем ближе режим течения реологического тела к пристенному скольжению и дальше от течения Пуазейля.

**Улучшение деформируемости, кислотной резистентности и
дезагрегации эритроцитов при лечении недостаточности β -
глюкоцеребросидазы**

**Improvement of Deformability, Acid Resistency and Desaggregation of
Erythrocytes at Treatment of β - glucocerebrosidasa Insufficiency**

Иванова О. Г.

Гематологический научный центр РАМН

Москва, Новый Зыковский пр-д, 4

Нами продолжено изучение влияния заместительной терапии препаратом «церезим» (действующее вещество имиглуцераза) на реологические свойства крови у больных, страдающих болезнью Гоше. Мы исследовали эритроцитарное звено агрегатного состояния крови у больных до лечения (20 пациентов) и у больных, получающих заместительную терапию церезимом сроком от 1 мес. до 6-ти лет (44 пациента). При исследовании показателей деформируемости эритроцитов обнаружено, что у пациентов, не получающих препарат, индекс ригидности значительно (в 4,4 раза) превышает аналогичный показатель у пациентов, находящихся на лечении церезимом. Кроме того, у леченных больных выявлено увеличение гематокрита, асимптотической вязкости крови, не достигающие контрольного уровня, а также небольшое снижение (улучшение) показателей дезагрегации эритроцитов (β , с-1; Ia 2,5,%), также не достигающих контрольного уровня. Также у леченных больных по сравнению с нелеченными наблюдается улучшение показателей эритродиереза: приближение к контрольным уровням суммарной резистентности эритроцитов, а также процента среднестойких и высокостойких фракций эритроцитов, временного максимума и длительности гемолиза. Наряду с этим нами были изучены аналогичные показатели у 8-ми пациентов до лечения и у тех же 8-ми - через 1 год после начала заместительной терапии церезимом. Здесь прослеживается аналогичная тенденция, однако соотношение некоторых показателей до лечения и после значительно увеличивается по сравнению с указанными выше. В частности, индекс ригидности эритроцитов у пациентов после 1 года лечения снижается в 10,2 раза, показатели дезагрегации снижаются: β - в 1,9 раза, Ia 2,5 - на 4 %.. Суммарная кислотная резистентность эритроцитов, процентное соотношение низкостойких, среднестойких и высокостойких фракций эритроцитов, временной максимум и длительность гемолиза

приближаются к контрольным показателям. Уровень свободного гемоглобина в плазме крови понижается в 2 раза и не выходит за пределы нормы.

Вышеизложенное позволяет предположить, что терапия препаратом «церезим», способствующим компенсации недостаточности ферментативной активности β – глюкоцереброзидазы, в результате чего липиды- глюкоцереброзиды расщепляются на глюкозу и церамид (снижение накопления их в системе МФС, перегрузки печени, селезёнки, костного мозга), оказывает благоприятное воздействие на процессы кроветворения и даёт возможность продуцировать более качественные клетки крови, благодаря чему микроциркуляторные процессы в организме претерпевают положительные сдвиги.

**Электрореологические характеристики суспензий
наноразмерных порошков ацетатотитанила бария и титаната бария
покрытых полиэтиленгликолем и полиэтиленимином по типу ядро-
оболочка**

**Electrorheological Characteristics Suspensions Nanosized Powders
Barium Acetatotitanila and Barium Titanate Coated Polyethyleneglycol
and Polyethylenimine of the Type Core-shell**

Иванов К.В., Агафонов А.В., Краев А.С.

*Учреждение Российской академии наук Институт химии Растворов РАН,
Россия, 153045 г. Иваново, ул. Академическая, 1*

Электрореологические жидкости представляют собой гетерогенные многокомпонентные системы, включающие в своем составе твердые частицы, диэлектрическую жидкость (масло), различного рода активаторы, стабилизаторы и ионные примеси. В отсутствие электрического поля электрореологические жидкости, как большинство суспензий, при течении проявляют ньютоновские или слабые псевдопластические свойства. При приложении электрического поля с ростом скорости сдвига вязкость электрореологических жидкостей уменьшается, что описывает псевдопластичное течение жидкости, которое может быть описано уравнением Бингама-Шведова:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$$

где τ -напряжение сдвига, τ_0 -предел текучести, η -динамическая вязкость, $\dot{\gamma}$ -скорость сдвига или скорость деформации сдвига.

При наложении электрического поля электрореологические жидкости в течение миллисекунд совершают обратимый фазовый переход от жидкого состояния к твердому. Резкое увеличение вязкости происходит за счет образования цепочечных структур, направленных параллельно силовым линиям электрического поля. Сопротивление электрореологических жидкостей сдвигу отражает комбинированное действие поляризационных и вязкостных сил, дающих напряжение сдвига, препятствующее течению.

Известно, что электрореологический эффект связан с механизмом поляризации, локальным смещением заряженных частиц в кристаллической решетке вещества

наполнителя под действием электрического поля. Поэтому материалы, построенные по типу ядро-оболочка, где в качестве оболочки используется полимер полиэтиленгликоль (ПЭГ) или полиэтиленимин (ПЭИ) имеющие различный тип и длину цепи, а в качестве ядра титанат бария или его предшественник, представляют собой интерес для установления закономерностей влияния поляризации частиц построенных по типу ядро-оболочка на величину электрореологического эффекта. Помимо этого, использование полимера в качестве оболочки позволяет улучшить антисидементационные свойства суспензий на основе $\text{BaTiO}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и BaTiO_3 .

В докладе представлен синтез наноразмерного порошка ацетатотитанила бария и методика покрытия данного материала ПЭГ и ПЭИ. Проведены исследования структуры материалов с использованием рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии. Установлено что при температуре 800°C ацетатотитанил бария переходит в титанат бария. Представлены диэлектрические спектры 30% суспензий синтезированных материалов, исследовано влияние диэлектрических характеристик на механизм поляризации ультрадисперсных наполнителей суспензии. Электрореологические измерения суспензий полученных материалов в динамическом режиме осуществляли на модифицированном вискозиметре, работающем в условиях наложения электрических полей на плоскопараллельный зазор 1мм, в интервале напряженности электрического поля 0-7 кВ/мм.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН №21

**К вопросу об оптимизации фармакологической коррекции
гемореологических нарушений у пациентов с хроническими
цереброваскулярными заболеваниями**

**To Question about Optimization of Hemorheological Disturbans
Farmacological Correction in the Patients with Chronical Cerebrovascular
Pathology**

Ионова В.Г., Михайлова Т.С.

Научный центр неврологии РАМН, Москва, Россия

Значительные успехи применения препаратов с антиагрегантными свойствами у больных с хроническими цереброваскулярными заболеваниями указывают на несомненную перспективность развития данного направления в профилактике и лечении сосудистых заболеваний мозга. Как известно длительное (пожизненное) использование антиагрегантов у значительного числа пациентов осложняется развитием различной по степени выраженности резистентности пациентов как к аспирину, так и к широкому спектру, используемых в клинике вазоактивных препаратов.

Цель исследования - анализ эффективности фармакологической коррекции гемореологических нарушений у пациентов с ХЦВЗ и разработка путей оптимизации действия лекарственных средств. Задачи данного исследования включали изучение характера воздействия широко используемых в клинической практике препаратов с антиагрегационными и вазоактивными свойствами на реологические характеристики крови у 270 пациентов с ХЦВЗ. Реологические характеристики эритроцитов оценивались на лазерном оптическом анализаторе красных клеток «LORRCA» (Нидерланды). Оценка мембранотропного влияния широкого спектра используемых в клинике препаратов с антиагрегационным потенциалом (таких мощных, как аспирин и тиклопидин), а так же вазоактивных (курантил) и гемореологических (трентал) - оказывающих антиагрегационное действие посредством стимуляции в клетках образования нуклеотидов и ингибирования фосфодиэстеразы, проводилась в опытах *in vitro*. Учитывая важное участие реологических свойств крови, и, прежде всего реологии эритроцитов в оптимизации доставки фармакологических средств к органам-мишеням, одной из приоритетных задач данной работы стало изучение в опытах *in vitro* возможности повышения эффективности действия влияния препаратов с

антиагрегационными и вазоактивными свойствами на реологические характеристики эритроцитов, в том числе, и с использованием сфинголипидных нанокапсул.

Установлено достоверное уменьшение (ухудшение) показателя деформируемости эритроцитов (D_{max}) по сравнению с исходной величиной, после воздействия таких широко используемых в клинике антиагрегантов, как аспирин ($p < 0,03$), трентал – ($p < 0,0005$) и курантил ($p < 0,0005$), при отсутствии какого либо влияния тиклопидина. Важно отметить, отсутствие какого-либо самостоятельного влияния сфинголипидных нанокапсул на характеристики максимальной деформируемости эритроцитов, тогда как при совместном использовании их с антиагрегантами препаратами, происходило четкое нивелирование негативного эффекта аспирина.

Кроме того, исходно сниженные величины амплитуды агрегации эритроцитов после воздействий аспирина, трентала, курантила и тиклопидина достоверно возрастали до нижних границ нормальных значений ($p < 0,05$). Во всех этих случаях отмечалось аналогичное положительное достоверное воздействие лекарственных средств и при применении сфинголипидных наноносителей. Однако, как оказалось, отсутствовало достоверное влияние большинства препаратов как на скорость образования как на одноцепочечные, так и на, исходно ускоренно образующиеся, трехмерные эритроцитарные агрегаты. При совместном же воздействии препаратов и фосфолипидных наноносителей, эффект противоположен - образование трехмерных эритроцитарных агрегатов достоверно замедлялось - аспирин - $p < 0,003$, трентал - $< 0,005$). Интересным представляется факт существенного замедления тиклопидином образования трехмерных агрегатов эритроцитов - $p < 0,03$. Как оказалось, при взаимодействии с сфинголипидами этот эффект был еще более значим - $p < 0,001$. Показатель прочности эритроцитарных агрегатов (обозначаемый – $\gamma\text{-dis}$) у пациентов с ХЦВЗ в исходных пробах в 1,5 раза превышал контрольные значения. Установлено, что аспирин в 1,3 раза снижал показатель $\gamma\text{-dis}$, ($p < 0,007$), и при действии препарата совместно со сфинголипидами эффект снижения прочности эритроцитарных агрегатов был еще более значимым ($p < 0,000006$). При воздействии трентала ($p < 0,0008$) и курантила также выявлено эффективное ($p < 0,0001$) снижение $\gamma\text{-dis}$ практически до нормальных значений. Совместный эффект этих препаратов со сфинголипидными нанокапсулами тоже был достаточно эффективен (комплекс трентал+сфинголипиды – $p < 0,006$ и курантил + сфинголипиды - $p < 0,002$). Установлено высоко достоверное снижение показателя $\gamma\text{-dis}$ и при воздействии такого мощного тромбоцитарного

антиагреганта, как тиклопидин ($p < 0,0001$), в том числе и совместно с сфинголипидами - $p < 0,0002$.

Таким образом, результаты исследования показали, что эффекты воздействия препаратов, прежде всего рассматривающихся как антитромбоцитарные антиагреганты, существенно влияют на отдельные параметры реологических характеристик эритроцитов. Анализ эффектов воздействия препаратов в опытах *in vitro* у пациентов с ХЦВЗ совместно с использованием сфинголипидных наноносителей констатирует возможность существенного повышения эффективности действия лекарственных средств, при значимом снижении их концентраций.

Реокинетика отверждения эпоксидных олигомеров аминами

Chemorheology of Amine Hardened Epoxy Olygomers

Кандырин Л.Б., Суриков П.В., Кулезнев В.Н.

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
имени М.В.Ломоносова. 119571, Москва, пр. Вернадского, 86*

Несмотря на важность понимания механизма нарастания вязкости для технологии отверждения аминами эпоксидных олигомеров его детали представляются недостаточно исследованными. В данной работе рассматривается возможная интерпретация реокинетических зависимостей отверждения аминами выпускаемых промышленностью диановых эпоксидных олигомеров ЭД-10, ЭД-16 и DER-330 (ЭО), а также эпоксидного олигомера - разбавителя диэпоксида этиленгликоля ДЭГ-1. В качестве аминов применяли тетрафункциональный амин – триэтилентетрамин (ТЭТА) и такие монофункциональные амины как анилин (АН) и моноэтаноламин (МЭА). Для построения реокинетических закономерностей использовали реометр Брукфильда. Составы реакционных смесей рассчитывали по равенству эпоксидных и аминных эквивалентов.

Необходимо отметить, что скорости нарастания вязкости, и соответственно реакций отверждения определялись в первую очередь химической природой аминов. Их активность существенно возрастала в ряду АН, ТЭТА, МЭА. Анализ реокинетических зависимостей показал, что для их описания может быть использована степенная зависимость вязкости от времени. Это позволило выявить для всех полученных зависимостей общие закономерности. Все кривые имеют два характерных участка. На первом участке вязкость нарастает пропорционально времени. Вероятнее всего за его появление отвечает нарастание молекулярной массы олигомера в результате протекания реакции отверждения. В процессе реакции происходит линейный рост молекул за счет присоединения к ним относительно коротких молекул олигомера. Дальнейшее нарастание вязкости хорошо аппроксимируется степенной функцией от времени с показателем 3,4. Это позволяет предположить, что характер механизма реакции, несмотря на значительное увеличение скорости нарастания вязкости реакции, не меняется. Интенсивное увеличение вязкости связано уже с формированием линейно растущими молекулами макромолекулярного клубка. Наличие этого участка характерно как для моноаминов, так и для ТЭТА. Реокинетика с

ТЭТА отличается от реокинетики с АН и МЭА наличием третьего участка с показателем степени примерно 4,5, что характерно для появления разветвленных макромолекул.

Дополнительным аргументом, указывающим именно на линейный рост молекул является то, что отверждение ЭО с использованием АН и МЭА приводит к появлению термопластичных и растворимых продуктов.

**Влияние условий смешения и природы наночастиц наполнителя
на реологические и деформационные свойства композитов на основе
эпоксидного олигомера.**

Кербер М.Л., Ахматова О.В., Зюкин С.В., Горбунова И.Ю.

РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва.

Результаты многочисленных публикаций о влиянии наночастиц на комплекс свойств полимерных композиционных материалов достаточно противоречивы. Это связано с влиянием на формирование свойств значительного числа факторов – размера и формы частиц, их склонности к агломерации, условий приготовления, т.е. качества диспергирования частиц в полимерной или олигомерной матрице. На примере материала на основе эпоксидного олигомера и четырех видов нанонаполнителей мы попытались оценить характер и степень влияния некоторых из этих факторов.

В олигомер ЭД-20 (70 м.ч.) вводился в качестве отвердителя диаминодифенилсульфон (30 м.ч.), а в качестве наполнителей были использованы монтмориллонит 30В (МНТ), наноалмазы (НА), углеродные нанотрубки (УНТ) и силикатные нанотрубки (СНТ). Наполнители вводились в связующее при 20⁰С помощью механической мешалки, с использованием высокоскоростной мешалки и с использованием ультразвуковой обработки.

Кривые течения полученных композиций (5 м.ч. наполнителя) свидетельствуют об увеличении вязкости всех систем, особенно заметном при малых скоростях сдвига, что говорит о хорошем диспергировании частиц наполнителя в матрице. Наименьший рост вязкости наблюдается при использовании механической мешалки; высокоскоростная мешалка при экспозиции 40 мин. Дает значительно больший эффект, однако наиболее эффективным является использование ультразвука – при воздействии в течение 12 мин. Вязкость в 1,5 раза превышает значение, реализуемое с использованием высокоскоростной мешалки. Наибольшее увеличение вязкости отмечено у ММТ, изменение вязкости в системах с УНТ и НТР менее значительно, однако во всех случаях увеличение интенсивности перемешивания сопровождалось пропорциональным ростом вязкости. С увеличением содержания наполнителей наблюдался интенсивный рост вязкости, особенно в системах с УНТ- при

содержании наполнителя свыше 2,5 м.ч. механическая мешалка становится неэффективной.

Видимо, при воздействии ультразвука происходит интенсивное разрушение агрегатов частиц наполнителя, при этом их размеры уменьшаются, возрастает их число и удельная поверхность. Это ведет к росту взаимодействия частиц с матрицей, что сопровождается возрастанием вязкости в таких системах.

Столь существенное изменение структуры неизбежно ведет к изменению основных структурных характеристик и деформационных свойств.

Важнейшей характеристикой эпоксидных композитов является ударная вязкость. Введение всех выбранных нанонаполнителей приводит к существенному повышению ударной вязкости. Следует отметить, что максимальные значения ударной вязкости отвержденных композитов наблюдались при содержании частиц наполнителя 0,5 м.ч. Эти значения были получены при использовании для диспергирования наночастиц ультразвуковой обработки, хотя длительное (40 мин) смешение с высокоскоростной мешалкой давало близкие результаты. Это указывает на решающую роль в повышении ударной вязкости пограничных слоев, величина поверхности которых возрастает в ходе разрушения агломератов и увеличения количества отдельных частиц.

Наибольшие значения ударной вязкости были достигнуты при использовании ММТ (до 12,8 кдж/моль) и СНТ (до 11,4 кдж/моль), в то время как при использовании УНТ реализуемые значения ударной вязкости значительно ниже (~9,8 при содержании 1 м.ч), а в случае НА максимальное значение ударной вязкости не превышало 7,7.

Другой характеристикой, определяющей возможность применения эпоксидных композитов, является теплостойкость, косвенно оцениваемая по температуре стеклования. Исходная композиция обладала теплостойкостью 180 °С (по данным ДМА). Введение всех выбранных наполнителей сопровождается заметным ростом T_g , однако наибольшее повышение наблюдается в системах, приготовленных с использованием ультразвука. Так, для ММТ оно составило 188 °С (при содержании 1 м.ч.), для СНТ 192 °С (при 0,5 м.ч.) для УНТ 196 °С (при 0,5 м.ч.). Данные для УНТ кажутся несколько неожиданными, так как в принципе механизм повышения ударной вязкости и T_g является общим. Введение наночастиц сопровождается также возрастанием модуля упругости.

Введение всех видов наполнителей не оказывает заметного влияния на процесс отверждения.

Во всех случаях отмечено ускорение процесса гелеобразования, особенно заметное в случае использования УНТ. По-видимому, это является результатом формирования малоподвижных пограничных слоев связующего на поверхности наночастиц.

Работа поддерживалась грантом РФФИ № 08-08-00496-а

**Реологические и волокнообразующие свойства растворов смесей
хитозана с полиэтиленоксидом в водно-кислотных средах
Rheological and Fiber-forming Properties of Solutions of Chitosan
Mixtures with Poly(ethylene oxide) in Water-Acid Media**

Козырева Е.В., Шиповская А.Б.

ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г.

Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

В настоящее время активизировался интерес исследователей к получению волокон и нетканых материалов биомедицинского назначения методом электростатического формования. Одним из перспективных полимеров для создания таких материалов является хитозан (ХТЗ). Однако в силу полиэлектролитной природы ХТЗ, электроформование волокна возможно только из растворов смесей данного полисахарида с другими полимерами.

В работе обсуждаются результаты исследования реологических и волокнообразующих свойств растворов смесей ХТЗ с полиэтиленоксидом (ПЭО) в водно-кислотных средах и процесса их переработки в волокно электростатическим методом.

Исследовано реологическое поведение умеренно-концентрированных и концентрированных растворов смесей ХТЗ+ПЭО разного состава в уксусной кислоте концентрации 2-96 %. Определены оптимальные параметры растворов, а именно соотношение высокомолекулярных компонентов, концентрации полимера и уксусной кислоты, для формования волокон субмикронного диаметра, нановолокна и лабораторных образцов нетканого материала с заданными свойствами (отсутствие дефектов, большая удельная поверхность, растворимость в воде, высокая степень сорбции и др.). Установлено, что реограммы вязкости формовочных смесей ХТЗ+ПЭО представляют собой типичные для растворов полимеров кривые течения с областями наибольшей ньютоновской и структурной вязкости. С повышением температуры вязкость композиций понижается. Энергия активации вязкого течения имеет значение 20-30 кДж/моль. Предложен возможный механизм взаимодействия ХТЗ с ПЭО в водно-кислотной среде.

Обнаружено значительное снижение вязкости и степени структурирования смесевых композиций ХТЗ+ПЭО при их хранении в статических условиях. Так, в первые сутки хранения эффект падения вязкости прядильных растворов может составлять ~20%, на 7-9 сутки – ~40%. При этом электропроводность растворов (один из основных параметров, определяющих возможность электроформования волокна) практически не изменяется. Отмечено влияние времени хранения формовочных систем на их волокнообразующую способность вплоть до потери последней.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-12193 офи_м).

Экспресс-контроль качества антитурбулентных присадок

Express-testing of Drag Reducing Additive

Коновалов К.Б., Несын Г.В., Полякова Н.М.

ГОУ ВПО НИ ТПУ, Томск, пр. Ленина, 30, konoko@mail.tpu.ru

Высокомолекулярные (со)полимеры высших α -олефинов являются эффективными антитурбулентными присадками (АТП) к нефти и нефтепродуктам при транспортировке их по трубопроводам в турбулентном режиме течения, причем эффективность присадки тем выше, чем выше молекулярная масса (ММ) полимера.

Высшие поли- α -олефины сверхвысокой ММ получают полимеризацией α -олефинов в массе на катализаторах Циглера-Натта [1], однако способ предполагает проведение реакции полимеризации в реакторах небольшого объема и/или с хорошим теплообменом. При наработке опытной партии для стендовых испытаний возникла необходимость быстрой оценки качества большого количества образцов получаемого полимера. Наиболее эффективным методом контроля качества полимера является турбореометрический метод, когда снимают концентрационную зависимость снижения гидродинамического сопротивления (DR) раствора полимера по сравнению с чистым растворителем и определяют концентрацию достижения максимального значения DR. Однако нахождение этой концентрации требует снятия 5-7 экспериментальных точек, что связано с относительно большой продолжительностью анализа и большим расходом растворителя, что не всегда оправдано.

Поэтому для сравнения качества АТП нами была предложена «концентрация полуэффекта», т.е. концентрация, при которой образец дает половину DR_{max} . На турбулентном реометре ТПУ, моделирующем реальные условия на нефтепроводе по числу Рейнольдса и напряжению сдвига, DR_{max} для лучших образцов составляет 60...62%, соответственно, половина эффекта DR_{max} равна 30...31%. Концентрация полимера (или готовой формы присадки) в растворе, соответствующая 30%-ому снижению сопротивления, и является концентрацией полуэффекта DR ($C_{DR/2}$). Последняя располагается на линейной части концентрационной кривой снижения DR и поэтому определяется точнее, чем концентрация насыщения, при которой наблюдается DR_{max} . Естественно, чем меньше $C_{DR/2}$, тем эффективнее полимер как АТП.

Как показали исследования [2], эффективность полиоктена, полученного в массе в присутствии форообработанного микросферического трихлорида титана, растет с увеличением конверсии (рис. 1).

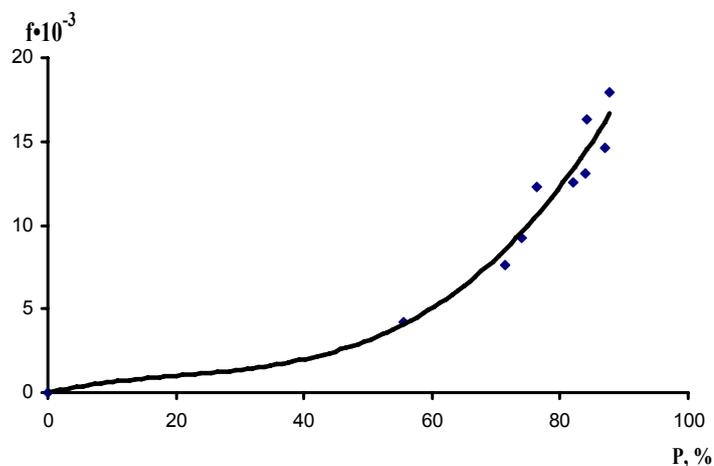


Рис. 1. Зависимость эффективности полиоктена от глубины блочной полимеризации 1-октена

Однако определение эффективности, как и нахождение DR_{max} , является трудоемкой задачей. Поэтому для оценки качества полимера, получаемого на разных степенях превращения мономера, использовали показатель «концентрация полуэффекта» снижения DR» и строили график зависимости $C_{DR/2}$ от конверсии (рис. 2).

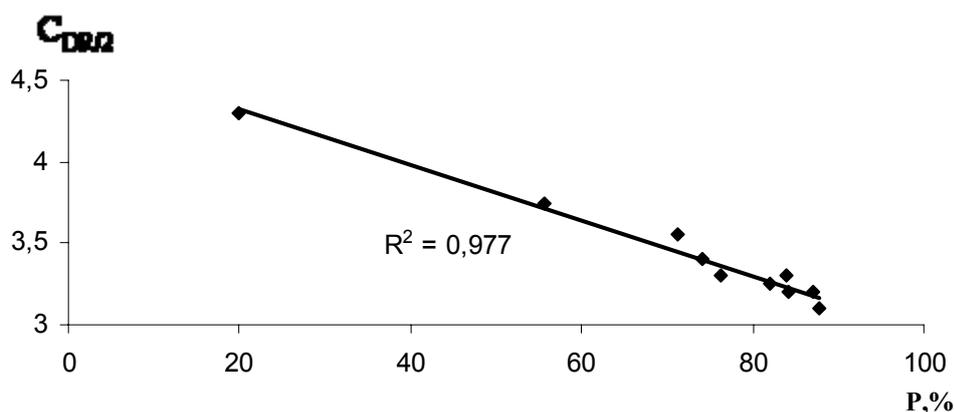


Рис. 2. Зависимость концентрации полуэффекта снижения гидродинамического сопротивления раствора полиоктена в нефрасе от конверсии.

Как видно из рис.2, характер кривой адекватно отражает ход процесса полимеризации. Таким образом, концентрация полуэффекта снижения DR является удобным и наглядным параметром сравнения, а применение его в лабораторной практике оправдывает себя с точки зрения экономии времени и растворителей.

Список литературы:

1. Способ получения агента снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей: Патент РФ № 2238282, МКИ⁷ C08F 10/14, 4/642. – Заявл. 07.07.2003; Оpubл. 20.10.2004.
2. Несын Г.В., Сулейманова Ю.В., Полякова Н.М., Филатов Г.П. Антитурбулентная присадка суспензионного типа на основе полимеров высших α -олефинов / Известия ТПУ. – 2006. – № 3. – С.112-115.

**Электрореологические свойства жидкостей на основе
нанокompозитов в системе SiO₂-TiO₂**
**Electrorheological Properties of Fluids Based on Nanocomposites in a
System SiO₂-TiO₂.**

Коробко Е. В., Бедик Н. А.*, Журавский Н.А.*, Мурашкевич А. Н.**, Алесеенок О.А.***

** Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
Беларусь, Минск, 220072, ул. П.Бровки, 15, e-mail: nbedik@mail.ru*

***Белорусский Государственный Технологический университет,
Беларусь, Минск, 220050, ул.Свердлова, 13а.*

В качестве дисперсной фазы электрореологических жидкостей (ЭРЖ) широко используются водосодержащие наполнители на основе SiO₂ и TiO₂. Как показывают зарубежные исследования, модификация поверхности известных оксидных материалов или применение композитов на их основе способствует увеличению электрореологической чувствительности наполнителей ЭРЖ. С целью создания высокоэффективного электрочувствительного наполнителя для ЭРЖ были синтезированы нанокompозиты двух модификаций в системе SiO₂-TiO₂. Первая - композиты с равномерным распределением компонентов, полученные методом совместного гидролиза титан- и кремнийсодержащих исходных веществ в присутствии осадителей. Вторая - композиты с морфологией «ядро SiO₂ – оболочка TiO₂», полученные методом осаждения золя диоксида титана на поверхность сферических частиц диоксида кремния. Сушка образцов проводилась при температуре 120, 200 °С до постоянной массы. Содержание диоксида титана в композитах первой группы составляло 32 и 70 масс. %, второй - варьировалось в диапазоне 7 – 22 мас. %. Удельная поверхность составляла 200-350 м²/г. Композиты системы SiO₂ – TiO₂ являются гидрофильными, поверхность композитов характеризуется наличием развитого гидратного и гидроксильного покрова, потери при прокалке 120 – 1000°С составляют 11 – 30 мас. %.

Реологические исследования двухкомпонентных композиций, содержащих 20 масс. % нанокompозита в минеральном масле, проводились с использованием реометра «Physica MCR 301» фирмы Anton Paar (Австрия) при непрерывной деформации в диапазоне скоростей сдвига 0.01 – 1000 с⁻¹ и температур 20–140 °С. Интервал напряженностей электрического поля E составлял 0-7 кВ/мм.

Установлено, что кривые течения ЭРЖ в отсутствие электрического поля могут быть описаны моделью Кэссона с величиной предельного напряжения сдвига τ_0 и консистенции k , зависящей от химической природы и морфологии частиц наполнителя. Так, значения τ_0 и коэффициента консистенции k для ЭРЖ на основе образцов первой группы ниже, чем у ЭРЖ на основе образцов второй группы.

Воздействие электрического поля приводит к значительному увеличению значений напряжения сдвига τ ЭРЖ на основе нанокомпозитов, термообработанных при 120 °С. Так, при комнатной температуре и $E = 2,5$ кВ/мм значения прироста напряжения сдвига ($\tau_E - \tau_{E=0}$) при 20 с^{-1} превышали 400 Па. Кривые течения при воздействии электрическим полем с высокой степенью достоверности (92-96%) описываются моделью Гершеля-Балкли.

Увеличения значений напряжения сдвига в электрическом поле для ЭРЖ на основе образцов нанокомпозитов, термообработанных при 200 °С, практически не наблюдалось в связи с десорбцией воды, являющейся активатором ЭР-эффекта. ЭРЖ на основе чистых SiO_2 и TiO_2 также проявляли незначительный ЭР-эффект.

Зависимости напряжения сдвига τ от температуры T при заданной скорости сдвига (20 с^{-1}) имеют максимум, положение которого зависит от проводящих свойств ЭРЖ. Для менее проводящих ЭРЖ максимум $\tau(T)$ наблюдается при более высоких температурах.

Замечено, что наибольшую ЭР-активность проявляют образцы наполнителей, содержащие оптимальное количество TiO_2 . В случае образцов 2 группы – это 7 масс. %, большее количество TiO_2 приводит к снижению ЭР-эффекта жидкостей. Для образцов 1 группы увеличение содержания TiO_2 свыше 30 % приводит к снижению ЭР-активности жидкостей при комнатной температуре, но позволяет использовать такие наполнители за счет невысокой плотности тока (до $0,05 \text{ мкА/см}^2$) при температурах свыше 100 °С.

Проведенные электрореологические исследования свидетельствуют о перспективности использования нанокомпозитов в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в качестве высокоэффективных электрочувствительных наполнителей ЭРЖ.

**Температурная зависимость реологических характеристик и
коэффициентов теплопроводности томатопродуктов**
**Temperature Dependence of Rheological Characteristics and Heat
Conduction Coefficients of Tomato Products**

Коробко Е.В., Кабердина Е.Б., Виланская С.В.

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

Реологические и теплофизические характеристики пищевых продуктов необходимо учитывать при проектировании пищевого оборудования с целью последующего рационального использования его для обработки и получения конечного продукта в технологических системах.

В данной работе в качестве исследуемых сред выбраны томатопродукты: соус томатный «Острый», кетчуп томатный «Шашлычный» белорусского производства и кетчуп томатный "Болгарский" российского производства.

Реологические измерения проведены на ротационном вискозиметре «PEOTEST 2.1» в режиме непрерывной деформации в диапазоне температур (16–81) °С согласно требованиям технологического процесса. Для выявления возможного эффекта кажущегося скольжения эксперименты проведены на трех измерительных узлах (S1, S2, S3) с отношением между радиусами R/r соответственно 1.02; 1.06; 1.24 и равными высотами всех измерительных узлов. Получены кривые течения для разных узлов в заданном диапазоне температур. Экспериментальные напряжения сдвига обработаны по программе «Катерпиллер». Истинные скорости сдвига для разных узлов определены по методу Кригера [1, 2, 3].

Реологические свойств томатопродуктов с достаточной степенью точности могут быть описаны моделью Гершеля-Балкли [4]: $\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n$, где τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па; K – коэффициент консистентности, Па·сⁿ; n – индекс течения. Для разных узлов в заданном диапазоне температур: $\tau_0 = 1 \div 20$; $K = 6 \div 41.6$; $n=0.3 \div 0.4$.

Определены коэффициенты теплопроводности исследуемых сред в температурном диапазоне (19.5–47.3) °С. Выявлена тенденция снижения величин

коэффициентов теплопроводности с ростом температуры. Для исследуемых томатопродуктов: $\lambda=(0.8\div 0.6)$ Вт/(м·К).

Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности исследованных пищевых продуктов в изученном температурном диапазоне с достаточной степенью точности могут быть аппроксимированы степенной функцией. Для кетчупа «Шашлычный» (Беларусь): $\lambda_{К_Б} = 3.25t^{-0.46}$. Для кетчупа «Болгарский» (Россия): $\lambda_{К_Р} = 3.07t^{-0.44}$. Для томатного соуса «Острый» (Беларусь): $\lambda_{С_Б} = 2.97t^{-0.43}$.

1. Kriger I. M. Shear rate in couette viscometer//Trans. Soc. Rheol. 12: 5-11, 1968.
2. Yang T. M., I. M. Kriger I. M. Comarison of methods of calculating shear rate in coaxial viscometers // J. Rheol. 22:413-421, 1978.
3. Steffe J.F. Rheological methods in food process engineering. – Michigan: Freeman Press, 1996. – 418(428) P.
4. Пономарев С.В., Мищенко С.В., Дивин А.Г., Вертоградский В.А., Чуриков А.А. Теоретические и практические основы теплофизических измерений / Под редакцией С.В.Пономарева. – М.: Физматлит, 2008.- 408 с.

Реологические свойства дисперсий, содержащих наноразмерные частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с поверхностью, модифицированной оксидами SiO_2 , Al_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в электрическом и магнитном полях

*Коробко Е.В. *, Паньков В.В. **, Мурашкевич А.Н. **, Котиков Д.А. **, Новикова З.А. *, Журавский Н.А. **

** Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь, Минск, 220072, ул. П.Бровки, 15, e-mail: evkorobko@gmail.com*

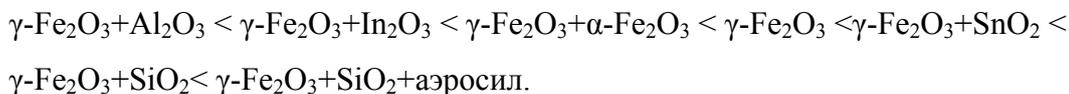
***Белорусский государственный университет, химический факультет Беларусь, Минск, 220030, ул. Ленинградская, 14, e-mail: ivanovskaya@bsu.by*

Новые дисперсные структурообратимые жидкие среды – магнитоэлектрореологические жидкости (МЭРЖ) – отличаются от известных электро- и магнитореологических жидкостей способностью изменять реологические свойства под воздействием как электрического, так и магнитного полей. Причем в большинстве случаев увеличение напряжения сдвига при одновременном воздействии двух полей не сводится к сумме эффектов, вызываемых электрическим и магнитным полями отдельно, а наблюдается сверхсуммарный эффект [1, 2].

МЭРЖ могут содержать в качестве дисперсной фазы мелкодисперсные частицы двух видов, одни – чувствительные к воздействию магнитного поля, другие – электрического. Возможно также использовать частицы известных магнитных материалов и придать им свойства, необходимые для проявления электрореологического эффекта. В качестве дисперсной фазы, чувствительной к воздействию магнитного поля, использованы частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По данным электронной микроскопии частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеют игольчатую форму с преобладающими размерами $d=75\div 110$ нм и $l=75\div 110$ нм. Для оксидов металлов, используемых в качестве дисперсной фазы, чувствительной к воздействию электрического поля, важна оптимизация содержания воды и гидроксильных групп.

Судя по ИК-спектрам, в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кроме адсорбированных гидроксильных групп присутствуют и химически связанные гидроксильные группы. С целью создания агрегативно и седиментационно устойчивых МЭРЖ с повышенной электрореологической чувствительностью без ущерба для магнитореологического эффекта на поверхность частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ нанесены пленки SiO_2 , Al_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из коллоидных растворов соответствующих оксигидроксидов. ИК-спектры

модифицированных образцов показывают, что в зависимости от материала пленки несколько изменяется содержание гидроксильных групп и воды. По изменению интенсивности полос поглощения, обусловленных колебаниями $\nu(\text{H-O-H})$ и $\delta(\text{H-O-H})$ адсорбированной воды, полученные образцы могут быть расположены в ряд:



Реологические измерения дисперсий, содержащих 5 об. % дисперсной фазы в трансформаторном масле, проведены на вискозиметре RV-12 фирмы НААКЕ с использованием соосно-цилиндрической ячейки, модифицированной для создания электрического и магнитного полей. В опытах производились измерения напряжений сдвига τ при варьировании: напряженности электрического поля $E = (0 - 1.8)$ кВ/мм, напряженности магнитного поля $H = (0 - 100)$ кА/м, скорости сдвига $\dot{\gamma} = (2 - 575)$ с⁻¹.

Сравнивая влияние материала покрытия, можно отметить, что напряжение сдвига τ в отсутствие полей мало зависит от покрытия, покрытие тонким слоем Al_2O_3 дает меньшие значения τ в отсутствие полей, а в магнитном поле прирост не зависит от покрытия. В электрическом поле больший прирост τ у образцов с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и с тонким слоем SiO_2 . Образец с частицами $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{аэросил}$ дает самый низкий прирост вязкости в магнитном поле.

Синергетический эффект наблюдается у всех исследованных составов, кроме состава, содержащего частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{аэросил}$. Эффект сильнее проявляется при увеличении толщины покрытия. Наиболее сильный синергетический эффект (отношение увеличения касательных напряжений сдвига при одновременном воздействии полей к сумме увеличений, обусловленных электрическим и магнитным полями отдельно, достигает величин более 4) наблюдается у МЭРЖ, содержащих частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытые SiO_2 .

Литература

1. Koyama K. Rheological Synergistic Effects of Electric and Magnetic Fields in Iron Particle Suspension // International Journal of Modern Physics B. – 1996. – Vol. 10, №23 – 24. – P. 3067 – 3072.
2. Korobko E. V, Zhurauski M. A., Novikova Z. A., Kuzmin V. A. Rheological Properties of Magneto-electrorheological Fluids with Complex Disperse Phase // Journal of Physics: Conference Series. – 2009. – Vol. 149. – 012065.

Параметры сорбции на монолитных колонках

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

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский проспект, 29

Исследованы термодинамические параметры сорбции (ΔH и ΔS) легких углеводородов ($C_2 - C_4$) на монолитных капиллярных колонках на основе дивинилбензола (ДВБ) и этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА) в широком интервале давлений (от 2.0 МПа до 9.0 МПа) для нескольких газов-носителей (гелий, азот, углекислый газ).

Показано, что для «идеальных» газов-носителей (гелий) наблюдается линейная «компенсационная зависимость» между энтальпией и энтропией и величины термодинамических параметров сорбции не зависят от давления газа-носителя. Для сильно «неидеального» газа-носителя – двуокиси углерода – линейная компенсационная зависимость в гомологическом ряду легких углеводородов отсутствует. При этом отмечено, что с возрастанием давления «неидеального» газа-носителя в гомологическом ряду сорбатов меняется соотношение энтропийного и энтальпийного вкладов (рис.).

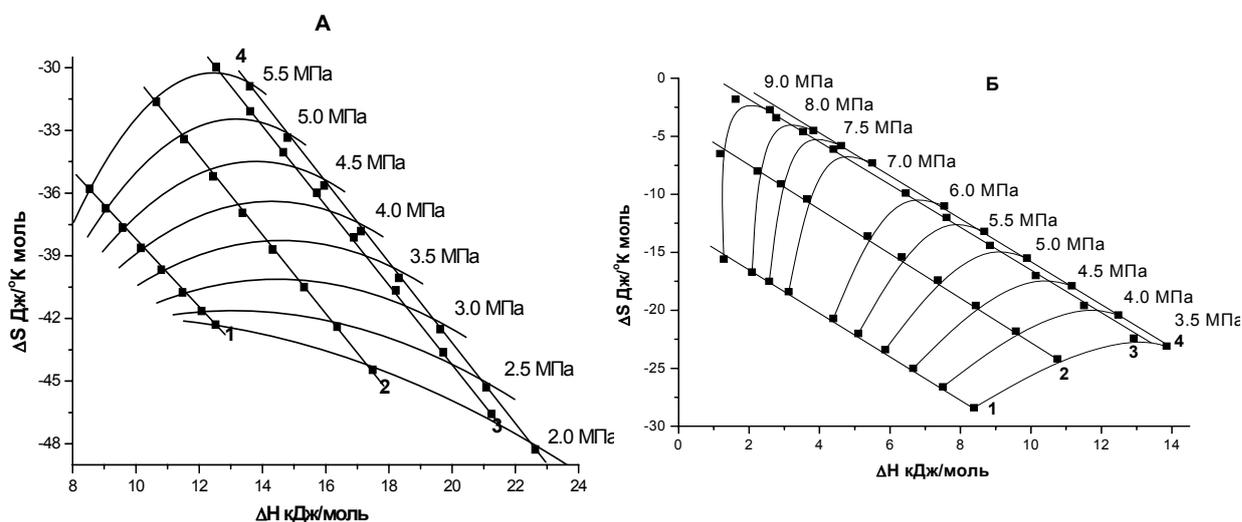


Рис. Компенсационные зависимости для газа-носителя CO_2 на монолитной капиллярной колонке на основе ДВБ (А) и ЭДМА (Б).. Сорбаты: 1-этан, 2-пропан, 3-изо-бутан, 4-н-бутан.

С ростом давления «неидеального» газа-носителя и энтальпия и энтропия сорбции уменьшаются, но изменения энтальпии происходят быстрее, чем изменения энтропии. При высоких давлениях энтальпия сорбции и больших и малых сорбатов становится почти одинаковой, а различие в энергии сорбции, и следовательно разделение смеси сорбатов в хроматографическом процессе, происходит за счет энтропийного вклада (рис.).

До сих пор разделение за счет различия в энтропийных вкладах было известно только в эксклюзионной хроматографии и обнаруженное в данной работе явление представляет первый пример подобного рода процессов в адсорбционной хроматографии.

**Влияние механической обработки на реологическое поведение
дисперсных сред**
**Influence of Machining on Rheological Behaviour of Disperse
Environments**

Корячкин В.П.

Орловский государственный технический университет, г Орел

Дисперсные массы, представляющие собой сплошные среды с пластическими свойствами, в процессах перемешивания, формования, транспортирования в трубопроводах, а также при измерении реологических свойств на различных приборах, подвергаются механическим воздействиям со стороны рабочих органов технологического оборудования и измерительного инструмента.

Под механическим воздействием структурированные сплошные среды меняют свои вязкостные свойства в результате изменения соотношения их упругости и пластичности, связанном с разрушительными и восстановительными процессами структуры данных материалов в соответствующих диапазонах изменения скорости сдвига.

Изменение структуры дисперсных сред под механическим воздействием приводит к изменению их деформационного поведения, которое описывается реологическими уравнениями состояния.

Изучение влияния механического воздействия на вязкостные свойства некоторых пищевых масс можно провести с помощью ротационного вискозиметра.

На рисунке 1 представлены кривые течения майонеза с грибами, полученные при увеличивающейся (нагружение) и при уменьшающейся (разгружение) частоте вращения ротора вискозиметра. Из рисунка 1 видно, что направление кривизны графиков кривых течения при увеличивающейся и при уменьшающейся частоте вращения ротора вискозиметра изменяется на противоположную: при малых значениях скорости сдвига для нагружения график кривой течения обращен выпуклостью к оси скорости сдвига, при больших значениях – обращен выпуклостью к оси касательных напряжений.

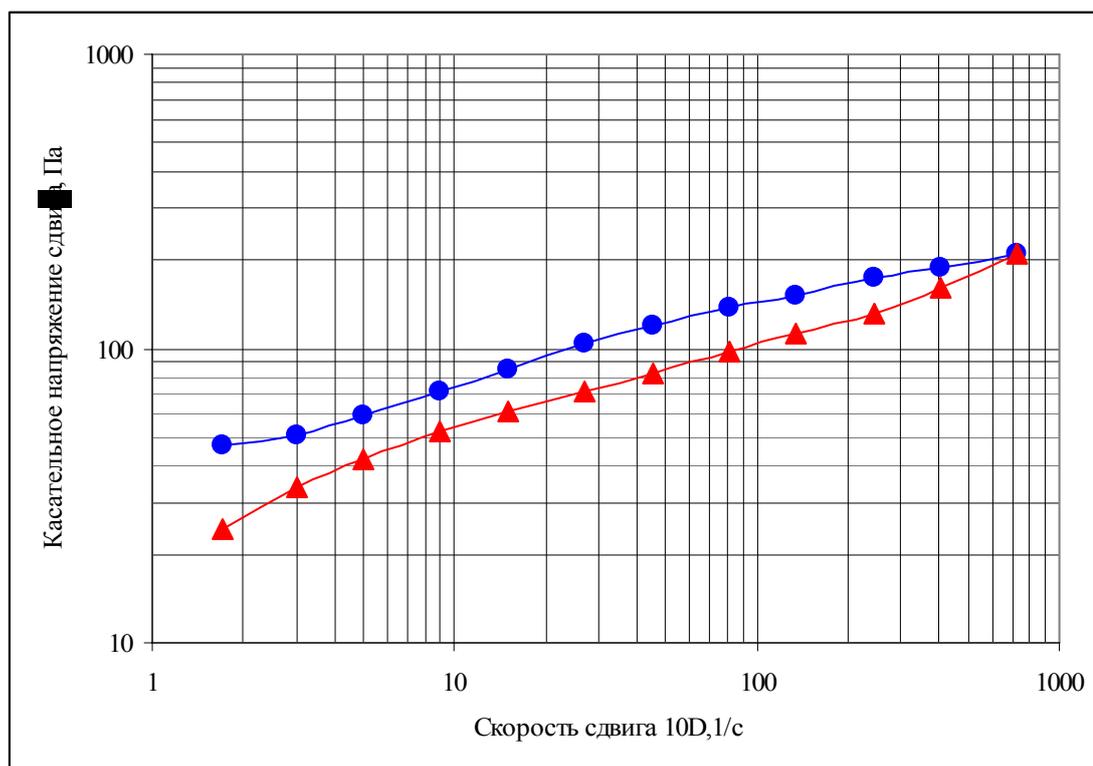


Рисунок 1 Кривые течения образца майонеза с грибами $\lg \theta = \lg \theta(\lg D)$ (круглые точки – нагрузка, треугольные точки - разгрузка)

Таким образом, с помощью ротационного вискозиметра было показано влияние механического воздействия на структуру образца майонеза с грибами, что привело к изменению его деформационного поведения и соответственно к изменению реологического уравнения состояния с уравнения:

$$\theta = \pm \frac{(\theta_0)^2}{\theta} + kD^n$$

на уравнение:

$$\theta = \mp \frac{(\theta_0)^2}{\theta} + kD^n.$$

Подобные кривые течения получены для различных образцов теста, мягких сортов конфетных масс, шоколада с орехом, майонезов, овощных соусов, жировых начинок для готовых завтраков и других материалов.

Реологическое поведение нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена и модифицированного монтмориллонита

*Костерева Т.А. *, Ашуров Н.Р. **, Долгов В.В. **, Чеабуру К. ***, Ибонеску К. *****

**Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург*

***Институт химии и физики полимеров АН РУ, Ташкент*

****Институт макромолекулярной химии им. Петру Пони РА, Румыния*

*****Технический Университет, Яссы, Румыния*

Исследования реологического поведения нанокомпозитов дают ценную информацию соотношения структура - свойства и выбора оптимальных условий переработки. В настоящем сообщении приведены результаты реологических свойств расплавов нового композиционного полимерного материала на основе линейного полиэтилена низкой плотности (лПЭНП – сополимер этилена с бутеном-1), модифицированного малеиновым ангидридом (от 1 до 5 %) и монтмориллонита различной природы (гидрофобные, гидрофильные – 20А, С, Na–ММТ в интервале концентрации 1-7 % вес.): вязкость и напряжение в условиях постоянного сдвига; в осцилляционном режиме получены амплитудные и частотные зависимости модулей G' и G'' , значения комплексной вязкости от частоты.

Показано, что введение малеинового ангидрида в полимерную цепь значительно увеличивает адгезионные характеристики композита, температуру плавления и вязкость расплава образца. Вязкости расплава и начальное напряжение при сдвиге резко возрастают. Разница в значениях модулей потерь и накоплений при амплитудной зависимости становится минимальной, а в условиях частотной зависимости отсутствуют точки пересечения модуля потерь и модуля накоплений.

Для композитов с обычной полиэтиленовой матрицей наблюдается незначительное возрастание вязкости относительно вязкости расплава исходного полиэтилена независимо от природы модифицированных монтмориллонитов. Для последних вид амплитудных и частотных кривых модулей и комплексной вязкости характерен для расплава линейного полимера.

Обнаруженные зависимости коррелируют с морфологическими данными о формировании частично-интеркалированных и эксфолиированных структур в нанокомпозитах, когда в качестве матрицы используется малеинизированный полиэтилен.

**Особенности гемостаза и реологии крови у детей с
«цианотическими» врожденными пороками сердца первого месяца и
первого года жизни.**

Котова А.Н., Самсонова Н.Н., Туманян М.Р., Климович Л.Г.

Цель исследования: провести сравнительную оценку системы гемостаза и реологии крови у пациентов первого месяца жизни и старше 1 месяца с ВПС «цианотического» типа, требующих паллиативную коррекцию в виде создания модифицированного подключично-легочного анастомоза по Blalock.

Материалы и методы: В работе проанализированы результаты исследования реологических свойств крови 79 детей с «цианотическими» ВПС, которые были пролечены в отделении неонатальной интенсивной кардиологии НЦССХ им. А.Н.Бакулева РАМН с2007-2010 г.г. Пациенты были разделены по группам: 1 группа - новорожденные, средний возраст при поступлении составил $6,14 \pm 6,65$ дней, средний вес $3,4 \pm 0,47$ кг. 2 группа – пациенты, более старшего возраста – $4,42 \pm 2,74$ месяца, средний вес на момент поступления составил $5,3 \pm 1,72$ кг. Структура ВПС обеих групп состояла из следующих пороков: тетрада Фалло – 30 (38,5%), двойное отхождение сосудов от правого желудочка – 14 (18%), атрезия легочной артерии 1 тип – 12 (15,2%), транспозиция магистральных сосудов – 7 (9%), единственный желудочек – 6 (7,7%), атрезия легочной артерии 2 тип – 4 (5%), общий открытый атрио-вентрикулярный канал – 3 (4%), критический клапанный стеноз легочной артерии -1 (1,3%), атрезия трикуспидального клапана – 1 (1,3%). У всех детей имела место гипоплазия системы легочной артерии. У пациентов обеих групп была выраженная артериальная гипоксемия, в первой группе насыщение капиллярной крови кислородом составило $51,88 \pm 12,5$ %, во второй $60,27 \pm 14$ %, в связи с этим всем детям выполнена паллиативная операция по созданию системно-легочного анастомоза. Для оценки системы гемостаза и реологии крови в до- и послеоперационном периодах изучались показатели гемостаза: международное нормализованное отношение (МНО), активность протромбинового комплекса по Квику, активированное частичное тромбопластиновое время (АЧТВ), фибриноген, протромбиновое время, антитромбин – 3, Д-димер, показатели клинического анализа крови, вязкость крови.

Результаты: В обеих исследуемых группах больных при анализе гематологических показателей был исходно повышен уровень гемоглобина и

гематокрита, который снизился в послеоперационном периоде, в обеих группах в послеоперационном периоде значительно вырос уровень тромбоцитов.

При исследовании системы гемостаза в обеих группах – после операции протромбиновое время соответствовало варианту нормы, показатель МНО был выше нормы, как в до- так и в послеоперационном периоде. Укорочение АЧТВ до операции наблюдалось в обеих группах. Незначительное снижение АТ до операции и высокие показатели Д-димера наблюдались на всем протяжении исследования в обеих группах пациентов.

Показатели вязкости до операции у младенцев превышали нормальные значения при скоростях сдвига 20, 100, 200 обратных секунд, индекс агрегации эритроцитов увеличен до 1,4 (N – 1,27), индекс деформируемости снижен. После операции, несмотря на снижение уровня гематокрита, показатели вязкости оставались высокими.

Во второй группе при средних показателях гематокрита 46,3%, показатели вязкости при различных скоростях сдвига были увеличены (при скорости сдвига 20 средние показатели вязкости составили 8,16 обратных секунд). После операции у детей 2-ой группы снизился уровень гематокрита, повысилась оксигенация капиллярной крови кислородом, улучшились реологические свойства крови, которые приблизились к нормальным показателям.

В зависимости от показателей гемостаза, назначалась терапия, направленная либо на устранение кровотечений (использовались такие препараты, как свежезамороженная плазма, ново-севен, трасилол, кальция глюконат, этамзилат-натрия, аминокaproновая кислота), либо проводилась антитромботическая терапия (гепарин, варфарин, антитромбин-3, трентал, редко стрептокиназа).

Выводы:

1. Состояние свертывающей системы крови у контрольной группы детей сопоставима с возрастными нормами.

2. У детей с «цианотическими» ВПС значительно выражены изменения реологических свойств крови до операции – повышен гематокрит, вязкость, агрегационная способность эритроцитов, в послеоперационном периоде у детей в возрасте старше 1 месяца жизни при снижении показателей уровня гематокрита, средние показатели вязкости крови приближаются к нормальным значениям.

3. Свертывающая система крови у детей с «цианотическими» ВПС старше 1 месяца жизни значительно отличается от возрастной нормы:

- 1) Снижение АТ 3 у детей с выраженным цианозом.
- 2) Увеличение МНО до $1,31 \pm 0,69$.

3) Укорочение АЧТВ до $29,35 \pm 7,64$.

4) Увеличение продуктов деградации фибриногена.

4. По данным лабораторных методов исследования у пациентов в возрасте младше 1 месяца отмечены следующие особенности:

1) Увеличение количества тромбоцитов.

2) Увеличение МНО нормы на 55%.

3) Увеличение уровня фибриногена.

4) Незначительное снижение активности АТ 3

5) Значительное повышение продуктов деградации фибриногена Д-димера

Адгезия в полимерных композитах и армированных пластиках

Котомин С.В., Ильин С.О., Шамбилова Г.К.

ИНХС РАН им.А.В.Топчиева

Москва, Ленинский проспект, 29 email rheopolymer@mail.ru

Адгезионное взаимодействие компонентов в полимерных композитах в значительной степени определяет физико-механические и эксплуатационные свойства материалов. Вопросы адгезии полимеров к различным наполнителям, в том числе волокнам, рассматривались ранее в монографиях Ю.С.Липатова, А.А.Берлина, Ю.А.Горбаткиной,

С появлением нанокомпозитов, в которых наполнители имеют нанометровые размеры, началось их изучение в качестве наномодифицированных полимерных матриц для армированных пластиков

Экспериментальные методы оценки прочности адгезионной связи волокно-матрица в армированных пластиках отличаются сложностью и трудоемкостью. В случае арамидных волокон, для оценки адгезионной прочности с терморективными связующими в 80-х годах была разработана методика вырыва из узла, успешно используемая до сих пор в УкрНИИМП (Украина).

Для углеродных волокон распространены методы оценки адгезии по критической длине волокна, определяемой микроскопически по длине волокон выступающих из полимерной матрицы в зоне разрушения композита или с помощью метода акустической эмиссии в процессе деформации композитов при растяжении.

Недавно нами был разработан новый метод оценки адгезии углеродных волокон к связующим по электрическому сопротивлению границы поверхности разрушения образцов микропластиков. Чем меньше электрическое сопротивление поверхности разрушения образца композита, тем меньше длина волокон, в зоне разрушения, и тем выше адгезионная прочность связи волокно-связующее .

**Сдвиговое и продольное деформирование моно и бимодального
полиэтилена высокой плотности для производства труб**

**Shear and Elongation Deformation of Mono- and Bimodal
Polyethylene for Pipes**

Кулезнев В.Н., Севрук В.Д., Синева Т.А. Суриков П. В.

*Московская государственная академия тонкой химической
технологии имени М.В.Ломоносова, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86*

В настоящее время для получения труб повышенной прочности промышленность использует бимодальный полиэтилен высокой плотности ПЭ100. Находит применение также и ранее синтезированный мономодальный ПЭ63. Объектами исследования являлись следующие марки: Хостален CRP 100 BL производства фирмы Basell, 2Н11-9 и 273-83 производства ОАО Казаньоргсинтез. Первые две марки относятся к ПЭ100, а последняя - к ПЭ63. В настоящей работе проведено сравнение реологических свойств указанных марок при сдвиговом и продольном деформировании. Сдвиговое деформирование осуществляли на капиллярном вискозиметре МВ-3М, получали кривые течения на капиллярах с различными диаметрами и отношением длины к диаметру, что позволило оценить потери давления на входе в капилляр и наличие скольжения. Продольное деформирование проводили на установке для растяжения расплавов полимеров в режиме постоянной силы, при этом определяли изменение полной деформации, ее обратимой и необратимой составляющих в процессе растяжения.

Показано, что наибольшую вязкость при сдвиговом течении имеет ПЭ100 производства ОАО Казаньоргсинтез, немного меньшую - Хостален CRP 100 BL Basell, а наименьшую ПЭ63. Однако при продольном деформировании Хостален CRP 100 BL показал существенно большую скорость деформирования в отличие от марок производства ОАО Казаньоргсинтез. Необходимо также отметить, что эти же марки при сдвиговом деформировании проявляли нерегулярность течения с повышением напряжения сдвига.

Потери давления на входе в капилляр, определенные по методу двух капилляров, имели максимальное значение у ПЭ100 марки 2Н11-9, потери давления марки Хостален CRP 100 BL были приблизительно в 3 раза меньше, а минимальные у ПЭ63.

По методу Муни была проведена оценка наличия скольжения по поверхности капилляра. Эффект скольжения у бимодального ПЭ100 Хостален CRP 100 VL проявляется значительно в меньшей степени, чем у мономодального ПЭ63. А марка 2Н11-9 производства ОАО Казаньоргсинтез показывает максимальную величину скорости скольжения.

**Исследование перколяционных свойств структурированных
дисперсных систем методом компьютерного моделирования**
**Investigation of Percolation Properties of Structured Disperse Systems
by Computer Simulation Method**

Кучин И.В.

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

Москва, 119991, Ленинский проспект, 31, к.4

e-mail: u912@yandex.ru

Полимерные нанокомпозиты с углеродными нанотрубками в виде наполнителя представляют значительный интерес, обусловленный возможностями получения новых перспективных материалов с высокими структурно-механическими свойствами и электропроводностью.

Компьютерное моделирование использовалось для исследования влияния размера, формы частиц, параметров агрегатов на перколяционные (и, как следствие, на механические и электропроводящие) свойства нанокомпозитов.

Теория перколяции имеет дело с образованием связанных объектов в неупорядоченных системах. Исторически теория перколяции восходит к работам [1, 2], в которых рассматривался процесс гелеобразования при полимеризации. Непосредственно начало теории перколяции связывают с публикацией работы [3], авторы которой ввели понятие «перколяция» и рассмотрели процесс с математической точки зрения.

Термин *перколяция* использовался для противопоставления диффузии: в случае диффузии мы имеем дело со случайным блужданием частицы в регулярной среде, в случае перколяции речь идет о регулярном движении (например, течении жидкости или тока) в случайной среде [4].

Теория перколяции успешно применяется для описания как электрических, так и механических свойств исследуемых систем, в частности на основе перколяционных представлений была разработана теория прочности применительно к дисперсным системам с нерегулярным расположением частиц [5].

Одним из широко используемых алгоритмов для моделирования перколяционных процессов является алгоритм Хошена–Копельмана [6]. В настоящем исследовании разработан и использовался модифицированный вариант этого метода.

Разработана компьютерная программа, реализующая предлагаемый метод. Программа позволяет проводить численные исследования перколяционных процессов в структурированных дисперсных системах. Применительно к полимерным нанокомпозитам на основе углеродных нанотрубок выполнены исследования влияния размера и формы нанотрубок (их диаметра, длины, изогнутости) на параметры перколяции в таких системах. В ходе компьютерных экспериментов определены численные значения порога перколяции, исследована динамика роста проводимости при увеличении концентрации твердой фазы.

С учетом ранее полученных результатов [7] компьютерного моделирования дисперсий сферических частиц, находящихся в условиях сдвиговой деформации и динамических воздействий, выполнено моделирование перколяционных процессов в таких системах, осуществлено сравнение параметров перколяции при различных значениях параметров взаимодействия частиц и характеристик динамических воздействий.

Результаты моделирования позволяют дополнить экспериментальные исследования перколяционных характеристик структуры дисперсных и нанодисперсных систем, определяющей свойства новых композиционных материалов, получаемых на основе таких дисперсий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №09-03-00652.

Литература

1. Flory P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1941. Vol. 63. P. 3083–3100.
2. Stockmayer W.H. // *J. Chem. Phys.* 1943. Vol. 11. P. 45–55.
3. Broadbent S.R., Hammersley J.M. // *J. Crystals and Mazes. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1957. Vol. 53. P. 629–641.
4. Тарасевич Ю.Ю., Манжосова Е.Н. *Exponenta Pro*, №2 (6), 2004. С. 22-26.
5. Урьев Н.Б., Потанин А.А. *Текучесть суспензий и порошков*. М.: Химия, 1992. 256 с.
6. Hoshen J., Kopelman R. // *Phys. Rev. B.* 1976. Vol. 14. P. 3438–3445.
7. Урьев Н.Б., Кучин И.В. // *Успехи химии* 75 (1) 2006, с.36-63.

**Гемореологические формы тромбофилий у гематологических
больных**
Hemorheological Forms of Trombophylia at Hematological Patients

Лиховецкая З.М., Левина А.А., Ершова Л.И., Иванова О.Г.

Гематологический научный центр РАМН

Москва, Новый Зыковский пр-д, 4

К тромбофилиям относятся заболевания, при которых повышается склонность к развитию тромбозов кровеносных сосудов. Одним из основных факторов при этом является нарушение тока крови в различных местах кровеносной системы. Изучение реологических свойств крови имеет большое значение для выяснения механизмов формирования высокого тромбогенного риска.

В последние годы существенно пополнился список различных форм тромбофилий. К ним присоединились гемореологические формы, к которым, в частности, относятся полицитемии и полиглобулии, формы, связанные с гипервязкостью плазмы, например, парапротеинемии и др.

Известно, что гемореологические нарушения в одних случаях могут являться одним из звеньев патогенеза основного заболевания, в других – усугублять его течение вплоть до развития недостаточности функциональных систем организма.

В настоящей работе представлены результаты исследований 18 гематологических больных с гемореологической формой тромбофилии, у которых исследовали реологические свойства крови, а также гомоцистеин – показатель склонности организма к образованию тромбов и прокагулянтный белок эндотелин.

Асимптотическую вязкость крови и вязкость плазмы изучали с помощью вискозиметра АКР-2, деформируемость эритроцитов определяли фильтрационным способом и оценивали по индексу ригидности, агрегацию и дезагрегацию эритроцитов исследовали с помощью агрегометра ЛАДЭ. Гомоцистеин и эндотелин определяли иммуноферментным методом.

У всех больных наблюдались выраженные микрогемореологические нарушения. Индекс ригидности был увеличен в среднем в 10-15 раз, повышена агрегация эритроцитов (скорость образования линейных агрегатов). Если у здоровых людей агрегация была в среднем $7,6 \pm 0,2$ с, то у больных эти значения были уменьшены до $5,2 \pm 0,2$ с.

Почти на 50% по сравнению с нормой была увеличена гидродинамическая прочность агрегатов эритроцитов и значительно, до +4 % в среднем (при норме –10,9 %) прочность особо крупных агрегатов. На этом фоне почти у всех больных в среднем в 2 раза увеличивалось содержание гомоцистеина, У 12 из 18 больных была повышена концентрация эндотелина.

Таким образом, у гематологических больных с гемореологической формой тромбофилии обнаружены выраженные изменения микрореологии крови, что в сочетании с увеличенной склонностью к тромбозам может нередко приводить к генерализованным нарушениям микроциркуляции, окклюзионному синдрому и усугублять течение основного патологического процесса.

Феноменологическое описание фона диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения.

Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.

Учреждение Российской Академии Наук

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

ИФХЭ РАН

119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

Исследование явлений внутреннего трения в различных по химической природе, строению и структуре конденсированных системах в широком температурно-частотном интервале внешних воздействий показало, что:

1 – независимо от вида и метода возбуждения напряженно-деформационного состояния образца исследуемой системы на спектрах внутреннего трения наблюдаются отличные от нуля диссипативные потери.

2- наиболее простым спектром внутреннего трения характеризуются идеальные монокристаллические металлические системы. Спектр этих систем представляет собой температурно-частотную зависимость диссипативных потерь условно подразделяемую на две области:

- область I, в которой внутренне трение практически не изменяется при повышении температуры или незначительно повышается.

- область II, в которой внутреннее трение резко возрастает при повышении температуры. Это - область фазового перехода или область температур стеклования для аморфных систем.

Область I спектра называется фоном диссипативных потерь.

3 – для более сложных систем на фон диссипативных потерь на спектр внутреннего трения накладываются пики локальных диссипативных потерь, природа которых определяется внутренней подвижностью элементов, так называемых модифицирующих структурно-кинетических подсистем. К элементам модифицирующих структурно-кинетических подсистем относятся различного вида дефекты кристаллической решетки или стеклообразной сетки аморфной системы, подвижность боковых радикалов в макромолекулах, сегментальная подвижность макромолекул.

Для одних пиков диссипативных потерь на спектрах характерна частотная зависимость температурного положения пика потерь - изменение частоты внешнего механического воздействия приводит к смещению по температуре. Эти диссипативные процессы имеют релаксационную природу. Для других пиков диссипативных потерь на спектрах - изменение частоты внешнего воздействия приводит к изменению интенсивности диссипативных потерь, но не влияет на температурное положение максимума пика потерь. Эти диссипативные процессы имеют резонансную природу.

Ни тот ни другой механизмы внутреннего трения не могут объяснить поведение фона диссипативных потерь (область I).

Молекулярные силиказоли как объект реологических исследований³

Миронова М.В., Семаков А.В., Шамбилова Г.К., Куличихин В.Г.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

Кремнезем – уникальный материал, применяемый в качестве наполнителя в производстве резин и пластмасс, как носитель катализаторов, в качестве сорбентов и фильтровальных порошков и многое другое. Новая форма кремнезема, "молекулярный силиказоль", представляет собой макромолекулу-частицу, полученную на основе сверхразветвленного полиэтоксисилоксана [1]. Такой кремнезём сочетает свойства неорганического ядра и органической оболочки. Благодаря варьированию состава терминальных групп он растворим во многих органических растворителях, что позволяет использовать его как наполнитель при получении новых полимерных композиций [2].

В работе изучены реологические свойства молекулярного силиказоля с децильными концевыми группами и его смесей с полиизобутиленом (ПИБ) и полиизопреном (Isolene 40).

Методом ротационной вискозиметрии получены зависимости вязкости исследуемых систем от скорости сдвига. Для смеси силиказоля и полиизобутилена наблюдается рост вязкости в двухфазной области (по сравнению с вязкостью чистого ПИБ), причем система проявляет неньютоновское поведение: в области больших напряжений сдвига вязкость резко снижается (на ~2 порядка). Интересно, что на вязкостные свойства системы значительное влияние оказывает способ смешения. Так, при смешении из раствора, смеси силиказоля с ПИБ проявляют ньютоновское поведение, значение их вязкостей ниже почти на два порядка, чем для смесей, полученных механически. Характерно, что как для смесей на основе ПИБ, так и для смесей на основе полиизопрена (растворный метод) вблизи границы совместимости наблюдается снижение вязкости системы с ростом концентрации силиказоля. В области несовместимости компонентов вязкость возрастает.

Исследуемая система силиказоль–ПИБ (механическое смешение) проявляет тиксотропные свойства. При многократном деформировании наблюдается восстановление структуры. При высоких степенях наполнения (50%) гистерезис

³ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 10-03-00994-а

отсутствует: структура восстанавливается при напряжениях, равных напряжению разрушения структуры.

Список литературы

1. Воронина Н.В., Мешков И.Б., Мякушев В.Д., Демченко Н.В., Лаптинская Т.В., Музафаров А.М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 5-6. С. 127.

2. Музафаров А.М., Казакова В.В., Мякушев В.Д., Озерин А.Н., Озерина Л.А. Пат. 2140393 РФ. 1999.

Реологические свойства растворов мицеллярных и полимерных цепей

Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

*Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова, Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы д.1 к.2*

Вязкоупругие растворы с контролируемыми свойствами стали популярны в последние годы в связи с их широким применением в косметике, нефтедобывающей промышленности, в красках и чистящих средствах. В основе исследуемой системы лежит эффект самоорганизации амфифильных молекул в растворе. Молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) в водной среде агрегируют с образованием мицелл для уменьшения контакта гидрофобных групп ПАВ с водой. При добавлении низкомолекулярной соли происходит экранировка электростатического отталкивания одноименно заряженных групп на поверхности мицелл и выгодным становится самоорганизация молекул в цилиндрические мицеллы. Их длина может достигать нескольких десятков микрон, а их переплетение придает растворам вязкоупругие свойства подобно растворам полимерных цепей. В то же время этими свойствами можно легко управлять, поскольку они зависят от формы и длины мицелл. Таким образом, растворы ПАВ восприимчивы к малым добавкам, например, соли, ПАВ, углеводов, в связи с изменением формы мицелл. С другой стороны полимерные цепи успешно используются в качестве загустителей и отличаются от мицеллярных большей температурной стабильностью. Комбинация двух типов цепей позволит получить растворы с уникальными свойствами. Целью работы было исследовать свойства раствора, содержащего мицеллярные и полимерные цепи.

Вязкоупругие свойства растворов исследовали при помощи реометра Хааке Реостресс 150. В качестве полимера использовали гидрофобно-модифицированный полиакриламид (ГМПАА), в качестве ПАВ – олеат калия.

Было показано, что вязкость полуразбавленных растворов олеата калия достигает высоких значений до 400 Пас, а модуль упругости 50 Па при 20⁰С. Показано, что при нагревании от 20 до 80⁰С вязкость растворов падает на 4 порядка. В то же время растворы теряют модуль упругости выше 45⁰С. Значение энергии активации вязкого течения не зависит от концентрации ПАВ и имеет высокое значение, характерное для

вязкоупругих растворов ПАВ, указывающее на сильное падение вязкости при нагревании. Показано, что добавление полимера увеличивает вязкость растворов и модуль упругости на порядки во всем диапазоне исследованных концентраций ПАВ при 20⁰С. При нагревании поведение модуля накоплений и модуля потерь аналогично поведению модулей для «чистого» раствора ПАВ. Но упругость раствор ПАВ/полимер сохраняют в более широком диапазоне температур, чем раствор ПАВ, т.е. сетка становится более устойчивой к нагреванию. Энергия активации вязкого течения уменьшается с увеличением концентрации полимера. Получена зависимость вязкости и модуля упругости раствора ПАВ/полимер от концентрации полимера. Показано, что обе характеристики растут. Это может быть объяснено тем, что растет количество зацеплений в растворе. Важно отметить, что при концентрации выше концентрации перекрывания клубков гидрофобные группы цепей полимера образуют дополнительные сшивки (мицеллярно-подобные гидрофобные домены), которые придают упругости свойствам системы.

Таким образом, добавление ГМ ПАА в вязкоупругий раствор олеата калия приводит к увеличению вязкого и упругого модулей и возрастанию термостабильности растворов, расширяя тем самым область их практического применения.

Публикация основана на результатах поисковой научно-исследовательской работы в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Обобщенная расчетная зависимость для определения эффективной вязкости майонезов

Николаев Б.Л., Николаев Л.К.

*Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий
191002, Санкт – Петербург, ул. Ломоносова, д.9.*

Одной из основополагающих реологических характеристик жиросодержащих пищевых продуктов: животных жиров, майонезов, маргаринов, кулинарных жиров, мясных студней, спредов, сметаны с различным содержанием жира, и др., при их различных фазовых состояниях, является эффективная вязкость.

Протекание тепловых и гидродинамических процессов при изготовлении жиросодержащих продуктов в значительной степени обусловлено эффективной вязкостью обрабатываемого продукта. Поэтому при разработке или модернизации оборудования необходимо иметь данные об эффективной вязкости продукта в зависимости от температуры его и градиента скорости.

Экспериментальные исследования по определению реологических характеристик пищевых продуктов с аномально-вязкими свойствами, таких как эффективная вязкость в широком диапазоне изменения температур продукта и градиента скорости являются весьма сложным и трудоемким процессом. Задача исследований становится еще более сложной, когда необходимо изучать реологические характеристики жиросодержащих продуктов при их различных фазовых состояниях. Одной из задач при изучении реологических характеристик пищевых продуктов, и в особенности жиросодержащих, является получение обобщенной расчетной зависимости группы продуктов с наиболее родственными характерными признаками. Такая зависимость позволит определить дискретные значения эффективной вязкости во всем интервале изменения градиента скорости и при любой температуре продукта, имевшей место при проведении исследований.

Для получения обобщенной зависимости были выполнены исследования по определению эффективной вязкости следующих майонезов: Утро, Нежко, Для салатов, Новый, Провансаль, Колибри и Легкий. Эксперименты выполнялись в широком интервале градиента скорости, который изменялся более чем в 870 раз.

В результате обработки экспериментальных данных получена следующая

обобщенная зависимость для определения эффективной вязкости всех семи майонезов:

$$\mu = \frac{T \cdot \mu_{\text{пр}}}{T_{\text{пр}}} \cdot [0,0002 \cdot (T - T_{\text{пр}})^2 - 0,0227 \cdot (T - T_{\text{пр}}) + 1,0028] \cdot 2,0632 \cdot \dot{\gamma}^{-0,6705};$$

где μ — эффективная вязкость майонеза, **Па·с**; $\mu_{\text{пр}}$ — эффективная масштабная вязкость майонеза при температуре приведения, **Па·с**; T — температура майонеза при которой определяется значение эффективной вязкости, **К**; $T_{\text{пр}}$ — температура приведения майонеза, принятая за начало отсчета, **К**; $\dot{\gamma}$ — градиент скорости, с^{-1} . Значения $T_{\text{пр}}$ и $\mu_{\text{пр}}$ для исследуемых маргаринов следующие: майонез «Утро»: $T_{\text{пр}} = 297,4$, $\mu_{\text{пр}} = 4,079$; майонез «Нежко»: $T_{\text{пр}} = 297,4$, $\mu_{\text{пр}} = 37,46$; майонез «Для салатов»: $T_{\text{пр}} = 290,1$, $\mu_{\text{пр}} = 8,067$; майонез «Новый»: $T_{\text{пр}} = 297,4$, $\mu_{\text{пр}} = 7,743$; майонез «Провансаль»: $T_{\text{пр}} = 297,4$, $\mu_{\text{пр}} = 4,880$; майонез «Колибри»: $T_{\text{пр}} = 297,4$, $\mu_{\text{пр}} = 6,701$; майонез «Легкий»: $T_{\text{пр}} = 293,5$, $\mu_{\text{пр}} = 5,969$

Полученную зависимость для эффективной вязкости майонезов целесообразно использовать при тепловых и гидравлических расчетах.

При получении обобщенной зависимости для эффективной вязкости были учтены работы [1,2,3].

Литература:

1. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Реология полимеров. — М.: Химия, 1977 — 438 с.
2. Маслов А.М., Инженерная реология. — Л.: ЛТИ им Ленсовета, 1977. — с.88.
3. Николаев Б.Л., Обработка опытных данных по реологическим характеристикам пищевых продуктов. Межвузовский сб. науч. тр.- СПб.: СПбГУНиПТ, 1998. — С. 43-46.

**Интенсификация технологического процесса осветление
яблочного сока при использовании полимерных флокулянтов**
**Intensification of Apple Juice Clarification Process by Polymeric
Flocculant**

Перкун И.В., Погребняк В.Г.

*Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского, Украина, г.Донецк*

Основными характеристиками флокулянтов, которые существенно влияют на интенсивность флокуляции, является их молекулярная масса, гибкость полимерной цепи, качество растворителя и их концентрация в растворе. Как правило, с увеличением молекулярной массы флокулянта их флокулирующее действие повышается, что позволяет снизить его концентрацию. Это обусловлено возможностью больших макромолекул связывать большее число частиц у флокулы с помощью полимерных мостиков между частицами. Расчеты показывают, что двухразовое увеличение размеров макромолекул должно вызывать повышение интенсивности флокуляции на один-два порядка. Все это свидетельствует о том, что флокулирующее действие макромолекул одной и той же молекулярной массы определяется величиной поверхности макромолекулярного клубка, т.е. его конформацией, которая определяется гибкостью цепи. Гибкость цепи можно изменять температурой, растворителем, а также воздействием на систему гидродинамического поля.

Проблема влияния продольного гидродинамического поля на флокулирующее действие макромолекул сводится к следующему основному принципу. Степень вытянутости (или свернутости) гибкой макромолекулы можно характеризовать параметром β , равным отношению расстояния между концами макромолекулы h к её контурной длине L . С позиций термодинамики и физической кинетики параметр β имеет более фундаментальное значение, чем параметр Флори f : дело в том, что по достижении некоторого критического значения β^* в "игру" вступает теория диссипативных структур и бифуркация Пригожина. Причем совершенно неважно, каким путем β^* достигнуто, даже изолированная макромолекула теряет устойчивость по отношению к распределению поворотных изомеров и распрямляется.

Сказанное позволяет утверждать, что под действием растягивающего гидродинамического поля можно повысить флокулирующую способность макромолекул, т.е. не изменяя молекулярную массу полимерного флокулянта повысить интенсивность флокуляции и/или существенно уменьшить оптимальную концентрацию.

Ранее нами было экспериментально доказано наличие сильного деформационного воздействия гидродинамического поля на макромолекулы в условиях пристенной турбулентности. Исследование растворов полиэтиленоксида (ПЭО) показали, что отношение измеренного двулучепреломления Δn к предельно возможному Δn_{∞} при воздействии на макромолекулы растягивающих гидродинамических полей, в модельных условиях пристенной турбулентности, достигает 0,33, что соответствует степени развернутости полимерной цепи ~60 % .

Изложенное выше является определяющим для того, чтобы предложить способ гидродинамического воздействия на флокулирующую способность макромолекул. Этот способ основан на использовании коаксиальных цилиндров для гидродинамического воздействия на процесс флокуляции. Устройство для реализации предложенного способа состоит из ёмкости с осветляемым яблочным соком, ёмкости с водным раствором ПЭО, смесителя, проточного канала, которым является зазором между статором с входным и выходным патрубками и ротором кинематически связанным с электродвигателем. Осветляемый яблочный сок с ПЭО, после обработки его в коаксиальном зазоре между ротором и статором попадает в ёмкость, где осуществляется отделение осадка от сока. Растворы имели молекулярную массу ПЭО $4 \cdot 10^6$ и концентрацию, чтобы $C \cdot [\eta]_0 > 0,8$.

Из приведенных результатов (см. таблицу) видно, что обработка смеси сока и флокулянта в проточном канале приводит к увеличению скорости l/t осветления яблочного сока и уменьшению расхода ПЭО только в турбулентном режиме. При этом существует предельное значение числа Рейнольдса - 7000, выше которого эффективность предлагаемого способа повышения флокулирующей способности макромолекул ПЭО уменьшается.

Концентрация ПЭО в смеси, мг/дм ³	Re=0 <i>l/t</i> , мм/мин	Обработанный сок в потоке с Re=2000 <i>l/t</i> , мм/ мин	Обработанный сок в потоке с Re=4000 <i>l/t</i> , мм/ мин	Обработанный сок в потоке с Re=7000 <i>l/t</i> , мм/ мин	Обработанный сок в потоке с Re=10000 <i>l/t</i> , мм/ мин
20	10	10	35	50	20
40	20	20	60	70	50
60	35	35	80	100	60
80	50	50	130	150	70
100	60	60	150	155	70
150	65	65	150	160	90

Таким образом, поставленные опыты подтвердили ранее предсказанное новое явление, заключающееся в повышении флокулирующей способности макромолекул в условиях турбулентного потока, интерпретация которого основывается на проявляющихся эффектах упругих деформаций при течении с растяжением полимерных растворов.

**Повышение эффективности процесса гидрорезания пищевых
продуктов глубокой заморозки путём модификации рабочей
жидкости**

**Efficiency Improvement of Deep-frost Provision Hydro-cutting
Process by Power Fluid Modification**

Погребняк А.В.

*Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского, г. Донецк, Украина*

Обнаружено, что интенсифицировать процесс гидрорезания пищевых продуктов глубокой заморозки можно за счет охлаждения высокоскоростной водяной струи до минус 0,5°C, а также за счет введения в водяную струю добавок пищевой соли с размерами кристаллических частиц до 0,5 мм.

Для выяснения влияния физико-механических параметров пищевых продуктов на процесс их гидрорезания были проведены испытания мяса на одноосное сжатие, измерена его твердость и предельное напряжение сдвига в интервале температур от 0°C до минус 25°C. Получена наиболее тесная корреляционная связь предела прочности при одноосном сжатии с глубиной прорезаемой щели в мясе (свинины и говядины) глубокой заморозки. Стабилизацию температуры проводили с помощью широкотемпературного термостата и электронного терморегулятора. Скорость продува паров жидкого азота регулировали изменением силы тока в цепи нагревателя, помещенного в сосуд Дьюара с жидким азотом.

Обсуждение свойств рабочей жидкости (в нашем случае воды) без учета соответствующей диаграммы состояния, зачастую порождает массу недоразумений и заблуждений при их интерпетации. Анализ диаграммы состояния воды позволяет сделать достаточно корректные заключения о структурообразовании и предсказать возникновение тех или иных структурных форм на разных участках фазовой диаграммы, а это должно помочь при обосновании рациональных параметров гидрорезательных устройств. Используя данные Бриджмана, получено выражение, характеризующее область жидкого состояния воды: $t_{кр}^{\circ C} = -10,628 \cdot 10^{-3}(P_{ат} - 1)$, где $t_{кр}$ - температура кристаллизации в °C, а $P_{ат}$ – давление воды в атмосферах. Кривая кристаллизации на диаграмме состояния воды с ростом давления до 207МПа идет

влево, что позволяет понижать температуру воды до минус 22°C перед струеформирующей головкой.

При истечении жидкости через струеформирующую головку в струе возникают различного рода тепловые эффекты, которые могут оказывать влияние как на сам технологический процесс разрезания пищевого продукта, так и на рациональные параметры гидрорежущей установки. Изменение температуры при дросселировании сжатой жидкости возникает из-за эффекта Джоуля-Томса. Вывод о том, что повышение температуры гидроструи обусловлено главным образом эффектом Джоуля-Томса, следует из сравнения температуры водяной струи и струй других жидкостей. Наблюдается повышение температуры гидроструи с уменьшением теплоёмкости жидкости. Экспериментальное исследование этого эффекта позволяет ответить на важный для конструктора вопрос, как далеко можно идти в сторону повышения давления при разработке гидрорезательного оборудования. Если не предпринимать никаких специальных приемов охлаждения струи, то при давлениях порядка 700МПа для используемых нами сопел с диаметрами выходных отверстий 0,1-0,8мм температура водяной струи достигает значения 100°C.

Проведенный эксперимент показал, что понижение температуры струи воды до минус 0,5°C, но не более, или добавление кристаллических частиц пищевой соли в высокоскоростную струю воды (при расходе соли менее 0,5л/мин), приводило к увеличению скорости резки (при давлении 150МПа и диаметре сопла 0,1мм) в сравнении с резкой водяной струей температуры 45°C (повышение температуры обусловлено эффектом Джоуля-Томса) мяса, имеющего температуру минус 5°C почти в 3 раза, а мяса при минус 25 °C - в 4 раза. При этом с увеличением скорости реза качество реза остается хорошее. Дальнейшее понижение температуры водяной струи (за счет понижения температуры режущей головки) приводит к рванному или разделительному резу.

При разрезании замороженного мяса с использованием струеформирующей головки с выходным диаметром 0,15-0,35мм и давлений воды 100-250МПа водяной струей с добавками кристаллических частиц пищевой соли («Экстра»), а также высокоскоростной струей с температурой на выходе из сопла минус 0,5°C, глубина прорезаемой щели достигаемая при этом, может быть получена при давлении на 30% меньше, чем при традиционной гидрорезке. Механизм данного явления основывается на представлении об образовании при отрицательных температурах в струе воды льдинок, играющих роль абразивных добавок.

Полученный результат свидетельствует, что в процессе гидрорезания замороженного мяса модифицированной рабочей жидкостью, имеется значительное присутствие гидравлического разрушения пищевого продукта, а также подтверждает необходимость учета динамических и структурных характеристик водяных струй высокого давления при определении рациональных параметров процесса резания охлажденной струей воды или струей воды с добавками (в качестве абразива) кристаллических частичек пищевой соли.

Доказана практическая целесообразность использования охлажденной высокоскоростной водяной струи до минус $0,5^{\circ}\text{C}$ и водяной струи с добавками пищевой соли с размерами кристаллических частиц меньше $0,5\text{мм}$ в качестве абразива, формируемой соплом с диаметром от $0,15$ до $0,35\text{мм}$ для разрезания мяса свинины и говядины глубокой заморозки, т.е. решена важная инженерная задача – предложен метод интенсификации процесса гидрорезания пищевых продуктов.

Влияния дозировок тыквенного пюре на реологические свойства мякиша хлеба из пшеничной муки высшего сорта

*Попова Н.В. *, Веретенников А.Н.***

**– Московский государственный университет пищевых производств*

***– Воронежская государственная технологическая академия*

Овощи и плодово-ягодное сырье, содержащие в своем составе пектиновые вещества, белки, целлюлозу, гемицеллюлозу, способны образовывать с белками муки белково-полисахаридные комплексы. При этом происходит увеличение влагоудерживающей способности клейковины, обусловленной содержанием в клеточном соке плодов, ягод и овощей электролитов, повышающих гидратацию белковых молекул и осмотическое давление в системе, что в свою очередь способствует стабилизации структуры теста, повышению качества хлебобулочных изделий, увеличению их выхода и замедлению процесса черствения.

Кроме этого, различные виды овощного сырья могут являться ингредиентами, позволяющими регулировать определенные технологические свойства основного сырья, обуславливающие реологические свойства полуфабрикатов и показатели качества готового хлеба. [1]

Выбор тыквенного пюре как рецептурного компонента связан с тем, что в последнее время все больше внимания уделяется разработке новых видов хлебобулочных изделий с использованием нетрадиционного растительного сырья, проявляющего определенные функциональные свойства, за счет содержащихся в нем незаменимых биологически активных веществ и позволяющих наиболее эффективным способом обеспечить население необходимыми нутриентами.

Поэтому целью настоящей работы являлось исследование влияния различных дозировок тыквенного пюре на изменение реологических свойств мякиша хлеба из пшеничной муки высшего сорта. Исследования проводили с использованием:

- информационно-измерительной системы на базе прибора вибровискозиметр SV-10 фирмы «A&D Company Ltd.» (см. рис.1), позволяющей определять коэффициент динамической вязкости пюре.
- информационно-измерительной системы на базе прибора «Структурометр СТ-1М» (см. рис. 2), позволяющей определять комплекс реологических характеристик мякиша хлеба.[2]



Рис.1.



Рис.2.

Концентрированное тыквенное пюре, получали из витаминной тыквы по технологии ВГТА (ТУ 9161-001-02069024-2009), включающей мойку и сортировку плодов, их грубое (с помощью шнекового измельчителя МШ-10000) и тонкодисперсное измельчение (посредством коллоидной мельницы КМ-100), тепловую обработку полученного пюре (в варочном аппарате ВНИИКП-2), подачу его (шестеренным насосом НМШ 2-40-1,6/16Б) в вакуум-выпарной аппарат, в котором происходило двухстадийное концентрирование за счет удаления влаги посредством нагрева распыляемого пюре в разреженной атмосфере вначале за счет контакта частичек пюре с нагретым воздухом, а затем за счет контакта пюре со стенками вакуум-аппарата.

На рис. 3 показано изменение вязкости тыквенного пюре в зависимости от температуры концентрирования в вакуум-выпарной установке.

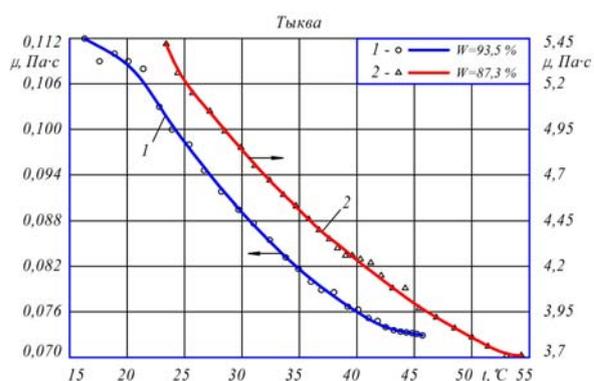


Рис.3. Зависимость изменения динамической вязкости тыквенного пюре от температуры при различных влажностях, W , %:

Анализ зависимостей изменения динамической вязкости тыквенного пюре в исследуемом диапазоне изменения температуры показал, что во всех случаях динамическая вязкость тыквенного пюре имеет тенденцию к снижению при повышении температуры.

Причем динамическая вязкость концентрированного пюре (см. кривую 2 рис.3.) уменьшается по линейному закону, а динамическая вязкость исходного пюре (см. кривые 1 рис.3.) уменьшается по экспоненциальному закону. Подобный характер изменения эффективной вязкости тыквенного пюре с повышением температуры

(кривые 1 и 2 рис.3.) определяется тем, что вязкостные силы преодолеваются за счет увеличивающейся кинетической энергии молекул. Увеличение температуры приводит к понижению эффективной вязкости тыквенного пюре за счет усиления влияния броуновского движения молекул, нарушающего их ориентацию при перемещении вдоль направления деформации.

При проведении исследований использовали концентрированное тыквенное пюре с влажностью 82,3%, которое вносили в количестве от 0 до 9% к массе муки с шагом 3%. Тесто в процессе проведения пробных лабораторных выпечек хлеба готовили безопасным способом по рецептуре батона нарезного.

На рис. 4. представлена диаграмма изменения общей деформации мякиша хлеба в зависимости от дозировок тыквенного пюре, которая показывает наибольшее значение этой условной реологической характеристики соответствующей дозировке пюре, равной 6%.

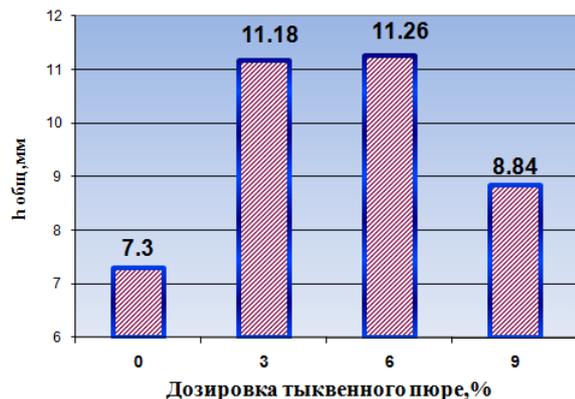


Рис.4. Влияние дозировки тыквенного пюре на изменение общей деформации хобца мякиша хлеба

Из диаграммы видно, что общая деформация мякиша хлеба при этой дозировке тыквенного пюре по сравнению с контрольной пробой увеличилась на 68%.

Таким образом, установлено влияние дозировки концентрированного тыквенного пюре на общую деформацию мякиша хлеба, являющуюся одним из основных показателей текстуры хлебобулочных изделий.

При этом дозировка тыквенного пюре в количестве 6%, обеспечила получение мякиша хлеба с наибольшей общей деформацией, равной 11,26мм.

- 1.Корячкина С. Я. Использование овощей в производстве мучных изделий. Диссертация. – М. 1987.
- 2.Максимов А.С., Черных В.Я. Реология пищевых продуктов. Лабораторный практикум. – М.: Издательский комплекс МГУПП, 2005, - 190 с.

Растекание низковязких расплавов по инертным подложкам

Spreading of Low-viscosity Melts over Inert Substrates

Проценко П., Гусев С., Тимошенко В., Боченков В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 3, ГСП-1

Основной движущей силой растекания расплава по твердой поверхности является суммарное снижение избыточной свободной поверхностной энергии границ раздела жидкость/газ, жидкость/твердое и твердое/газ. Процесс часто осложняется одновременным растворением материала подложки в расплаве [1] или формированием новой фазы на границе раздела жидкость / твердое [2]. При рассмотрении частного случая, в котором влиянием побочных процессов на растекание можно пренебречь, принято выделять три возможных режима растекания в зависимости от основного механизма диссипации энергии. Это (i) кинетический режим, в котором скорость растекания ограничивается диффузионной подвижностью атомов жидкости на линии смачивания, (ii) инерционный – скорость растекания ограничена силами инерции, и (iii) вязкий – скорость растекания ограничена вязкой диссипацией в объеме капли [3]. Известно, что растекание достаточно вязких расплавов, таких как силикатные стекла, хорошо описывается вязкой моделью, предложенной Де Женом [4].

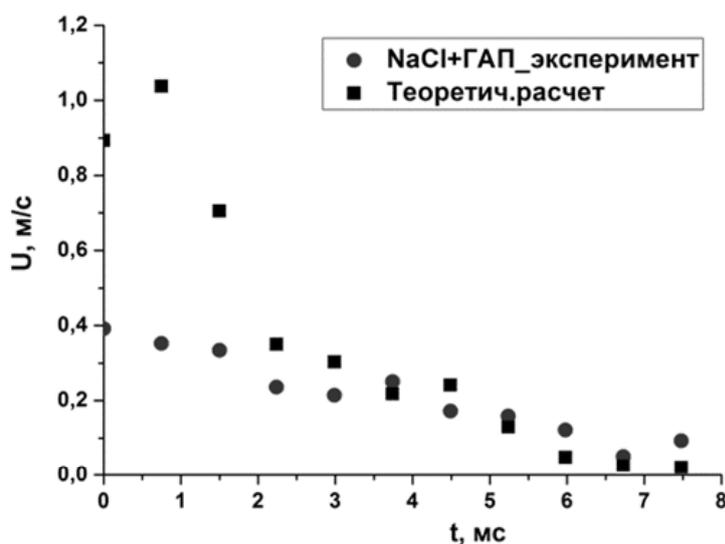


Рис. 1. Зависимость экспериментальной и рассчитанной в рамках модели [4] скорости растекания расплава NaCl по поверхности гидроксиапатита от времени. 866 °C на воздухе.

В случае относительно низковязких расплавов, к которым можно отнести практически все жидкие металлы и расплавы многих солей, основной механизм

диссипации энергии в процессе растекания не выяснен. Теоретический анализ процесса вязкой диссипации в объеме капли осложняется сильным отклонением формы капли от сферического сегмента. Количество экспериментальных данных ограничено в связи со сложными условиями опытов (высокая температура, контролируемая атмосфера) и с необходимостью регистрации изображения капли с высокой частотой съемки (процесс растекания капли миллиметрового размера может занять около 10 мс).

Целью представленной работы был анализ кинетики растекания низковязких расплавов на примере двух систем различной природы: расплав Ag-Cu равновесного состава на поверхности меди и расплав NaCl на поверхности гидроксипатита. Несмотря на существенную разницу на уровне характера химических связей и взаимодействий в этих системах растекание происходит по сходному сценарию. На начальном этапе (примерно 3-5 мс) наблюдается растекание в инерционном режиме, при этом начальная скорость линии смачивания составляет 0.2-0.4 м/с. Затем скорость растекания снижается и процесс можно описать в рамках представлений о вязкой диссипации энергии в объеме жидкой фазы.

Для количественного описания кинетики растекания в режиме вязкого трения использовали две модели: модель, учитывающую только диссипацию в небольшой области жидкости вблизи линии смачивания [4] и разработанную Суммом для случая малых краевых углов, когда диссипация происходит во всем объеме тонкого растекающегося слоя [5]. Было показано, что в обоих случаях растекание расплава лучше описывается в рамках представлений, развитых в работе [4].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 08-08-01000-а.

1. P. Protsenko, O. Kozlova, R. Voytovych, N. Eustathopoulos. Dissolutive wetting of Si by molten Cu. *Journal of Material Science* **53** (2008), pp. 5669-5671
2. P. Protsenko, A. Terlain, V. Traskine, N. Eustathopoulos. The role of intermetallics in wetting in metallic systems, *Scripta Materialia* **45** (2001), pp. 1439-1445.
3. N. Eustathopoulos, M. Nicholas, B. Drevet. *Wettability at high temperatures*. Pergamon, Oxford, 1999
4. П.Ж. Де Жен. Смачивание: статика и динамика. *Успехи физических наук*. **151** (1987), с. 619-681.
5. Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. *Физико-химические основы смачивания и растекания*. Москва, «Химия», 1976.

**Особенности реологического поведения динамически
вулканизованных смесей ПП с различной молекулярной массой и
СКЭПТ**

**Peculiarities of Rheological Behavior of Dynamically Vulcanized
Blends Based on PP with Various Molecular Weight and EPDM**

Прут Э.В., Мединцева Т.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, evprut@center.chph.ras.ru

Динамически вулканизованные смеси полиолефинов с эластомерами должны обладать хорошими реологическими показателями, чтобы их можно было многократно перерабатывать методами, характерными для термопластов. Вязкость данных материалов зависит от многих факторов, в том числе и от молекулярных характеристик исходных компонентов. В данной работе было исследовано реологическое поведение смесей ПП/СКЭПТ в зависимости от молекулярной массы (ММ) термопласта и типа вулканизирующего агента, используемого в процессе динамической вулканизации. Течение смесей было исследовано методом капиллярной микровязкозиметрии.

Показано, что ММ ПП существенно влияет на вязкостные показатели смесей ПП/СКЭПТ. Добавление 25 мас.% невулканизованного СКЭПТ понижает вязкость смеси, содержащий ПП с наибольшей ММ, и немного повышает вязкость остальных смесей. Дальнейшее увеличение содержания СКЭПТ практически не изменяет вязкость смесей на основе ПП с наибольшей ММ и увеличивает вязкость остальных смесей, таким образом они постепенно сближаются.

Процесс динамической вулканизации существенно повышает вязкость смесей на основе 25 мас.% СКЭПТ, полученных с использованием серосодержащей вулканизирующей системы, и приводит к более сильной аномалии вязкости по сравнению с невулканизованными смесями. Увеличение напряжения сдвига уменьшает различие в вязкостях для невулканизованных и динамически вулканизованных смесей. Вязкость смеси на основе ПП с наибольшей ММ практически на порядок выше остальных. Динамически вулканизованные смеси с содержанием 50 и 60 мас.% каучука не текут в исследованном диапазоне напряжений сдвига.

Смеси, полученные с использованием фенолформальдегидной вулканизирующей системы, обладают текучестью вплоть до 60 мас.% каучука в отличие от серных вулканизаторов. Их вязкость также возрастает с увеличением ММ ПП и количества СКЭПТ. При этом вязкости смесей на основе 25 мас.% СКЭПТ, сшитых с помощью фенолформальдегидной системы, практически на порядок ниже, чем серных аналогов. Очевидно, особенности реологического поведения исследованных материалов определяются различиями их морфологической структуры, вязкоупругими свойствами каучуков, вулканизованных серной и фенолформальдегидной системами, а также различной плотностью их сшивки.

Химический состав молекул биodeградируемых полиоксиалканоатов

The Chemical Composition of Biodegradable Polyoxyalcanoates

Ребров А.В., Антипов Е.М., Князев Я.В., Герасин В.А.

ИНХС РАН, г. Москва, arebrov@ips.ac.ru

Среди перспективных заменителей современных крупнотоннажных полимеров видное место занимают полиоксиалканоаты (ПОА). Достоинствами этих алифатических полиэфиров являются возможность ферментативного синтеза из возобновляемого сырья, биodeградируемость, биосовместимость, гидрофобность, высокие барьерные свойства и т.д.

Объектами данного исследования стали сополимеры оксибутирата (ОБ) с оксивалератом (ОВ) с различным соотношением компонентов – от 0 до 50% ОВ, полученные сотрудниками Института биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН. Первоначально предполагали, что синтезированные сополимеры имеют статистический характер распределения звеньев ОБ-ОВ по цепи.

По данным ДСК у полимеров, содержащих сомономер (звенья валерата), наблюдается значительное снижение теплоты плавления кристаллитов ПОБ (и, следовательно, степени кристалличности) по сравнению с «чистым» полимером. Однако, температура плавления кристаллитов ПОБ снижается всего на 7 градусов при введении большого количества (50 %) звеньев валерата.

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что даже при соотношении ОБ и ОВ 50:50 в сополимерах присутствуют только кристаллиты с орторомбической решеткой, характерной для чистого ПОБ. Кривые ДСК для сополимеров с большим количеством ОВ (более 36%) не имеют унимодального вида. В первом приближении их можно разделить на две составляющие – низко- и высокотемпературную.

С целью объяснить столь сложный характер их природы мы провели закалку сополимера с 50% ОВ с 160°C (непосредственно перед наиболее высокотемпературным и довольно узким пиком плавления) с последующим отжигом при комнатной температуре. Время отжига варьировали от 0 мин. до 3 суток. По результатам ДСК обнаружено, что мере возрастания времени отжига кривые в «низкотемпературной» области плавления имеют все более сложный характер, при этом интегральная теплота плавления в области до 160°C значительно возрастает. В то же время как положение пика при 170°C, так и его площадь практически не меняются.

Использование оборудования для экспрессной рентгеновской дифрактометрии показало следующие результаты. По мере отжига тип кристаллической решетки остается неизменным, но существенно увеличивается интегральная степень кристалличности. Кроме того, было обнаружено, что параметры «а» и «b» имеют явную тенденцию к возрастанию, а зависимости размеров областей когерентного рассеяния имеют немонотонный характер.

Объяснить полученные данные можно следующим образом. Исследованные сополимеры далеко не являются чисто статистическими. Об этом говорит, в первую очередь, тот факт, что даже при одинаковом соотношении звеньев ОБ и ОВ картины рентгеновского рассеяния не имеют чисто аморфного характера, а степень кристалличности по данным РСА превосходит 30%. В литературе описаны ситуации, когда относительно небольшое количество звеньев валерата (менее 20%) способны входить в кристаллическую решетку ПОБ, слегка искажая ее.

Однако в нашем случае химическая структура цепей изученных сополимеров представляется, в первом приближении, состоящей из нескольких типов фрагментов. Первый из них - это значительные по длине блоки индивидуального ПОБ (или даже целые молекулы). Именно их кристаллиты дают пик плавления при 170°C. Второй тип фрагментов представляет собой более мелкие блоки ПОБ, образующиеся при синтезе вследствие присутствия в цепи звеньев ОВ, и плавящиеся при менее высоких температурах. К третьему фрагменту можно отнести блоки полиоксибутирата с включениями звеньев ОВ, способными входить в кристаллическую решетку ПОБ, как упомянуто выше. Такие кристаллиты способны к плавлению при более низких температурах из-за значительных нарушений решетки. И, наконец, в цепи присутствуют случайно расположенные звенья ОБ и ОВ, не способные к кристаллизации и которые, наряду с «чистыми» протяженными блоками ПОБ (как и в индивидуальных кристаллизующихся полимерах) образуют аморфную фазу. Этим и объясняется падение степени кристалличности с возрастанием доли второго компонента. Наличие сложного вида термограмм при значительной доли ОВ легко объяснить последовательным плавлением кристаллитов, образованных первыми тремя фрагментами.

Закалка со 160°C позволила удалить из системы кристаллиты из фрагментов цепей второго и третьего типа. Последующий отжиг дал возможность их последовательной кристаллизации, что нашло отражение в мультиплетном характере плавления. Неудивительно, что в процессе отжига интегральная степень кристалличности возрастала. Кроме того, кристаллизация фрагментов третьего типа

увеличивала усредненные по всем кристаллитам параметры решетки ПОБ. Что касается средних размеров кристаллитов, то, по всей видимости, на начальных этапах отжига происходила докристаллизация фрагментов первого типа, а на последующих этапах снижение этих усредненных значений вызвано преобладающей кристаллизацией фрагментов второго и третьего типа.

Таким образом, применение методов РСА и ДСК в нетрадиционном варианте (используя закалку и отжиг) позволило сделать заключения о характере химического строения макромолекул сополимеров оксибутирата с оксивалератом.

Работа выполнена при поддержке ПФИ ОХНМ-3 и РФФИ (грант № 10-03-00878-а)

Реологические свойства супрамолекулярных гидрогелей на основе L-цистеина и ионов металлов, как перспективных систем для применения в медицинской практике

Rheological Properties of Supramolecular Gels Based on L-cysteine and Metal Ions as Perspective Systems for Application in Medicine

Рощина О.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М., Кузьмин Н.И.

*Химико-технологический факультет Тверского государственного университета
Тверь, Садовый переулок, 35*

В последнее время супрамолекулярные гидрогели привлекают все больше внимания из-за возможности их биотехнологических и биоинженерных применений в медицине. Широко описаны такие системы на основе полиэтиленгликоля и хитозана, некоторых органических кислот и пиридинов, аминокислот и т.д.

Объектами данной работы являлись водные растворы и гидрогели на основе аминокислоты L-цистеина и различных ионов металлов. Стоит отметить, что как цистеин, так и многие ионы металлов обладают ярко выраженными биологически активными свойствами. Все это делает перспективным применение исследуемых систем в медицинской практике: хирургии, ожоговой практике, стоматологии, фармакологической практике.

Уникальными особенностями исследуемых супрамолекулярных гидрогелей является их структурирование при низком содержании дисперсной фазы и явление тиксотропии. Реологические свойства подобных систем в силу методических сложностей изучены недостаточно. В то же время знание этих свойств необходимо при создании конкретных систем с заданными характеристиками, например медицинских препаратов. Кроме того, низкоконцентрированные супрамолекулярные гидрогели являются примером самоорганизующейся структуры фрактального типа, что привлекает внимание к их изучению в рамках фундаментальной науки. В установлении связи структура – свойство важны реологические испытания гидрогелей в совокупности с прямыми физическими методами (динамическое светорассеяние, просвечивающая электронная микроскопия, оптическая спектроскопия) и расчетными методами (метод молекулярной динамики и квантово-химические расчеты).

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей гелеобразования цистеин-серебряных растворов реологическими и структурными методами, перечисленными выше.

Суммарная концентрация растворенных веществ в исследуемых системах (L-цистеин, нитрат серебра и иницирующие добавки) составляла 0,02-0,5%. Температурный диапазон исследования гелеобразования 15-30°C. В качестве электролитов-инициаторов гелеобразования использовались различные одно и двухзарядные анионы.

При помощи ротационной вискозиметрии (реометр RheoStress 1, Haake) мы изучали реологические свойства (кривые течения и вязкости), частотные зависимости модулей упругости и комплексной вязкости водных растворов и гидрогелей различной концентрации в отсутствии и присутствии добавок различных электролитов, при различной температуре, в разных растворителях.

Соотнесение данных реологических исследований гидрогелей с данными метода динамического светорассеяния, позволило сделать выводы об образовании различных структур в зависимости от концентрации растворенных веществ. Наличие различных кластерных структур подтверждается результатами исследований методом динамического светорассеяния. С точки зрения реологии это выражается в различном соотношении вязких и упругих свойств изучаемых гидрогелей, различном пределе течения и т.д.

Были проведены исследования кинетики перехода золь/гель при различных условиях.

В результате удалось установить диапазоны условий образования систем на основе L-цистеина и ионов металлов с высокими вязкоупругими свойствами. Это в свою очередь позволило получать системы с оптимальными заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 г.)», проект №2.1.1.6867

**Гемореологическая эмболизация микрососудов как возможное
осложнение при гемолитических анемиях**

**Hemorheological Embolisation of Microvessels as Possible
Complication at Hemolytical Anemias**

Сабекия Ж.Д., Ершова Л.И., Цветаева Н.В.

Гематологический научный центр РАМН

Москва, Новый Зыковский пр-д, 4

Нарушение реологических свойств крови, гемолиз существенно осложняют течение гематологических заболеваний, вызывая изменения микроциркуляции крови, стазы, ишемии, венозные гиперемии. В литературе встречаются лишь разрозненные данные по изменению показателей текучести крови у больных гемолитическими анемиями (ГА). Если ГА развивается на фоне лимфопролиферативных заболеваний и других злокачественных опухолей, болезней соединительной ткани, хронического гепатита, почечной недостаточности, микро- и макрогемореологические изменения могут существенно осложнять основное заболевание. При гемолитических анемиях происходит первичное или вторичное повреждение мембраны эритроцита аутоантителами, Т-популяциями лимфоцитов. Цель нашего исследования: изучить показатели агрегатного состояния эритроцитов, их деформации и интенсивность эритродиереза в динамике гемолитических процессов. Была исследована кровь больных аутоиммунной гемолитической анемией. Измерялись следующие показатели: β -гидродинамическая прочность агрегатов, Ia(2.5)-прочность самых крупных агрегатов, T1- время образования линейных агрегатов, T2- время образования крупных агрегатов, Ht- гематокритная величина, IR- индекс ригидности эритроцитов, ВК- асимптотическая вязкость крови, ВП- вязкость плазмы, СКРЭ- суммарная кислотная резистентность эритроцитов, Реак- показатель деформации эритроцитов (1500с⁻¹).

Во всех случаях у больных с ГА наблюдается снижение деформируемости эритроцитов в 4-5 раз; более значительное снижение фильтрации эритроцитов было в 25 % случаев. При исследовании способности эритроцитов к агрегации и дезагрегации показано, что у больных с гемолитическими анемиями снижена скорость образования линейных агрегатов эритроцитов в нативной крови (T1) в сочетании с замедленным процессом T2 (вторая волна) и уменьшен показатель деформации эритроцитов почти вдвое. У 50% больных распад гидродинамически прочных (β) и крупных агрегатов

(Ia(2.5) был замедлен. Суммарная кислотная резистентность эритроцитов в большинстве случаев была повышена, в основном, за счет высокостойких ригидных форм эритроцитов, что свидетельствует при низком эффекте строматолиза об увеличении их внутриклеточной элиминации. Блокада системы МФС может усилить процесс «сладжа» и при неразрешимости его – усиление процесса гемокоагуляции. Таким образом, несмотря на практически неизменные показатели вязкости крови и плазмы при всех скоростях сдвига микрореологическая картина ГА может существенно усилить полиорганную патологию.

Влияние природы и концентрации электролита на реологические характеристики гидрогелей на основе цистеина

Савельева В.С.¹, Спиридонова В.М.¹, Ильин С.О.², Пахомов П.М.¹.

¹Тверской государственный университет. Тверь, Садовый переулок, 35

²Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топичева РАН. Москва Ленинский проспект, 29

Продолжено исследование открытого в 2001 году низкоконцентрированного гидрогеля на основе аминокислоты L-цистеина и нитрата серебра. Данный объект исследования представляет собой супрамолекулярный гель, состоящий из молекул меркаптида серебра и его ионов, а так же небольшого количества электролита (сульфата, вольфрамата, молибдата натрия) необходимого для инициирования в системе процесса гелеобразования. Необходимо отметить, что данные компоненты биологически активны, не токсичны, и тем самым способны придавать данному гидрогелю уникальные лечебные свойства. В связи с тем, что пространственная сетка гидрогеля образуется за счет слабых (не ковалентных) взаимодействий, ее структура и прочность могут резко меняться в зависимости от природы и концентрации электролита используемого для инициации процесса гелеобразования. Поэтому целью данной работы является изучение наиболее благоприятного для гелеобразования состава и концентрации электролита, с помощью реологических методов.

Исследования проводили на реометре Physica MCR 101. В качестве рабочего узла был выбран узел плоскость-плоскость, осциллирующий режим с амплитудой сдвига 1%, момент вращения и осцилляции 0,1 мкНм, частота деформации 0,1-40Гц, режим деформации 0,1 – 1000.

В результате исследования были получены зависимости вязкости от концентрации, состава электролита, напряжения и скорости сдвига; кривые течения, а так же определены значения модулей упругости и потерь, предел текучести и комплексная вязкость для каждого случая.

Полученные кривые течения позволяют заключить, что исследуемые гидрогели обладают выраженной структурой, которая при прикладывании нагрузки разрушается, а после ее снятия восстанавливается, тем самым, подтверждая тиксотропный характер образующейся гель-сетки. Исследование значений максимальной вязкости, модулей упругости и пределов текучести показало, что использование смеси электролитов

увеличивает значение максимальной вязкости, причем для смеси (вольфрамата и молибдата натрия оптимальным является соотношение 50/50%, а для смеси вольфрамата и сульфата натрия 70/30% соответственно). Для этих соотношений значения максимальной вязкости достигают 10^3 Па*с.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 г.)», проект №2.1.1.6867

**Математическое моделирование твердофазной экструзии
фторполимеров**
Mathematical Modeling of Ftorpolymers Extusion in a Firm Phase

Стельмах Л.С.

*Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН*

142432 Московская обл., г.Черноголовка, ул. Институтская 8

e-mail: stelm@ism.ac.ru

Для теории твердофазной экструзии важную роль играет учет реологических факторов, так как в нашем рассмотрении объектом деформирования является сжимаемый структурированный полимерный материал. Таким образом, особенностью моделирования этого процесса является необходимость учета динамики структурообразования и технологических условий протекания процесса. Совершенствование технологического процесса твердофазной экструзии и оборудования обработки композиционных материалов с использованием метода математического моделирования является в настоящее время актуальным.

В настоящей работе представлена неизотермическая математическая модель процесса твердофазной плунжерной экструзии вязкого структурированного материала. Эта модель является развитием ранее нами разработанных неизотермических реодинамических моделей твердофазной экструзии тугоплавких материалов. Важным моментом настоящего теоретического описания является учет зависимости вязкости от плотности сжимаемого материала, температуры и структурного параметра. Физический смысл структурного параметра может быть разным, и в теоретическом описании не конкретизируется природа взаимодействия частиц. Особенностью является учет не только процессов уплотнения и структурообразования, но и тепловых процессов протекающих при твердофазной экструзии вязких материалов. Важно только, что материал в целом имеет пространственную структуру и эта структура может разрушаться под действием внешних нагрузок. Заметим, что физические представления о течении как о процессе структурных превращений, аналогичном химической реакции, протекающей в прямом и обратном направлениях (разрушение и восстановление структуры) характерны для различных структурных теорий вязкости. Однако в рамках этих теорий не учитывалась реодинамика материала.

Для исследования процесса структурных превращений используем модель течения двухкомпонентной жидкости с учетом кинетики взаимного превращения структурных единиц. Пусть реологическая система состоит из структур типа А и В с концентрацией их в объеме a и $b=1-a$. По аналогии с задачами химической кинетики суммарную скорость превращения структуры по схеме $A \xrightleftharpoons{\quad} B$ будем определять по формуле

$$\Phi = -k_1 \exp(p\sigma)a + k_2(1-a),$$

где $a = a(z;t)$ – степень структурных превращений, $k_1 \exp(p\sigma)$ – коэффициент скорости разрушения структуры (характеризует снижение эффективной энергии активации), $k_2 = const$ – коэффициент скорости накопления числа сшивок. Как известно, под воздействием механического поля происходит деформация связей в разрушаемой структуре, зависящая от величины напряжения, и ориентации хаотично направленных молекулярно-кинетических единиц, зависящая от градиента скорости. В случае твердофазной экструзии фторполимеров ориентационный поворот затруднен и снижение эффективной энергии активации происходит под действием лишь сжимающего (или растягивающего) напряжения (это относится к механической деструкции полимеров).

В рамках предложенного подхода, при котором взаимосвязано рассматривается реодинамика, теплообмен и процесс структурных превращений, проведен анализ динамики процесса деформирования структурированных систем. Результаты теоретических исследований качественно согласуются с экспериментальными исследованиями неустойчивости твердофазной экструзии фторполимеров. Показано (для фторопласта), что при уменьшении диаметра фильеры время уплотнения меньше, чем время экструзии, при этом материал становится твердообразным и вследствие этого возникает неустойчивый режим течения. Наиболее распространенное и общепризнанное объяснение этого механизма неустойчивости состоит в следующем: при повышении скорости сдвига материал из текучего состояния переходит в высокоэластическое; накапливаются большие обратимые деформации, в то время как релаксационные процессы не успевают пройти.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы», код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355 и программы ФЦП 1.2.1, код НК-46П(1)/ПЗ97.

Кинетика реологического поведения ржаного теста при замесе

Сулимов С.А., Быкова Н.Ю., Черных В.Я.

Московский Государственный Университет пищевых производств

Замес теста является важнейшей начальной технологической операцией производства хлебобулочных изделий, на которой происходит, во-первых, формирование теста как единой системы из разрозненных ингредиентов и, во вторых, придание этой системе физико-химических свойств, обеспечивающих оптимальное протекание коллоидных, биохимических и микробиологических процессов на последующих технологических операциях производства хлеба [1].

На кафедре технологий хлебопекарного и макаронного производств МГУПП было установлено, что момент готовности ржаного теста, имеющего коагуляционной структуру наступает не в максимальной точке изменения его консистенции при замесе, как это наблюдается у пшеничного теста [1], а значительно позже при переходе на плато- фазу [2].

Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния продолжительности замеса ржаного теста на изменение его реологических характеристик и на показатели качества готовых хлебобулочных изделий.

При определении оптимальной продолжительности замеса ржаного теста проводили анализ реологических свойств ржаного теста, контролируемых с помощью прибора «Структурометр СТ-1М» и показателей качества хлеба - органолептических и физико-химических. Тесто замешивали в месильной емкости S300 прибора “Dor-corder СЗ” при частоте вращения месильных органов 63 об/мин с продолжительностью: 3, 6, 9, 18 и 30 мин (см. рис. 1).

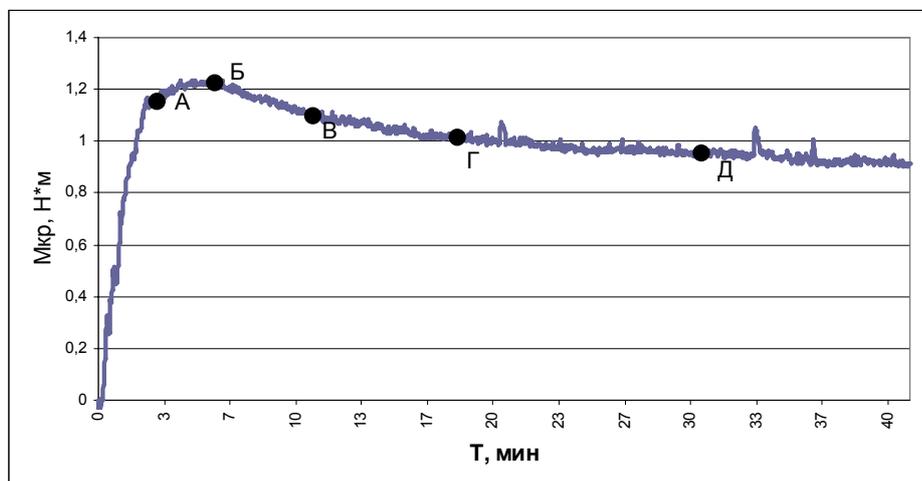


Рис. 1. – Кинетика изменения консистенции ржаного теста в процессе замеса
Реологические свойства ржаного теста, определяемые после замеса сведены в таблицу №1.

Таблица №1. Изменение реологических характеристик ржаного теста в зависимости от продолжительности его замеса.

Наименование	Продолжительность замеса, мин				
	3	6	9	18	30
Адгезионное напряжение $\sigma_{адг}$, Н	3088,508	2948,713	2808,917	2682,915	2703,991
Скорость мгновенной релаксации напряжений λ_1 , с-1	0,773796	0,841663	0,909529	0,931775	0,693621
Скорость длительной релаксации напряжений λ_2 , с-1	0,047898	0,050706	0,053513	0,050926	0,041726
Общая деформация $h_{общ}$, мм	3,4	3,95	4,5	5,24	6,33
Коэффициент динамической вязкости η_1 , Па·с	37448,99	30537,27	23625,55	21191,05	23666,18
Коэффициент динамической вязкости η_2 , Па·с	345995,3	288393,8	230792,3	223905,7	222994,9
Период длительной релаксации τ , с	20,87752	19,78234	18,68716	19,63643	23,96593

Из анализа полученных данных видно, что при увеличении продолжительности замеса ржаного теста с 3 мин до 30 мин показатель его общей деформации линейно возрастает с 3,4 мм до 6,3 мм (рис. 2), это связано с изменением кинематической вязкости теста, обусловленной пенообразующей способностью водорастворимых белков.

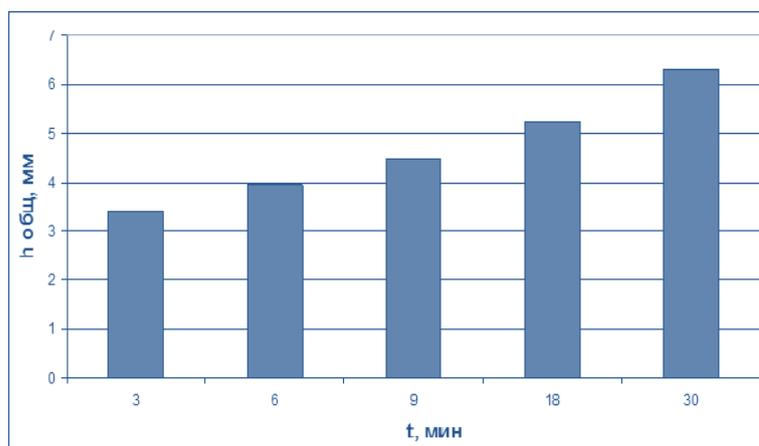


Рис. 2. – Изменение общей деформации ржаного теста в зависимости от продолжительности его замеса

Исследование процесса брожения ржаного теста проводили с использованием прибора Rheofermentometer F3. По полученным данным была определена оптимальная продолжительность созревания ржаного теста и оптимальная продолжительность окончательной расстойки тестовых заготовок, необходимых для проведения пробных лабораторных выпечек, с целью установления влияния продолжительности замеса теста на показатели качества готового хлеба. Выпечку хлеба проводили в печи Miwe-condo при температуре пекарной камеры 230°C, в течение 30 мин.

Выпеченные пробы хлеба с различной продолжительностью замеса ржаного теста анализировались по физико-химическим и органолептическим показателям. Балльная оценка качества ржаного хлеба и текстурный профиль его мякиша в зависимости от различной продолжительности замеса теста приведены в таблицах №2 и №3.

Таблица №2. Текстурный профиль мякиша ржаного хлеба в зависимости от продолжительности его замеса.

Наименование	Продолжительность замеса, мин				
	3	6	9	18	30
Усилие нагружения F , Н	41355,94	40671,97	39988,01	37550,77	37329,2
Период длительной релаксации $T(T=1/\lambda_2)$, с	31,49611	31,67664	31,85717	32,34083	34,44316
Скорость мгновенной релаксации напряжений λ_1 , с-1	0,407079	0,408146	0,409212	0,409962	0,382228
Скорость длительной релаксации напряжений λ_2 , с-1	0,03175	0,03157	0,03139	0,030921	0,029033
Модуль упругости E_1 , Па	29770,68	31430,62	33090,57	39857,81	41450,96
Модуль упругости E_2 , Па	19949,58	21108,32	22267,06	27507,96	32274,54
Модуль упругости E_3 , Па	47860,86	49206,75	50552,64	62479,23	75116,6
Коэффициент динамической вязкости η_1 , Па·с	73132,27	76998,18	80864,09	97223,16	108445,6
Коэффициент динамической вязкости η_2 , Па·с	628334,3	668849,9	709365,5	889630,3	1111637
Общая деформации $h_{общ}$, мм	7,68	7,05	6,79	7,08	6,62
Пластическая деформация $h_{пл}$, мм	3,87	3,46	3,04	3,67	3,16
Упругая деформация $h_{уп}$, мм	3,81	4,81	4,81	3,41	3,46

Таблица №3. Детмольдская балльная система оценки ржаного хлеба с различной продолжительностью замеса ржаного теста.

Показатель	Максимальная оценка, баллы	Продолжительность замеса, мин				
		3	6	9	18	30
Форма, объем	2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Корка	2	1,5	1,5	1,5	1,8	1,8
Мякиш						
а) пористость	5	3,8	4,0	4,4	5,0	4,8
б) эластичность	3	2,5	2,5	2,7	2,7	2,8
в) структура	2	0,5	0,7	1,5	1,9	1,8
Органолептическая оценка	5	3,0	4,2	4,4	4,6	4,5
Кислотность	1	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
Всего	20	13,8	15,4	17,0	18,6	18,5

Таким образом, на основании проведенных исследований была установлена оптимальная продолжительность замеса ржаного теста, равная 18 мин., обеспечивающая получение готового хлеба наилучшего качества.

Литература.

1. Черных В.Я., Салапин М.Б., Лясковский Ю.П. Применение микро-ЭВМ для контроля и управления технологическими процессами производства пшеничного хлеба. МТИПП, М., Учебное пособие.1988. – 140с.
2. Черных И.В. Совершенствование технологии ржаного и ржано-пшеничного хлеба на основе оптимизации биотехнологических свойств полуфабрикатов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. МГУПП, М.: 2009. – 26с.

Гемореологические нарушения у больных с хроническими цереброваскулярными заболеваниями на фоне метаболического синдрома

Танащян М.М., Ионова В.Г., Омельченко Н.Г., Орлов С.В., Костырева М.В., Шабалина А.А.

Научный центр неврологии РАМН, г. Москва, Волоколамское шоссе, 80

В настоящее время выявлено множество причин, являющихся предикторами развития ишемических нарушений мозгового кровообращения. Показано, что при сочетании ряда факторов риск развития острой сердечно-сосудистой патологии (ишемический инсульт и инфаркт миокарда) у больных с хроническими сосудистыми заболеваниями многократно возрастает. Метаболический синдром представляет собой сочетание наиболее значимых таких факторов и включает нарушения углеводного и жирового обмена, дислипидемию и артериальную гипертензию.

Важным патогенетическим звеном многих состояний, сопровождающих МС, являются нарушения систем гемореологии и гемостаза. Вместе с тем, недостаточно проработан вопрос о взаимовлиянии метаболического синдрома и этих процессов в организме у больных с хроническими формами недостаточности мозгового кровообращения, что и явилось целью настоящего исследования.

Материалы и методы исследования. В наше исследование были включены 88 пациентов, страдавших хроническими цереброваскулярными заболеваниями (дисциркуляторная энцефалопатия I–II ст.) (ХЦВЗ). У 44 из них согласно критериям, Международной федерации по сахарному диабету (IDF), 2005 г был верифицирован метаболический синдром, оставшиеся 44 пациента составили контрольную группу.

С помощью ротационного вискозиметра АКР-2 определялась вязкость крови (ВК) на различных скоростях сдвига (210, 10 с⁻¹). Гематокрит (Ht) исследовался по общепринятой методике на гематокритной центрифуге с дальнейшим вычислением.

Результаты. У пациентов с ХЦВЗ на фоне МС ВК 210 с⁻¹ превышала нормальные значения, составляя, в среднем, 7,4 [7;8,4] мПа*с, и достоверно отличалась от подобного показателя у больных без МС – 4,5 [4,1;4,8] мПа*с (p<0,05). Вязкость крови на скорости сдвига 10с⁻¹ у всех обследованных пациентов находилась в пределах нормальных величин, однако у пациентов с МС была также достоверно выше,

составляя, в среднем, 6,9[6,6;7,3] мПа*с , тогда как у больных без МС, она составляла 3,7 [3,4;4,0] мПа*с ($p < 0,05$).

При оценке уровней гематокрита среди обследованных пациентов, было выявлено, что значение гематокрита у больных с ХЦВЗ и МС находилось на верхней границе нормы, составляя 45 [42;48]%, у пациентов с ХЦВЗ без МС данный показатель не превышал норму – 44[41;47]%

Выводы. Метаболический синдром отрицательно влияет на гемореологические параметры, приводя к увеличению вязкости крови и гематокрита, что в свою очередь, ухудшает микроциркуляцию крови по сосудам головного мозга, приводя к прогрессированию ХЦВЗ.

**Растекание нанок капель свинца по поверхности меди:
молекулярно-динамическое моделирование**
**Spreading of Lead Nanodroplets over Copper Surface: Molecular
Dynamics Study**

Тимошенко В., Боченков В., Проценко П.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 3, ГСП-1

Растекание расплава по твердой поверхности - процесс, на котором базируются такие ключевые современные технологии, как литье, пайка, создание металлокерамических композитов и нанесение защитных покрытий. Целью представленной работы было изучение механизма растекания расплава свинца по поверхности монокристалла меди методом молекулярно-динамического моделирования.

Расчеты проводили с использованием свободно распространяемого молекулярно-динамического пакета программ LAMMPS на суперкомпьютерном комплексе «СКИФ-МГУ». Для описания межатомного взаимодействия использовали многочастичный потенциал, полученный в рамках метода погруженного атома (EAM) [1]. В качестве начальной конфигурации рассматривалась капля Pb сферической формы на поверхностях Cu (001), (111) и (110). Начальный диаметр капли составлял 3, 16 и 30 нм. По данным моделирования определяли зависимость краевого угла смачивания, диаметра основания капли и площади межфазного контакта от времени. Характер движения расплава в объеме капли анализировали по траекториям движения отдельных атомов свинца.

Характерной особенностью при растекании капель диаметром 16 и 30 нм было формирование тонкой (1-2 атомных слоя Pb) пленки-прекурсора перед тройной линией смачивания после 2 нс растекания. Диаметр капли практически перестает меняться после 10 нс, а пленка продолжает растекаться до 100 нс. Скорость распространения пленки-прекурсора сильно зависит от направления относительно ориентации кристаллографических осей подложки и возможно определяется диффузионной подвижностью атомов свинца на поверхности меди. Получена зависимость краевого угла смачивания от размера капли

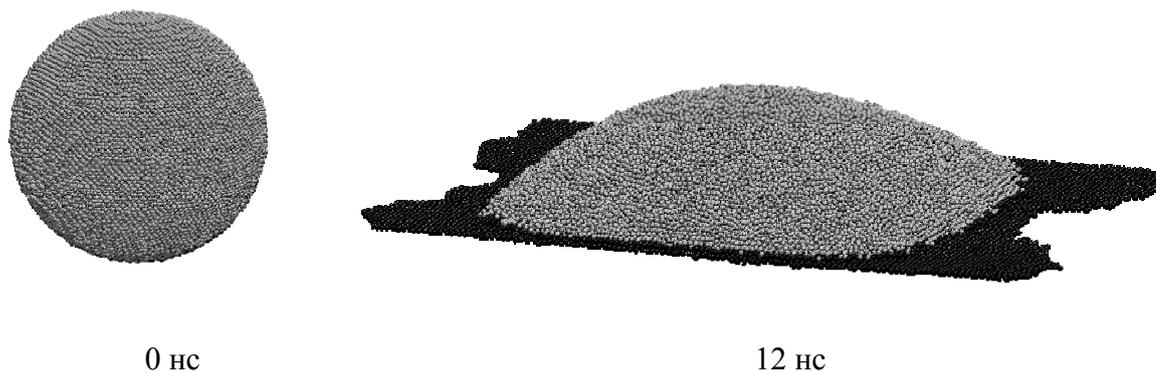


Рис.1. Начальная конфигурация капли расплава свинца(слева) и после растекания по поверхности Cu (110) (справа), видна пленка-прекурсор(выделена чёрным цветом)

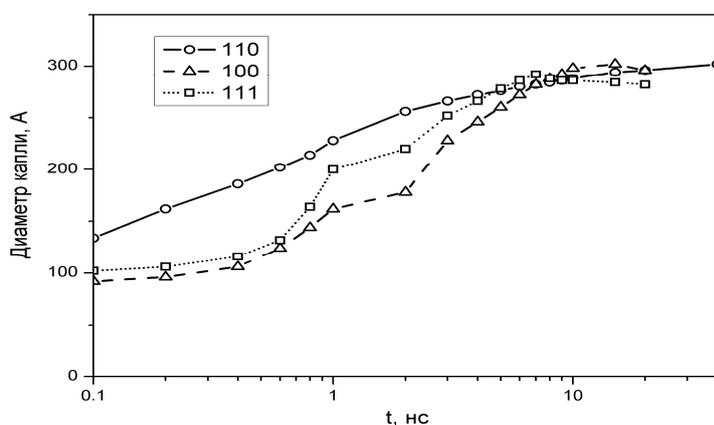


Рис. 2. Зависимость диаметра основания капли от времени при разных ориентациях подложки.

Показано, что капля с конечным краевым углом смачивания формируется на твердой поверхности покрытой пленкой расплава. Наличие пленки свинца на поверхности меди по-видимому снижает влияние ориентации подложки на диаметр основания и краевой угол смачивания – он составляет 31° , 31° и 33° для поверхностей (110), (100) и (111) соответственно. Это хорошо согласуется с результатами реальных экспериментов, указывающих на наличие адсорбционных пленок легкоплавкого компонента, уменьшающих поверхностную энергию твердой поверхности при смачивании в системах металлический расплав / твердый металл [2].

1.J.J. Hoyt, J.W. Garvin, E.B. Webb III, and M. Asta. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2003. V. 11. 287.

2.N. Eustathopoulos, M. Nicholas, B. Drevet. *Wettability at high temperatures.* Pergamon, Oxford, 1999

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 08-08-01000-а. В работе использованы вычислительные мощности суперкомпьютера «СКИФ-МГУ».

Особенности молекулярных потоков в узких щелевидных порах

Features of Molecular Flows in Narrow Slit-Like Pores

Товбин Ю.К.

*ФГУП "Научно - исследовательский физико-химический институт им. Л. Я Карпова",
Москва, 105064, ул. Воронцово Поле, 10; tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

В узких порах потенциал поверхностных сил оказывает существенное влияние на подвижность молекул и на их распределение по сечению поры. Для них гидродинамическое уравнение Навье - Стокса неприменимо из-за сильного градиента плотности флюида по нормали к поверхности и из-за наличия границы раздела газ-жидкость в области капиллярной конденсации. Чтобы обеспечить расчеты течений газа и жидкости в узких каналах был предложен новый подход - так называемая микроскопическая гидродинамика. Новый подход построен на основе модели решеточного газа, в которой учитывается собственный объем атомов и взаимодействия между атомами в квазихимическом приближении. Построенная система уравнений является системой в конечных разностях по приращениям координат (вместо дифференциальных производных). Диссипативные коэффициенты учитывают нелокальные свойства флюида. Модель охватывает изменения концентраций флюида от газообразного до жидкого состояния и широкий диапазон температур, включая критическую область, что позволяет рассматривать динамику течений пара, жидкости и паро - жидкостных флюидов при наличии капиллярной конденсации. При увеличении размера пор, полученные уравнения переходят в гидродинамические уравнения переноса для потоков газа или жидкости, сохраняя связь коэффициентов переноса с межмолекулярными потенциалами. Подход позволяет найти самосогласованные равновесные характеристики паро-жидкостной системы и коэффициенты переноса молекул, используя единый энергетический набор параметров атом-атомных потенциалов взаимодействия. Новый подход позволяет рассматривать каналы в нанометровом диапазоне от 1 до 100 нм. Разработан релаксационный метод выхода на квазистационарные режимы потоков. Обсуждаются влияние поверхностного потенциала адсорбент – адсорбат на времена выхода на квазистационарный режим и на коэффициенты диффузии и сдвиговой вязкости, а также на характеристики молекулярных потоков в узких щелевидных порах. В работе исследованы два вопроса транспорта молекул в узких щелевидных порах: 1) движение

мениска пар – жидкость, и 2) влияние интенсивности начальных возмущений равновесного распределения молекул на тип течений молекул.

В первом случае был рассмотрены типы динамические режимы течения жидкого одноатомного газа (аргона), содержащего пузырек пара в порах нанометрового диапазона при заданном перепаде давления на её концах. Показано, что при сильном притяжении атомов аргона малой плотности к стенкам поры преимущественно наблюдается пленочное течение. Уменьшение притяжения молекул к стенкам приводит к реализации режима проскальзывания флюида вдоль стенки канала. Обнаружено различие в средних скоростях движения жидкости и парового пузырька в квазистационарном режиме, которое обусловлено интенсивными неравновесными процессами обмена молекул на границах раздела жидкость – пар и пар - жидкость, то есть фазовыми переходами на обеих границах пузырька. На движущейся границе фазы происходит разрыв концентрации и скорости. Это отличается от движения пузырька в макропоре, когда не учитываются фазовые переходы, пузырек воздуха, помещенный в жидкость, движущуюся внутри канала малого диаметра, движется со средней скоростью жидкости.

Во втором случае обсуждает вопрос о корректности задания начальных условий при генерации молекулярного потока в узких порах. Исследовано влияние интенсивности начального возмущения равновесного состояния пара и жидкости в щелевидной поре шириной ~15 нм с разным потенциалом взаимодействия молекул со стенками поры. Впервые сформулирован вопрос о необходимости корректного задания начальных условий при формировании потоков в узких порах в молекулярных подходах. Наглядно продемонстрировано, что микрогидродинамический подход обеспечивает учет различий в разных способах создания одномоментного начального возмущения: одноточечные и распределенные способы генерации начальных возмущений давления δP приводят к разным результатам. Достигнутая малость величины δP позволяет перейти в моделированию практически любых механических внешних возмущений без внесения искусственных эффектов. Метод позволяет начать разработку моделей возмущений равновесных распределений, которые до этого даже не обсуждались, чтобы избежать искусственных эффектов при генерации потоков. Использование моделей начальных возмущений как временных процессов, а не одномоментных данных, позволит в будущем рассмотреть динамические процессы в реальных условиях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00035а) и Роснауки (Государственный контракт № 02.740.11.0615).

**Фазовые и реологические свойства растворов
гидроксипропилцеллюлозы, наполненных частицами Na-
монтмориллонита**

**Phase and Rheological Properties of Hydroxypropyl Cellulose
Solutions Filled with Na-montmorillonite Particles**

Толстых М.Ю., Макарова В.В., Васильев Г.Б., Шамбилова Г.К.

*Учреждение Российской Академии Наук Ордена Трудового Красного Знамени
Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

Методами вискозиметрии, оптической интерферометрии и поляризационной микроскопии исследованы растворы гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) ($M_w=80.000$) в воде, диметилсульфоксиде (ДМСО), пропиленгликоле (ПГ) и полиэтиленгликоле (ПЭГ) ($M_w=1500$), а также трехкомпонентные системы на основе вышеперечисленных растворов с добавлением 5% частиц Na-монтмориллонита (ММТ).

На основании анализа распределения концентраций в диффузионной зоне систем ГПЦ - растворитель построены фазовые диаграммы. Природа растворителя не оказывает заметного влияния на критическую концентрацию образования ЖК-фазы, которая во всех случаях составляет ~ 40 масс.% ГПЦ, но определяет особенности фазового равновесия в целом. Системы ГПЦ-ДМСО и ГПЦ-ПГ во всем исследованном температурном диапазоне (18-210°C) характеризуются только ЖК-равновесием, определяемым положением пограничной кривой (ЖК-ликвидус). Для растворов ГПЦ в воде характерно наличие бинодали с НКТС, под которой реализуется обычная для растворов жесткоцепных полимеров цепь переходов И-(И+ЖК)-ЖК с образованием в области высоких концентраций ГПЦ кристаллосольвата (КС). Фазовое равновесие растворов ГПЦ в ПЭГ 1500 осложнено наложением на ЖК-равновесие аморфного расслоения с ВКТР.

Реологические свойства изученных систем чувствительны к фазовым превращениям. Переход в ЖК-состояние сопровождается четко выраженным максимумом вязкости, а переход из двухфазной области в 100%-ную ЖК вызывает повышение вязкости. Зависимости вязкости от скорости сдвига для изотропных растворов типичны для растворов полимеров: с наличием участка наибольшей ньютоновской вязкости и структурной ветви, однако присутствие ЖК-фазы вызывает

поведение с пределом текучести. Степень аномалии вязкости возрастает с увеличением концентрации растворов и снижением температуры.

Полученные данные по реологии исследованных систем позволили дополнить результаты интерферометрии и уточнить положение линии ликвидуса, отделяющей область 100%-ной ЖК-фазы от двухфазной.

Введение наполнителя не оказывает существенного влияния на фазовое равновесие, но сказывается на реологических свойствах растворов. Так для ГПЦ-ПГ при добавлении Na-ММТ в изотропной и двухфазной областях наблюдается уменьшение вязкости, а при переходе в 100% ЖК-фазу вязкость наполненных систем возрастает. Для ГПЦ-ДМСО, ГПЦ-вода и ГПЦ-ПЭГ 1500 во всех фазовых состояниях абсолютные значения вязкости трехкомпонентных систем выше, чем у двухкомпонентных.

Работа поддержана грантом РФФИ 09-03-00285-а.

Особенности Тейлоровских вихрей крови в расширяющемся зазоре

*Фирсов Н.Н. *, Соколова И.А. **, Сирко И.В. *, Себякина А.Н. **

**- Российский государственный медицинский университет им Пирогова*

*** - НИИ Механики МГУ им Ломоносова*

****- НИИ Машиноведения РАН им Благоврова*

Исследованы вихри Тейлора при течении крови между внешним цилиндром и внутренним (вращающимся) имеющим вид усечённого конуса расширяющегося вверх. Зазор увеличивается от 1 мм до 4,5 мм, что позволяет рассчитывать критическое число Тейлора вдоль образующей. При изменении объёмной концентрации эритроцитов от 0,2 до 0,8 первый образованный вихрь смещается вверх в соответствии с изменением вязкости крови и соответственно числа Тейлора.

Образовавшиеся вихри в зазоре прибора несимметричны и вытянуты по вертикале цилиндра. Размеры Тейлоровского вихря по вертикале в 2,5 раза больше чем величина зазора между цилиндрами.

Реологические свойства расплавов смесей полипропилен/сополиамид/углеродные нанотрубки

*Цебренько М.В., Мельник И.А., Резанова Н.М., Цебренько И.А.
Киевский национальный университет технологий и дизайна
01011, г.Киев, ул. Немировича – Данченко, 2; E-mail;mfibers@ukr.net*

Одним из перспективных и многообещающих направлений развития современной науки и техники является разработка нанотехнологий, которые связаны с получением и использованием объектов, размеры которых измеряются в нанометрах. В наше время в центре внимания находятся углеродные нанотрубки (УНТ), которые имеют широкие области применения и уже в ближайшем будущем могут стать важнейшими промышленными продуктами [1]. УНТ характеризуются рекордными значениями механических и транспортных свойств, при этом их удельная плотность не превышает 2 г/см^3 . Все это обуславливает широкое применение одно- и многослойных ВНТ как наполнителей для полимеров и получения нанокомпозитов.

Цель работы - исследование влияния добавок УНТ на реологические свойства расплавов смесей полипропилен/сополиамид.

Объектами исследования служили расплавы смесей полипропилен/сополиамид (ПП/СПА) состава 30/70 масс. % и с добавками углеродных нанотрубок, концентрация которых составляла 0,05; 0,1; 0,5; и 5,0 мас.% от массы ПП.

Известно, что избыточная энергия приводит к слипанию наночастичек и их агрегации, поэтому одна из важных задач при получении нанокомпозитов – это обеспечение равномерного распределения нанонаполнителя в полимерной матрице [2]. Поэтому смешивание полимеров и введение добавок осуществляли с помощью комбинированного червячно-дискового экструдера марки ЛПП-25, между неподвижным и подвижным дисками которого возникают большие растягивающие напряжения. Оценивали вязкость (η), величину разбухания (B), максимально-возможную фильерную вытяжку (F_{\max}) и режим течения (n) расплавов исходных полимеров ПП, СПА и их смесей.

Результаты исследования реологических свойств расплава ПП, наполненного УНТ, свидетельствуют о повышении вязкости при условии увеличения концентрации добавки. Это согласуется с тем, что нанодисперсии обуславливают загущающий тиксотропный эффект, который приводит к росту η расплавов полимеров [2]. Как и

следовало ожидать, эластичность расплавов композиций уменьшается при увеличении содержания наполнителя, о чем свидетельствует падение величин разбухания экструдатов. Это закономерно для наполненных полимеров и связано со снижением гибкости цепей макромолекул. Важным научным и практическим результатом проведенных исследований является улучшение способности расплава модифицированного ПП к продольному деформированию: F_{\max} увеличивается при введении добавки до 1,0 мас.%, что обусловлено упрочнением струи расплава за счет роста вязкости. Падение F_{\max} при повышении концентрации УНТ до 5 масс.% связано с ухудшением эластических свойств расплава смеси.

Анализ результатов по влиянию УНТ на реологические свойства расплава смеси ПП/СПА свидетельствует о том, что введение добавки не меняет общую закономерность резкого падения вязкости бинарных смесей в сравнении с η расплавов исходных компонентов. Установленная закономерность объясняется изменением микрореологических процессов, которые имеют место при течении расплавов смесей, а именно: происходит деформация капель дисперсной фазы в струи и ориентация последних в направлении течения. При введении (0,05÷0,10) мас.% УНТ в расплав ПП/СПА появляется тенденция к повышению эффективной вязкости композиции. Дальнейшее увеличение концентрации добавки сопровождается ростом η трикомпонентной смеси, но она остается меньшей от аддитивных значений. Это можно объяснить тем, что вязкость расплава смеси является результатом действия нескольких противоположных факторов. Твердые добавки УНТ структурируют расплав и повышают его вязкость; с другой стороны η уменьшается за счет образования жидких струй полимера дисперсной фазы (ПП) в матрице СПА. Таким образом, можно сделать вывод о преобладающем влиянии волокнообразования, что подтверждается резким падением вязкости наполненных смесей по сравнению с η исходных компонентов и увеличением (1,2÷1,3) раза величины B . Также уменьшается F_{\max} трикомпонентных смесей, но следует подчеркнуть, что величины F_{\max} лежат в диапазоне, который позволяет перерабатывать в волокна и пленки в тех же условиях что и исходные смеси.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение УНТ в количестве (0,05÷1,0) мас.% не значительно влияет на реологические свойства расплавов смеси ПП/СПА состава 30/70 мас.%. Характер течения модифицированных композиций не меняется и подчиняется степенному закону. Введение УНТ в расплаве смесей ПП/СПА не препятствует их переработке при тех же технологических параметрах, которые используются для исходной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раков Э.Г. Волокна с углеродными нанотрубками // Рынок легкой промышленности. – 2007. - №48. – С.51-57.
2. Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кандырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные нанокомпозиты. Структуры. Свойства //Пластические массы. – 2009. – №3. – С. 18-23.

Полимерные микросферы как антистатические компоненты Polymeric Microspheres as Antistatic Components

*Чадаев П.Н. *, Грицкова И.А. *, Сакварелидзе М.А. **, Михайлов А.С. **,
Харченко А.Н. ***

**Московская Государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.
Ломоносова, 119571 Москва, проспект Вернадского д.86*

*** Московский киноинститут, 127427 Москва, ул. Королева д.21, к.1*

В процессе хранения и эксплуатации фотографических материалов большое значение имеют антистатические свойства защитного слоя. В связи с этим, целью нашей работы было изучение полимерных микросфер с различным строением поверхностного слоя для нахождения условий их использования в качестве антистатических компонентов светочувствительных эмульсионных материалов.

Были синтезированы полимерные микросферы различного строения: полистирольные суспензии, полученные затравочной полимеризацией стирола в отсутствие ПАВ; полистирольные суспензии, полученные затравочной полимеризацией стирола в присутствии карбоксилсодержащего олигодиметилсилоксана; полиметилметакрилатные частицы, полученные полимеризацией метилметакрилата в присутствии карбоксилсодержащего олигодиметилсилоксана на затравочных полиметилметакрилатных частицах. Кроме того, использовали полимерные микросферы, модифицированные путем адсорбции желатины на их поверхность и полимерные микросферы с ковалентно связанными функциональными группами полимера и желатины. Все полимерные суспензии характеризовались узким распределением частиц по размерам, были устойчивы в процессе полимеризации и при хранении, имели структуру «ядро-оболочка». На приборе NanoZS, производства фирмы «Malvern», были определены распределения синтезированных полимерных микросфер по размерам и дзетта потенциалу.

Изучены реологические параметры интерполимерных ассоциатов, состоящих из желатина и малорастворимых компонентов полистирола и полидиметилсилоксана на межфазной границе вода/ксилол. Показано, что кривые течения имеют пределы текучести характерные для упруго-вязких тел. Максимальная прочность межфазных адсорбционных слоев (МАС) достигается в изоэлектрическом состоянии желатины. Смешанные МАС обнаруживают существенный синергетический эффект.

Проведены технологические испытания. Полимерные микросферы были введены в защитные слои, которые наносились на фотографическую эмульсию, политую на триацетат целлюлозную основу. Исследованы фотографические свойства (светочувствительность, коэффициент контрастности, оптическая плотность вуали, разрешающая способность, электростатическое сопротивление образцов в зависимости от природы полимерных микросфер, их концентрации и времени хранения). Было показано улучшение разрешающей способности, характеристик электростатического сопротивления в присутствии исследованных полимерных микросфер по сравнению с образцами, их не содержащими. Наилучшие результаты получены в присутствии полиметилметакрилатных микросфер с физически адсорбированной желатиной. Определены оптимальные размеры и концентрации полимерных микросфер, обеспечивающие максимальные эксплуатационные характеристики фотографического материала.

Методология контроля реологических свойств пшеничного теста при производстве хлебобулочных изделий

Черных В.Я.

Московский государственный университет пищевых производств.

E-mail: polybiotest@rambler.ru

В процессе производства хлебобулочных изделий самым нестабильным сырьем является хлебопекарная мука это обусловлено тем, что в ГОСТах её технологические параметры не соответствуют критическим точкам (в соответствии с требованиями международного стандарта ISO 9000 и системы Насср), обеспечивающим получение готовой продукции наилучшего качества.

При переработке разных партий пшеничной муки колебания реологических свойств теста после замеса имеют достаточно большой разброс, что в итоге сказывается как на органолептических, так и на физико-химических показателях качества готовых изделий. При этом такой разброс реологических свойств теста часто является, например, причиной повышенной крошковатости мякиша хлебобулочных изделий.

Формирование физико-химических, в том числе и реологических свойств пшеничного теста осуществляется на стадии его замеса. При отсутствии математической модели данной технологической операции, необходим набор определенных физико-химических свойств теста и его реологических критериев, которые позволяли бы управлять его реологическим поведением с учетом возмущающих технологических факторов.

Оценка физико-химических свойств пшеничного теста и установление его реологических критериев возможно на основе использования параметрической модели замеса теста, которая с учетом возмущающих параметров позволяет выявлять взаимосвязь между управляющими и управляемыми параметрами. Конкретно реологические критерии пшеничного теста устанавливаются исходя из анализа кинетики и динамики изменения управляемых параметров, с учетом текстурных признаков теста и контролируемых единичных реологических характеристик, которые раскрывают структурно-механический тип данного полуфабриката.

Оценка единичных реологических характеристик пшеничного теста, замешенного из разной по своим хлебопекарным свойствам муки, должна

производится при условии получения теста с одинаковой определенной консистенцией и температурой к моменту его готовности при замесе.

Для управления качеством пшеничного хлеба необходима взаимосвязь между физико-химическими свойствами теста и показателями текстуры мякиша готовых изделий, которая может быть установлена при наличии современных многопараметрических методов контроля их реологических характеристик. Выделение из множества реологических характеристик критериальных параметров позволит на стадии приготовления полуфабрикатов с одной стороны управлять их свойствами, а с другой прогнозировать качество производимых видов хлебобулочных изделий.

Таким образом, предлагаются многопараметрические методы контроля реологических свойств пшеничного теста и мякиша хлеба с использованием современных информационно-измерительных систем на базе прибора «Do-corder С3» (при оценке реологического поведения теста в процессе замеса) и прибора «Структурометр СТ-2» (при определении реологических свойств пшеничного теста после замеса и мякиша хлебобулочных изделий).

Кроме этого сформулированы граничные условия формирования структуры пшеничного теста при замесе и установлены реологические критерии: Δh - отношение деформационных характеристик (отношение пластической деформации к общей деформации) и λ - скорость релаксации механических напряжений (отношение модуля упругости к коэффициенту динамической вязкости), позволяющие получать хлебобулочные изделия наилучшего качества с учетом различных управляющих параметров.

Литература.

1. Черных, В.Я. Информационно-измерительная система для оценки хлебопекарных свойств муки [Текст]/В.Я.Черных, М.А. Ширшиков, Е.М.Белоусова. - Хлебопродукты.- 2000.- №8.-с.21-25.
2. Черных, В.Я. Современная методология контроля реологических характеристик пищевых продуктов [Текст]/ В.Я. Черных, А.С. Максимов// Сборник материалов юбилейной научно – практической конференции МГУПП. М.: ИК МГУПП, 2005. – 300с. 100экз. – ISBN 5-230-12862-3.
3. Черных, В.Я. Управление реологическим поведением пищевых продуктов [Текст] / В.Я. Черных, А.В. Лебедев. Ю.А. Лебедев// материалы международной научно- практической конференции « Актуальные проблемы производства и

переработки сельскохозяйственной продукции в условиях рыночной экономики». Алмата «Нур - Принт», 2006. – 540с. – 100 экз. – ISBN 9965-894-05-1.

4. Черных, В.Я. Реологический и текстурный профили мякиша хлебобулочных изделий [Текст]/ В.Я. Черных //сборник материалов «Управление реологическими свойствами пищевых продуктов». М.: ИК МГУПП, 2010. – 146с. - 100экз. – ISBN 978-5-9920-0111-2.

Динамика структурно-механических свойств кремовых конфетных масс при взбивании

Чувахин С.В.

Московский государственный университет пищевых производств.

Россия, Москва, Волоколамское ш., 11

Кремовые сорта относятся к группе десертных конфет и пользуются повышенным спросом. Однако процессы их изготовления еще недостаточно механизированы или проводятся в неоптимальных условиях, как например взбивание. Интенсификация технологических процессов, разработка нового оборудования возможно на основе изучения структурно-механических.

Для исследований нами был использован ротационный вискозиметр «Реотест-2». Эксперименты проводились по стандартной методике. При изучении исходной рецептурной смеси компоненты смешивали в миксмашиной на низких частотах вращения рабочего органа во избежание насыщения масс воздухом. При вискозиметрии сбитой кремовой массы исходную смесь, полученную в миксмашиной, сбивали до нужной плотности и производили измерения по общепринятой методике.

Исследования показали, что кремовые конфетные массы обнаруживают явление неньютоновского течения, т. е. их вязкость является функцией скорости сдвига. После обработки экспериментальных данных были построены кривые течения в логарифмических координатах для исходных рецептурных смесей кремовых конфетных масс при разных температурах (см. рисунок, а). Интервал температур выбран с учетом режимов работы в производственных условиях.

Опытные данные свидетельствуют, что полную кривую течения кремовых масс нельзя описать одним степенным законом. Однако в интервале скоростей сдвига от 0,2 до 200 с⁻¹ кривые течения можно аппроксимировать двумя прямыми: первая — от 0,16 до 10 с⁻¹, вторая — от 10 до 200 с⁻¹. При этом индекс течения, соответствующий первому участку, несколько превышал его для второго участка. Кривые течения аппроксимировали степенным уравнением

$$\tau = K \dot{\gamma}^n,$$

где τ – напряжение сдвига, Па; K – коэффициент консистенции; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с^{-1} ; n – индекс течения. Расчеты показали, что для каждого участка индекс течения практически постоянен, а коэффициент консистенции.

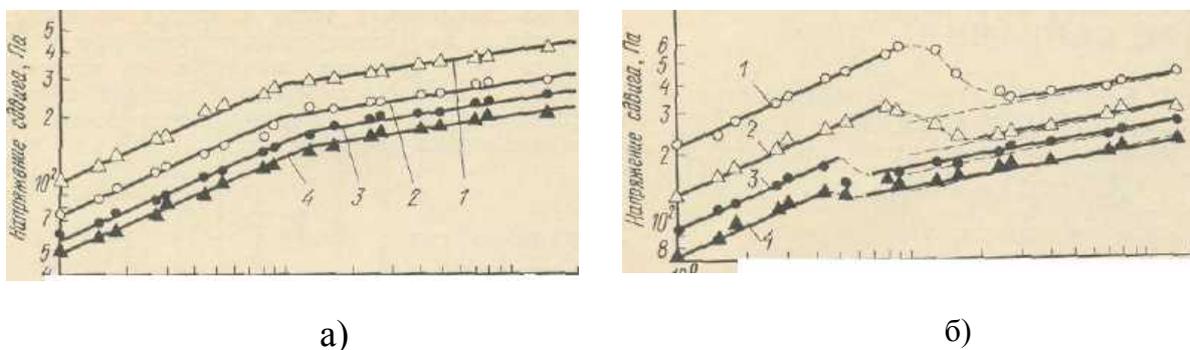


Рис. Кривые течения до взбивания (а) и после него (б).
1, 2, 3, 4 – температура: 26°, 28°, 30°, 32°С.

При взбивания вязкость массы увеличивается, что объясняется образованием пенистой структуры. С увеличением скорости сдвига вязкость уменьшится. Однако изменение сбитой массы при обработке в вискозиметре несколько иное, чем исходной рецептурной смеси (см. рисунок, б). Начальный участок кривой течения подчиняется степенному закону, с некоторого момента наблюдается резкое уменьшение вязкости, и в дальнейшем график практически совпадает с кривой течения до взбивания (пунктирная линия). Предполагается, что начальный участок соответствует течению пенообразной системы, где с увеличением скорости сдвига вязкость снижается вследствие разрушения структуры сплошной фазы. После деформирования в вискозиметре пенообразная структура разрушается и далее масса течет как исходная рецептурная смесь. С повышением температуры вязкость взбитой массы снижается. Результаты дают возможность рассчитать величину общего сдвига γ , необходимого для начала разрушения по формуле

$$\gamma = \sum_{i=1}^m \dot{\gamma}_i t_i,$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига при i -м измерении, с^{-1} ; t_i – продолжительность i – го измерения, с.

Получено, что с повышением температуры от 26 до 32°С величина общего сдвига, при котором разрушается пенообразная структура, уменьшается почти вдвое — с 1100 до 600.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы. Кремовые конфетные массы являются неньютоновскими жидкостями, отдельные участки кривых течения которых подчиняются степенному закону. С насыщением воздуха вследствие образования пенистой структуры вязкость масс увеличивается примерно в 1,5 раза. При увеличении скорости сдвига вязкость уменьшается, причем особенно резко до скорости сдвига 6 с^{-1} . Поэтому смешивание и взбивания кремовых масс целесообразно вести при скоростях сдвига, превышающих 6 с^{-1} .

Влияние критических режимов смешения высокодисперсных наполнителей с расплавами полимерных матриц на свойства нанокомпозитов⁴

Шабеко А.А., Карбушев В.В., Френкин Э.И., Семаков А.В.

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

Москва, Ленинский пр., 29 e-mail: magst@mail.ru

В работе выполнен сравнительный анализ термодинамических и реологических свойств полимерных нанокомпозитов, полученных смешением дисперсных частиц органоглины (торговая марка Cloisite 20A) с расплавом ПЭНП и наноалмазов детонационного синтеза (НА) с расплавом сополимера стирола и акрилонитрила (САН) в режимах ньютоновского течения и режиме «срыва».

Кроме того, для приготовления композитов ПЭНП + Cloisite 20A в указанных режимах смешения был использован суперконцентрат с содержанием органоглины 45 масс.%. Технология приготовления «master batch» в режиме интенсивного сдвигового деформирования была использована с целью структурной перестройки органоглины и интeкаляции макромолекул ПЭ в нанопространства глины.

Качество смешения и распределение частиц по размерам (степень агломерации частиц) в полимерных матрицах контролировали с помощью оптической и электронной микроскопии. Межплоскостные расстояния в органоглине и возможность эксфолиации частиц оценивали методом рентгеноструктурного анализа. Методом объемной дилатометрии определяли значения удельных объемов и коэффициентов теплового расширения композитов в интервале температур 20 – 200°C и давлений 50 – 150 МПа. Реологические характеристики композитов измеряли методом ротационной вискозиметрии.

Рентгеноструктурный анализ показал, что межплоскостные расстояния органоглины увеличиваются до 60%, а интенсивность базального рефлекса уменьшается в 3 раза. Что свидетельствует о структурной перестройке частиц органоглины и ее частичном разрушении в сильных полях сдвига.

Результаты оптической и электронной микроскопии показали, что при смешении в режиме «срыва», в отличие от смешения в режиме ньютоновского течения, достигается более значительная дезагломерация частиц глины и НА. Она

⁴ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-12064-офи.

сопровождается увеличением удельной поверхности частиц, что приводит к аномальным концентрационным зависимостям удельного объема. Наибольший эффект снижения удельного объема получен для композита САН + 0,5 % НА, причем эффект возрастает с ростом давления. Аналогичные, но меньшие эффекты имеют место и для композитов ПЭНП + Cloisite 20 А.

Для жидких прекурсоров композитов САН + НА и ПЭНП + Cloisite 20 А имеет место концентрационная аномалия вязкости. Для композиций САН + НА вязкость меньше вязкости полимерной матрицы, достигает минимума при 0,5%, а затем начинает возрастать. Вязкость композиций ПЭНП + Cloisite 20А при содержании наполнителя до 10% постоянна, и только при больших концентрациях начинает возрастать. Полученные результаты противоречат традиционным представлениям о влиянии дисперсных наполнителей на вязкость расплавов.

**Влияние концентрации полипропиленгликоля при золь-гель
синтезе наноразмерного диоксида титана на структурно-
механические характеристики электрореологической жидкости**
**The Influence of Concentration of Polyethylene Glycol under the Sol-
gel Method of Nanosized Titanium Dioxide on the Stress-strain
Characteristics of Electrorheological Liquid**

Шиханова И.В., Краев А.С., Агафонов А.В.

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
г. Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: ivr@isc-ras.ru*

Получение новых гибридных органо-неорганических наноматериалов сочетающих в себе свойства органических субстратов и неорганических веществ, входящих в их состав, представляет общенаучный и практический интерес, поскольку существенно расширяется спектр функциональных характеристик таких объектов. Одно из направлений применения нанокompозитов – в качестве наполнителей электрореологических жидкостей. Электрореологические жидкости представляют собой сложные коллоидные системы, образованные дисперсной фазой со специально организованной структурой и обладающей диэлектрическими свойствами, размеры частиц которой составляют от 10 до 1000 нм, и диэлектрической жидкостью в качестве дисперсионной среды [1]. Нанокompозитные органо-неорганические материалы синтезируются различными методами, предусматривающими внедрение полимера в структуру неорганического материала [2, 3]. Одним из перспективных методов получения гибридного порошка является золь-гель синтез композитных материалов путем совместного гидролиза неорганического компонента с полимерным связующим [4, 5] из неводных растворов.

Данная работа посвящена золь-гель синтезу и исследованию структурно-механических характеристик электрореологической жидкости гибридных органо-неорганических наноматериалов на основе диоксида титана с разной концентраций полипропиленгликоля (ППГ). Полученные гибридные материалы охарактеризованы методами ИК спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, электронной микроскопии и термического анализа. Было изучено влияние концентрации ППГ на электрореологические и диэлектрические свойства суспензий полученного порошка в полидиметилсилоксане ПМС-20.

Проведен анализ диэлектрических спектров суспензий порошков исследованных материалов в диапазоне частот $25 - 10^6$ Гц. Выявлены особенности изменения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь суспензий в зависимости от частоты. Показано, что релаксационные характеристики систем связаны с особенностями строения материалов дисперсной фазы.

Изучены экспериментальные зависимости динамической вязкости и напряжения сдвига суспензий порошков синтезированных материалов в ПМС-20 в зависимости от напряженности электрического поля (от 0 до $8 \cdot 10^3$ кВ/м) и скорости сдвига (от 17 до 167 с^{-1}). Особенностью представленных зависимостей является их выраженный нелинейный характер. Зависимости напряжения сдвига от напряженности электрического поля при различных скоростях сдвига образуют веер. Зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для данных систем линейны. Это показывает, что 30 % дисперсия наноразмерного гибридного материала в ПМС-20 при наложении внешнего электрического поля ведет себя как псевдопластичная жидкость, характеризующаяся предельным напряжением сдвига, увеличивающимся с ростом напряженности электрического поля. По характеру течения в электрическом поле жидкость может быть отнесена к системам Бингама-Шведова. Рассчитаны величины предела текучести и «бингамовской» вязкости при различной напряженности электрического поля.

Литература.

1. Агафонов А.В., Захаров А.Г. // Рос. хим. ж. 2009, т. LIII, № 2. С. 15 - 22.
2. Rui-Hitzky E., Aranda P., Casal B., Galvan J.C. // Adv. Mater. 1995, V.7. P.180 - 187.
3. Lee D.C., Jang L.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1998, V.68. P.1997 - 2004.
4. Zhao X.P., Duan X. J. // Coll. Inter. Science. 2002, V.251. P.376 - 380.
5. Zhao X.P., Duan X. // Mater. Lett. 2002, V.54. P.348 - 351.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-0312219 офи_м).

Реокинетика, морфология и свойства смеси ПММА/ПУ, сформированной *in situ* в присутствии нанонаполнителя

Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Гетманчук И.П., Бабич О.В.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 02160 Киев,
Украина

С целью создания ударопрочных стеклообразных пластиков их модифицируют добавками эластомеров. Для увеличения адгезии между компонентами таких смесей в качестве компатибилизаторов могут быть использованы минеральные нанонаполнители, которые, изменяя межфазное натяжение, облегчают диспергирование одной фазы в другой и стабилизирует морфологию смеси. Однако такие наполнители способны сильно агрегироваться. Одним из путей получения наполненных смесей, позволяющих значительно уменьшить агрегацию частиц нанонаполнителя, является реакционное формование с введением наполнителя в исходную реакцию при использовании ультразвукового перемешивания.

В докладе представлены результаты исследования реокинетики формирования *in situ* смеси полиметилметакрилата (ПММА) и сшитого полиуретана (ПУ) состава 70/30, морфология и физикомеханические свойства конечных продуктов реакции а также влияние на них 3 мас.% аэросила А-300. Наполнитель вводили в исходную реакцию, используя ультразвуковое перемешивание. При таком смешении размеры его агрегатов в конечном отвержденном материале составляли 3 – 30 нм по данным рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Реакция одновременного получения ПММА и ПУ проходила при 323, 333 и 353К.

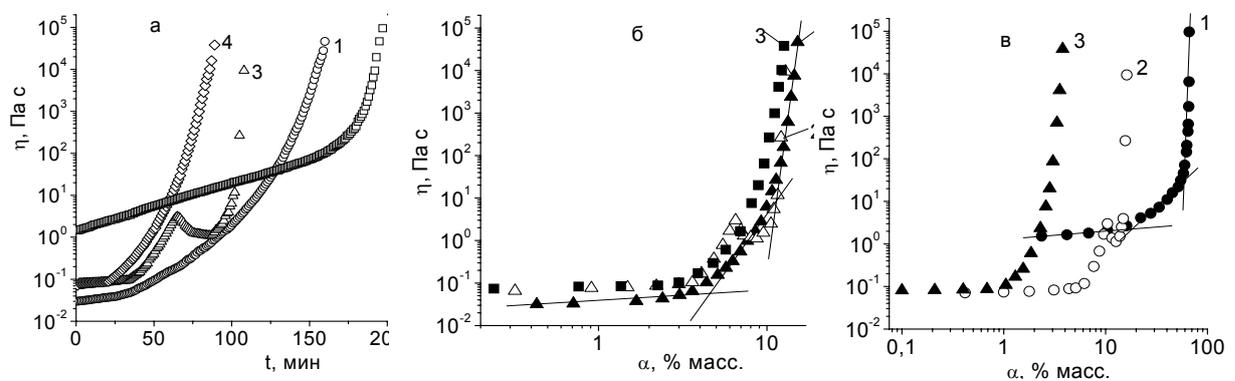


Рис. Зависимость вязкости от времени (а) формирования ПММА (1), ПУ (2), ПММА/ПУ (3), ПММА/ПУ+А-300 (4) и от степени превращения ПММА (б) и ПУ (в)

при формировании исходных ПММА (1б), ПУ (1в) и смесей ПММА/ПУ (2б и 2в), ПММУ/ПУ+А-300 (3б и 3в).

При этом было установлено, что энергии активации вязкого течения исходной ненаполненной реакционной смеси и процесса ее гелеобразования составляют ~ 50 кДж/моль.

Присутствие нанонаполнителя в смеси ПММА/ПУ приводит к кардинальному изменению характера зависимости ее вязкости от времени реакции и степени превращения компонентов (рис.). Это выражается в исчезновении экстремума на соответствующих кривых и аномальным уменьшением времени гелеобразования в наполненной смеси, что может быть обусловлено изменением уровня гетерогенности в сформированной двухфазной смеси ПММА/ПУ под влиянием аэросила, поскольку нанонаполнитель согласно данным оптической микроскопии значительно уменьшает размер включений дисперсной полимерной фазы (ПУ) с ~ 50 мкм до < 10 мкм и может стабилизировать морфологию гетерогенной смеси.

Такие существенные изменения в морфологии сформированной смеси под влиянием нанонаполнителя приводят к изменению ее физикомеханических свойств. Добавки ПУ и нанонаполнителя приводит к снижению модуля упругости ПММА в ~ 2 раза, закономерному уменьшению разрывного напряжения, а также к значительному (более чем на порядок) увеличению разрывного удлинения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение небольших добавок аэросила А-300 в исходную реакционную мономерную смесь при ультразвуковом перемешивании, обеспечивающем наноразмерные агрегаты наполнителя, приводит к образованию полимерного композиционного материала ПММА/ПУ+А-300 с лучшим диспергированием ПУ в ПММА, что определяется реокинетикой процесса формирования смеси и отражается на морфологии конечных продуктов и их физикомеханических свойствах.

Реологические свойства дисперсий муцина

Ямпольская Г.П., Еленскийц А.А., Харлов А.Е.

Кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Муцины – это гликопротеины (на определенных участках полипептидные цепи белка гликозилированы), входящие в состав слизистых оболочек (мукоз). Мукозы – многокомпонентные пленки, содержащие воду, электролиты, муцин, липиды, глобулярные белки и ДНК и др. Мукозы обладают полифункциональными свойствами (защищают эпителиальные клетки от механических воздействий, выполняют роль защитного барьера, препятствуя проникновению вирусов, бактерий, неспецифических белков и т.д., обеспечивают адгезивные, смазочные и смачивающие др. биологически значимые функции). Дисфункции мукоз сопряжены с серьезными болезнями. Функциональные механизмы мукоз неясны, но интенсивно исследуются. Специальный интерес к мукозам связан с возможностью трансмукозальной доставки (ТМД) лекарственных веществ (ЛВ). В основном функции мукоз связывают с их реологическими свойствами, в частности, с гель-золь переходами. Из-за отсутствия адекватной модели мукоз надежная корреляция функциональных и реологических свойств отсутствует. В течение длительного времени считалось, что реологические свойства мукоз обеспечиваются муцином. Однако, не вызывает сомнений, что на реологические свойства мукоз влияют и другие компоненты, входящие и не входящие в состав мукоз.

Цель работы заключалась в подробной характеристике физико-химическими образца муцина и исследовании реологических свойств модельных муцин содержащих дисперсий в зависимости от их состава (исследовано шесть дисперсий: две в водной фазе в отсутствие и в присутствии электролита и четыре эмульсии, водные фазы в которых соответствовали дисперсиям муцина в воде, или содержали добавки сывороточного альбумина, а неполярная фаза представлена оливковым маслом. Все компоненты, использованные в работе, тщательно охарактеризованы.

В работе использован муцин слизистой оболочки свиньи (Mucin from porcine stomach, Type III, Sigma Chem. life sci. USA без дальнейшей очистки), близкий по составу и свойствам муцину человека. Реологические измерения проведены с помощью ротационного реометра RheoStress1 фирмы ThermoHaake (Германия) с системой конус - плоскость в CS режиме в условиях стационарного сдвигового течения и в динамическом режиме. Эксперименты в динамическом режиме проведены

в области линейной вязкоупругости, которую определяли при фиксированной частоте с разверткой по амплитуде.

В условиях стационарного сдвига все дисперсии обнаружили неньютоновское поведение. Результаты проанализированы в рамках уравнения Бингама. Изменение состава дисперсий влияло на пределы текучести и вязкости. Влияние соли на реологические параметры объяснено электростатическими эффектами и изменением конформации олигосахаридных цепей и молекул муцина, что подтверждено ИК спектрами. Сильное увеличение пластической вязкости эмульсий в присутствии БСА свидетельствуют о существенном влиянии глобулярных белков мукозы на ее реологические свойства.

В динамическом режиме при комнатной температуре в определенной области частот дисперсии муцина (за исключением эмульсии с добавкой сывороточного альбумина) ведут себя как слабые гели ($G' > G''$, на зависимости G' от частоты имеется плато, а тангенс потерь $\text{tg}\delta = G''/G' > 0.1$), переходящие в золь при 37°C . Однако, для муцин-содержащих дисперсий обнаружено новое явление: золи, образующееся при 37°C , при увеличении механической нагрузки переходят в стеклообразное состояние.

Кроме того показано, что эмульсии определенного состава при комнатной температуре представляют собой критические гели, т.е. системы, находящиеся в состоянии перехода гель-золь.

На основании реологических свойств муцин-содержащих дисперсий обсуждены проблемы ТМД ЛВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ № 10-03-00114а.

**Структурно-ориентационные явления в расплавах
пластифицированного диацетата целлюлозы под воздействием
внешних полей**

**Structural and Orientational Phenomena in Melts of Plasticized Cellulose
Diacetate under the Influence of External Fields**

Ханчич О.А.

Российский государственный университет туризма и сервиса

141221 Московская обл., Пушкинский район, п. Черкизово, ул. Главная, 99.

Большинство работ по жидкокристаллическому состоянию производных целлюлозы относится к их растворам. В то же время большой интерес представляет изучение анизотропии в расплавах полужесткоцепных производных целлюлозы под действием механических и магнитных полей. Известно, что жидкокристаллическое упорядочение в полимерных системах возможно только при условии достаточной жесткости макромолекул или их сегментов. С.Я.Френкелем было показано, параметр Флори, характеризующий жесткость, может меняться не только при изменении взаимодействия полимер-растворитель, но и под действием внешних полей.

Одноосная деформация расплава пленочных образцов осуществлялась на реооптической установке при напряжении 0,3 МПа. Исследование влияния магнитного поля на образование упорядоченной структуры полимера основано на ориентации цепочечных структур ферромагнитного наполнителя и сорбции на них макромолекул полимера в процессе перехода из расплава в твердую фазу. Кинетика структурных изменений, происходящих в образце под действием механического и магнитного полей, фиксировалась в виде дифрактограмм рассеянного света, а также интенсивности рассеянного образца или проходящего через образец пучка света от гелий-неонового лазера.

Обнаружено, что характерным для анизотропной структуры оптическим эффектам в мезофазной области соответствует участок резкого уменьшения вязкости на кривых течения расплавов и значительное увеличение прочностных показателей (в 2.5 раза) пластифицированных диацетатных пленок. Исследовано влияние одноосной деформации и магнитного поля на структуру пластифицированного диацетата целлюлозы в расплаве, в том числе с ферромагнитным наполнителем. Доказано, что оптическая анизотропия в условиях течения расплава наблюдается при более низких температурах, чем в стационарном режиме.

На примере расплавов диацетата целлюлозы показано, что реализовать жидкокристаллический переход в полужесткоцепных полимерах, не способных в данных термокинетических условиях самопроизвольно упорядочиваться, возможно под действием одноосно направленного механического поля. Ориентация цепочечных структур ферромагнитного наполнителя вдоль силовых линий однородного магнитного поля способно упорядочивать структуру полимера в этом же направлении, приводя к уменьшению размеров анизотропных структур в диацетатных пленках. Это является следствием действия одноосно направленной внешней силы, препятствующей образованию холестерической спирали, но недостаточной для перестройки жидкокристаллической структуры в нематическую фазу.

Литература

Френкель С.Я. Дополнения редактора к кн.Г.М. Бартенева, Ю.В.Зеленева "Курс физики полимеров" Л.: Химия, 1976. С. 287.

В ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РЕОМЕТРАХ ANTON PAAR ПРИМЕНЯЮТСЯ САМЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ И ПЕРЕДОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Реометры серии Physica MCR австрийской компании **Anton Paar** являются лучшими в мире реометрами в своём классе, благодаря уникальным техническим характеристикам и широчайшему набору дополнительных аксессуаров и систем:



- Самый широкий температурный диапазон для проведения испытаний от **-150°C до 1550°C** с температурными камерами на основе элементов Пельтье, проточной системой термостатирования, конвекционного и электрического нагрева
- Минимальная скорость вращения - **10⁻⁷ об/мин** – это всего один оборот в неделю
- Абсолютно синхронный привод позволяет проводить исследования как очень слабых структур без риска их разрушения, благодаря прямому контролю деформации в режиме осцилляции, так и высоковязких образцов с максимальным крутящим моментом без какого либо разогрева привода. Синхронный привод, по сравнению с устаревшим асинхронным приводом, позволяет проводить реологические тесты даже с большими и тяжёлыми измерительными геометриями. Асинхронные приводы не в состоянии управлять тяжёлыми измерительными геометриями из-за проблем с инерцией
- Разрешение вращающего момента **1*10⁻⁹ (нано!) Нм**
- Высокая точность измерения реологических параметров даже при величине вращающего момента всего в несколько десятков нНм
- Модульная конструкция реометров позволяет расширять возможности приборов в будущем, используя огромный перечень опциональных ячеек и аксессуаров
- Мощное программное обеспечение Rheoplus
- Функция **TrueGap™**. Впервые стало возможным следить и контролировать действительную величину зазора в геометриях плоскость/плоскость и плоскость/конус даже при динамических температурных измерениях
- Функция **ToolMaster™** позволяет автоматически распознавать измерительные геометрии, системы нагрева и периферийные системы и автоматически импортировать геометрические факторы в ПО. Теперь ошибки, связанные с использованием неверного геометрического фактора исключены!

Дополнительные ячейки, которые можно использовать в реометрах серии MCR:

- диэлектрическая ячейка для изучения влияния механической деформации на проводимость, электрическую ёмкость и диэлектрическую проницаемость образца
- ячейка для исследований межфазной реологии
- иммобилизационная ячейка для изучения кинетики сушки растворов целлюлозы
- ячейки высокого давления (до 400 атм.)
- трибологическая ячейка для изучения трения, смазывания и износа
- специальная ячейка для исследования гелеобразования крахмала
- система для изучения реологии растяжения (extensional rheology)

- динамический механический термический анализ для волокон, плёнок, а также брусков с круглым и квадратным сечением
- специальная ячейка для измерения строительных материалов (системы с крупными частицами)
- реологическая ячейка с ультрафиолетовым облучением для изучения кинетики полимеризации, индуцированной УФ светом различной интенсивности и длительности (испытания красок, покрытий и т.д.)
- ячейки для реологических испытаний в магнитном поле
- ячейки для реологических испытаний в электрическом поле
- реомикроскопия (реология + микроскопия)
- ячейка для измерения светового рассеяния во время реологических тестов
- ячейка для измерения рентгеновского и нейтронного рассеяния во время реологических тестов
- ячейка для визуализации потока и измерения скорости частиц в сдвиговом поле (particle image velocimetry)
- динамический оптический реоанализатор позволяет проводить измерение двойного лучепреломления в потоке и дихроизма одновременно с реологическими испытаниями



**С реометрами Антон
Паар любое
реологическое
исследование
становится
увлекательным и
простым занятием!**

ЗАО «Аврора Лаб» -
эксклюзивный
дистрибьютор компании
Anton Paar в России -
выполняет
поставку приборов,
обеспечивает
их гарантийное и
постгарантийное
обслуживание.

119071, Россия, г. Москва, а/я 33
E-mail: averkiev@avrora-lab.com,
www.paar.ru
Тел.: (495)258-8305/06/07, 958-63-19
Факс: (495)958-2940

СПИСОК АВТОРОВ

Агафонов А.В. 123, 217
 Алесеенок О.А. 138
 Амарантов С.В. 66
 Антипов Е.М. 180
 Антонов С.В. 49
 Аринштейн А. 51
 Афонин Г.Л. 53
 Ахматова О.В. 130
 Ашуров Н.Р. 148

Бабич О.В. 219
 Баблюк Е.Б. 66
 Бажин П.М. 54
 Балабаев Н.К. 57
 Баранов В.В. 59
 Бедик Н.А. 138
 Белоусов С.И. 32
 Беляев Ю.А. 73
 Бермешева Е.В. 61
 Билык В.А. 63
 Богословский А.В. 64
 Божко Н.Н. 66
 Болтенко Ю.А. 68
 Бородин И.П. 57, 70
 Бородина Т.И. 57, 70
 Боченков В. 176, 197
 Будыко А.К. 32
 Булычев Н.А. 73
 Быкова Н.Ю. 191

Васильев Г.Б. 75, 101, 201
 Веденеева Ю.В. 80
 Веретенников А.Н. 173
 Виланская С.В. 140
 Возняковский А.П. 77, 82
 Волков А.С. 90
 Волков В.В. 66
 Волков В.С. 23
 Волкова Н.В. 99
 Воронько Н.Г. 80

Гаврилов А.С. 82
 Гамлицкий Ю.А. 85
 Герасин В.А. 180
 Гетманчук Е.П. 219
 Голикова О.А. 73
 Гончар А.Н. 87

Горбунова И.Ю. 90, 130
 Городкин Г.Р. 104
 Гриншпан Д.Д. 87
 Грицкова И.А. 207
 Губарев С.А. 63
 Гусев С.А. 176

Деркач С.Р. 80
 Дзюра Е.А. 92
 Дембо К.А. 66
 Денисов Е.И. 91
 Дмитриева Н.Г. 64
 Долгов В.В. 148
 Домостроева Н.Г. 94

Евсеева К.А. 97
 Еленскийц А.А. 221
 Елюхина И.В. 24
 Емельянов Д.Н. 99
 Емельянов С.В. 101
 Ершова Л.И. 102, 157, 185

Журавский Н.А. 104, 138, 142

Золотарев В.А. 107
 Золотаревская Д.И. 110, 113
 Зубов Д.Н. 26
 Зюкин С.В. 130

Ибонеску К. 148
 Иванов А.Н. 97
 Иванов В.С. 116, 118
 Иванов К.В. 123
 Иванова О.Г. 121, 157
 Иванцова Н.И. 113
 Ильин С.О. 152, 187
 Ионова В.Г. 125, 195
 Исаев А.И. 22

Кабердина Е.Б. 140
 Калашишникова И.С. 59
 Калугина Е.В. 97
 Калугина О.А. 99
 Кандырин Л.Б. 128
 Карбушев В.В. 215
 Кацевман М.Л. 97
 Кербер М.Л. 90, 130
 Кирсанов Е.А. 28
 Климович Л.Г. 149
 Князев Я.В. 180

- Козырева Е.В. 133
 Коновалов К.Б. 135
 Коробко Е.В. 104, 138, 140, 142
 Королев А.А. 144
 Коротеев В.А. 90
 Корячкин В.П. 146
 Костерева Т.А. 148
 Костырева М.В. 195
 Косянчук Л.Ф. 219
 Котиков Д.А. 142
 Котомин С.В. 152
 Котова А.Н. 149
 Краев А.С. 123, 217
 Крашенинников А.И. 91
 Кузьмин В.А. 104
 Кузьмин Н.И. 183
 Кулезнев В.Н. 31, 128, 153
 Куличихин В.Г. 161
 Курганов А.А. 144
 Кучин И.В. 155
- Левина А.А. 157
 Лиховецкая З.М. 157
 Ломовская Н.Ю. 159
 Ломовской В.А. 159
- Макаревич С.Е. 87
 Макаров И.С. 101
 Макарова В.В. 201
 Малахов С.Н. 32
 Малкин А.Я. 34
 Малюкова Е.Б. 73
 Мединцева Т.И. 178
 Мельник И.А. 204
 Миронова М.В. 161
 Мирошников Ю.П. 35
 Михайлов А.С. 207
 Михайлова Т.С. 125
 Молодова А.А. 99
 Молчанов В.С. 163
 Мурашкевич А.Н. 138, 142
- Назаров В.Г. 66
 Несын Г.В. 135
 Николаев Б.Л. 165
 Николаев Л.К. 165
 Новикова З.А. 142
- Омельченко Н.Г. 195
 Орехова Е.А. 101
 Орлов С.В. 195
- Паньков В.В. 142
 Пахомов П.М. 183, 187
 Перкун И.В. 167
 Погребняк А.В. 170
 Погребняк В.Г. 167
 Полякова Н.М. 135
 Породенко Е.В. 26
 Попова Н.В. 173
 Попова Т.П. 144
 Праздничный А.М. 32
 Проценко П. 176, 197
 Прут Э.В. 178
 Пышнограй Г.В. 53
 Пышнограй И.Г. 53
 Пятин И.Н. 97
- Ребров А.В. 180
 Резанова Н.М. 204
 Рощина О.А. 183
- Сабекия Ж.Д. 185
 Савельева В.С. 187
 Савицкая Т.А. 87
 Сакварелидзе М.А. 207
 Самсонова Н.Н. 59, 149
 Себякина А.Н. 203
 Севрук В.Д. 153
 Семаков А.В. 38, 161, 215
 Сидорюк В.И. 104
 Синева Т.А. 153
 Сирко И.В. 203
 Скворцова В.Н. 26
 Смирнова Н.М. 49
 Соколова И.А. 203
 Стиридонова В.Н. 187
 Стельмах Л.С. 189
 Столин А.М. 40, 54
 Столяров В.П. 66
 Субботин А.В. 43
 Сулимов С.А. 191
 Суриков П.В. 128, 153
 Сухов К.В. 59
- Танашиян М.М. 195
 Тимошенко В.А. 176, 197
 Товбин Ю.К. 199
 Толстых М.Ю. 75, 201
 Траскин В.Ю. 26
 Третьяков И.В. 53
 Трофимов Н.Е.
 Трунов Н.Н. 94
 Туманян М.Р. 149

Турусов Р.А. 44

Урьев Н.Б. 45

Филиппова О.Е. 163

Фирсов Н.Н. 47, 203

Фомин В.Н. 73

Френкин Э.И. 215

Хазанович Т.Н. 57, 70

Ханчич О.А. 223

Харлов А.Е. 221

Харченко А.Н. 207

Хижняк С.Д. 183

Цветаева Н.В. 185

Цебренок И.А. 204

Цебренок М.В. 204

Цыганкова Н.Г. 87

Чадаев П.Н. 207

Чвалун С.Н. 32

Чебуру К. 148

Черных В.Я. 191, 209

Чувахин С.В. 212

Шабалина А.А. 195

Шабеко А.А. 215

Шамбилова Г.К. 75, 152, 161, 201

Шеймо Е.В. 87

Шепелев А.Д. 32

Шиповская А.Б. 133

Ширяева В.Е. 144

Шиханова И.В. 217

Шумский В.Ф. 219

Ямпольская Г.П. 221