

Реологическое общество им. Г.В. Виноградова

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук**

**Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова**

27 СИМПОЗИУМ ПО РЕОЛОГИИ

МАТЕРИАЛЫ



08 - 13 сентября 2014 г.

г. Тверь

УДК 52 135:541.186/6

В сборнике помещены программа и материалы 27 Симпозиума по реологии, организованного Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, Реологическим обществом им. Г.В. Виноградова. Тематика докладов охватывает широкий круг актуальных проблем реологии полимеров и нефти, дисперсных, биомедицинских и пищевых сред, а также физико-химической механики гетерофазных систем.

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

*Ответственный редактор
член-корреспондент РАН, профессор*

В.Г. Куличихин

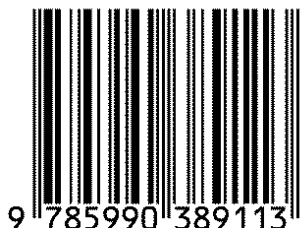
*Редакторы-составители:
кандидат технических наук*

Л.И. Иванова

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

© Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ISBN 978-5-9903891-1-3



9 785990 389113

ОРГКОМИТЕТ

Куличихин В.Г. – председатель

Волков В.С.

Иванова Л.И.

Ионова В.Г.

Кулезнев В.Н.

Малкин А.Я.

Мачихин С.А.

Мирошников Ю.П.

Рожков А.Н.

Семаков А.В.

Столин А.М.

Траскин В.Ю.

Урьев Н.Б.

Френкин Э.И.

Черных В.Я.

Ямпольская Г.П.

Проведение 27 Симпозиума по реологии поддержал Российский фонд фундаментальных исследований (проект 14-03-20026 г).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Пленарные доклады.....	18
<i>Базилевский А.В., Рожков А.Н.</i>	
Упругие напряжения в капиллярных струях полимерных растворов. Elastic stresses in capillary jets of polymer solutions.....	18
<i>Быков А.Г., Носков Б.А.</i>	
Дилатационная эластичность монослоев, образованных наночастицами на границе жидкость/воздух. Dilational elasticity of microparticle monolayer at the air/liquid interface.....	19
<i>Вагнер С.А., Патлажан С.А.</i>	
Геликоидальное течение в микроканале с супергидрофобной стенкой. Численное моделирование. Helical flow in a microchannel with superhydrophobic wall. Numerical Simulation.....	20
<i>Гамлицкий Ю.А.</i>	
Почти строгое объяснение эффекта Вайсенберга. Almost rigorous explanation of the Weissenberg.....	21
<i>Ильин С.О.</i>	
Характеризация нелинейной вязкоупругости материалов. Characterization of nonlinear material viscoelasticity.....	23
<i>Кулезнев В.Н.</i>	
О роли эластичности в реологии и переработке расплавов термопластов.....	24
<i>Куличихин В.Г., Антонов С.В.</i>	
Реология в процессах получения и переработки нанокомпозитов.....	26
<i>Малкин А.Я.</i>	
Что мы на самом деле измеряем, когда думаем, что определяем реологические параметры среды?.....	27

Мирошников Ю.П.

Примеры фазовой самосборки и ее влияния на формирование капсулированной морфологии при смешении расплавов тройных смесей полимеров.

Examples of phase self-assembly and its effect on the development of encapsulated morphology upon mixing of ternary polymer melts.....28

Семаков А.В.

Упругие явления при деформировании сложных жидкостей.....30

Субботин А.В.

Динамика процесса эмиссии заряженной струи из конуса Тэйлора.

Dynamics of a charged jet emission from Taylor cone.....32

Турусов Р.А.

Температурные напряжения и релаксационные явления в полимерных адгезивах и слоистых структурах.

Temperature stresses and relaxation phenomena in polymer adhesives and layered structures..33

Фирсов Н.Н.

Тестирование кривой сдвиговой деформации эритроцитов.....35

Устные доклады.....	37
<i>Ahuba L.O., Сабекия Ж.Д., Ершова Л.И., Мещерякова Л.М.</i> Псевдоулучшение реологии крови при анемиях различного генеза с эритродиеретическим компонентом. False improvement of blood rheology in different genesis anemias with component of erytrodieresis.....	37
<i>Андреанова Я.В., Золотухина С.Ю., Баранова О.А., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М.</i> Реологические свойства тиксотропного цистеин-серебряного гидрогеля. Rheological properties of thixotropic cysteine-silver hydrogel.....	38
<i>Ануфриев Р.В., Волкова Г.И., Юдина Н.В.</i> Реология нефтей, обработанных ультразвуком. Rheology of crude oils treated by an ultrasound.....	39
<i>Аринина М. П., Ильин С. О.</i> Влияние природы матрицы на комплекс реологических свойств суспензий наночастиц оксида кремния. Effect of the matrix nature on the rheology of silica nanodispersions.....	41
<i>Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Охотникова Е.Е., Романов Г.В.</i> Агрегаты асфальтенов и их влияние на реологические свойства нефти. Influence asphaltene aggregates on the rheological properties crude oil.....	43
<i>Бажин П.М.</i> Реологический подход к нахождению оптимальных условий прессования и формуемости порошковых заготовок. Rheological approach to finding optimal conditions and pressing formability powder blanks.....	45
<i>Богословский А.В.</i> Вибрационный датчик вязкости с двумя возбуждающими преобразователями.....	46

Бородин И.П.

Вязкоупругость статически растянутой полугибкой полимерной цепи при малой осциллирующей силе, приложенной к ее концам.

Viscoelasticity of a Statically Stretched semiflexible Polymer Chain under the Small Oscillating Force Applied to its Ends.....48

Булычев Н.А., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Кислогубова О.Н., Наумова С.В., Голикова О.А.

Получение композиционных сорбционно-активных материалов с использованием волновой технологии

Application of wave technology for preparation of sorption-active composite materials.....50

Быкова Н.Ю., Черных В.Я.

Реология зерна ржи и продуктов его переработки.

Rheology of rye and its processing products.....52

Виноградов Ю.А., Кузьмин Н.И.

Новый взгляд на теорию динамического деформирования полимерных систем в вязкоупругом состоянии.

A new perspective on the theory of dynamic deformation of polymer systems in viscoelastic state.....54

Возняковский А.П., Савкин Д.И., Щукин М.Н.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, как метод получения высокодисперсного технического углерода.

The new type of a carbon black obtained by the method of self-propagation high temperature synthesis is reviewed.....57

Возняковский А.П., Ибатуллина А.Х.

Сопоставительное исследование влияния модифицирующих добавок аллотропных нанок углеродов на реологические свойства полиуретанов.

Contrastive analysis of modify additives of allotropic nanocarbons on rheological properties of polyurethanes.....59

Волков В.С.

О некоторых общих проблемах реологии полимеров.

General problems in rheology of polymers.....61

Вольфсон С.И., Файзуллин И.З., Мусин И.Н.

Влияние типа, дозировки древесной муки и технологических добавок на вязкостные свойства древесно – полимерных композиций.

The influence of the type and amount of wood flour and processing additives on the viscosity properties of wood - polymer compositions.....63

Воронько Н.Г., Жабыко И.И., Деркач С.Р.

Реологические свойства гелей желатины с хитозаном.

Rheological properties of gelatin gels with chitosan.....65

Герасин В.А., Гусева М. А.

Изменения кристаллической фазы ПЭ при нагружении.

Влияние степени кристалличности и нанонаполнителя.....67

Горбунова И. Ю., Сопотов Р.И., Кербер М. Л., Коротова А.И., Онучин Д.В., Ильин В.И., Бродский В.А.

Изучение кинетики отверждения модифицированных реакционноспособных олигомеров в области стеклования.

Study of Cure Kinetics of Modified Reactive Oligomers in Glass Transition Region.....69

Демьянов А. А.

Мобильные поверочные установки для поверки поточных вискозиметров в условиях эксплуатации.

Mobile calibration units for calibration of flow viscometers in operation.....70

Демьянов А. А., Цурко А. А.

Государственный первичный эталон единицы вязкости жидкостей.

The state primary standard of the unit of viscosity of liquids.....72

Емельянов С.В., Урьев Н.Б., Соболев А.А.

Влияние совместного воздействия сдвиговой деформации и ортогональной осцилляции на реоэлектрические свойства бинарных дисперсий на основе различных углеродных наполнителей в масле.

The influence of combined effects of shear deformation and orthogonal oscillations on rheological and electrical properties of binary dispersions on the basis of different carbon fillers in oil.....74

Евтушенко А.М., Крашенинникова И.Г., Шленская Т.В.

Особенности золь-гель перехода при формировании ягодных желе с маслом зародыша пшеницы.

Features of the sol-gel transition in the formation of berry jelly with wheat germ oil.....75

Ермолаев Г.С.

Реологические проявления в геологическом строении Средней Азии.....77

Ершова Л.И., Ахуба Л.О., Щербинина С.П.

Эритродиерез у больных наследственным гемохроматозом. Влияние антиоксидантной терапии.

Erythrodiuresis patients with hereditary hemochromatosis. Effect of antioxidant therapy.....80

Затонских П.В., Френкин Э.И., Семаков А.В.

Реометрия и реология механотропного формования полиакрилонитрильных волокон.....81

Игнатенко В.Я., Костюк А.В., Ильин С.О., Бранцева Т.В., Антонов С.В.,

Бородулина Т.А., Смирнова Н.М.

Реологические свойства ЖК-систем ГПЦ/ПГ и их влияние на липкость.

Rheological properties of LC HPC/PG systems and their influence on the system tackiness.....83

Иванов В.С.

Системный анализ результатов измерения касательного напряжения при колебании пластинки.

Systems analysis of shearing stress measurement under the action of the vibrating plate.....85

Ижик А.П., Урьев Н.Б., Емельянов С.В.

Влияние последовательного модифицирования нанодисперсий аэросила низкомолекулярным и высокомолекулярным ПАВ на их реологические свойства.

Effect of sequential adding of low-molecular and high-molecular surfactants on the rheological properties of aerosil nanodispersions.....87

Ионова В.Г., Ланцова В.Б., Зиганишин Р.Х., Шендер В.О., Ткач Е.Н., Сепп Е.К.,

Игнатова А.А., Феофанов А.В., Иванов В.Т.

Реологические и протеомные исследования плазмы крови и тромбоцитов у пациентов с цереброваскулярными заболеваниями.

Rheological and proteomic studies of blood plasma and platelets of patients with cerebrovascular diseases.....	88
<i>Ионова В.Г., Игнатова А.А., Ланцова В.Б., Зиганшин Р.Х., Шендер В.О., Ткач Е.Н., Феофанов А.В., Иванов В.Т.</i>	
Исследование перестройки актинового цитоскелета тромбоцитов и уровня экстернализации фосфатидилсерина на мембране эритроцитов методом конфокальной лазерной микроскопии.	
Study of actin cytoskeleton reorganization and platelet level externalization of phosphatidylserine on the membrane of red blood cells by confocal laser microscopy.....	91
<i>Калиниченко В.А., Рожков А.Н.</i>	
Эффект полимерных добавок на разрушение волн Фарадея.	
The effect of polymer additives on the breakup of the Faraday waves.....	94
<i>Карпухина Е.А., Ильин С.О., Макарова В.В.</i>	
Полимерные композиты на основе поверхностномодифицированных наночастиц оксида кремния.	
Polymer composites based on surface-modified silica nanoparticles.....	96
<i>Кирсанов Е.А.</i>	
Структурная модель вязкости и упругости полимерных систем.	
Structural model of viscosity and elasticity of polymer systems.....	97
<i>Кондратьева М.В., Шабеко А.А., Семаков А.В.</i>	
Феномен растекания разбавленных растворов полимеров на интерфейсе газ –растворитель.....	99
<i>Коробко Е. В., Виланская С. В., Журавский Н. А.</i>	
Температурная зависимость реологических характеристик и коэффициентов теплопроводности жидкотекучих пищевых продуктов.	
Temperature Dependence of Rheological Characteristics and Heat Conduction Coefficients of Fluid Food Products.....	101
<i>Коробко Е.В., Мокеев А.А., Голубев В.П.</i>	
Профили скорости течения магнитореологической жидкости в зазоре деталь - инструмент при финишной обработке поверхности оптических деталей	

Magnetorheological fluid-flow rate profiles in the gap of detail - tool at final polishing of optical material surfaces.....	103
<i>Корячкин В.П., Гончаровский Д.А.</i>	
К вопросу о коэффициенте бокового давления кондитерских начинок.....	105
<i>Костова В.К., Фокина А.С., Строков И.А., Ионова В.Г., Фирсов Н.Н., Антонова Н.</i>	
Реологические исследования крови больных сахарным диабетом II типа. Rheological studies of blood of patients with diabetes type II.....	107
<i>Костова В.К., Ткач Е.Н., Ланцова В.Б., Фокина А.С., Строков И.А., Ионова В.Г., Антонова Н.</i>	
Исследование протеомного профиля плазмы крови при сахарном диабете II типа. Study proteomic profile of blood plasma in diabetes mellitus type II.....	110
<i>Котомин С.В. , Соллогуб К.</i>	
Адгезионное взаимодействие полимерных слоев в многослойных пленках.....	113
<i>Корячкин В.П.</i>	
Реометрия теста повышенной питательной ценности.....	114
<i>Кожевников И. С., Богословский А. В., Филатов Д. А.</i>	
Сканирующая тензиометрия и поверхностная активность продуктов микробиологического окисления. Scanning tensiometry and surface activity of microbial oxidation products.....	116
<i>Кошелев К.Б., Пышиноград И.Г., Толстых М.Ю.</i>	
Моделирование 3d течения полимерного расплава в сходящемся канале с прямоугольным сечением. 3d modeling flow of polymer melt into converging channel with a rectangular cross section...	118
<i>Кругляков В.Ю., Исупова Л.А., Глазырин А.В., Данилевич В.В., Харина И.В.</i>	
Исследование свойств формовочных масс на основе гидроксидов алюминия смешанного фазового состава для экструзионного формования катализаторов, носителей и сорбентов. Research of properties a forming mass on a basis hydroxide aluminium of the mixed phase structure for extrusion blow molding of catalysts, supports and sorbents.....	120

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

Хроматографические колонки для молекулярно-массового анализа полимеров.

The chromatographic column for molecular-mass analysis of polymers.....122

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

Монолитные колонки на основе акрилатных производных пентаэритрита

Monolithic columns based on acrylic derivates of pentaerythritol.....125

Кухтенкова А.А., Ломовской В.А.

Особенности реологического поведения водных растворов ПВС.

The peculiarities of rheological behavior of aqueous solutions of polyvinyl alcohol.....128

Лин М.Д., Ковалева Ю.А., Дедов И.И., Гаврилова С.А., Кошелев В.Б., Куликов Д.А.

Влияние инсулина и С-пептида на микрореологические свойства крови в пробах крови пациентов с сахарным диабетом.

Insulin and C-peptide influence on blood microrheological properties at patients with diabetes mellitus.....130

Лоскутова Ю.В.

Изучение эффективности присадок-депрессоров для парафинистой нефти.

Study of the effectiveness of additives-depressants for paraffin-Base Crude Oil.....132

Лоскутова Ю.В., Волкова Г.И., Ануфриев Р.В.

Влияние ультразвуковой и магнитной обработки на реологические свойства тяжелой нефти.

The effect of ultrasonic and magnetic treatment on the rheological properties of heavy crude oil.....134

Макаров И.С., Голова Л.К., Куличихин В.Г.

Композиционные системы на основе целлюлозы: получение, структура, свойства.....136

Манжай В.Н. Абдусалямов А.В.

Сравнительное исследование промышленных антитурбулентных присадок для трубопроводного транспорта нефти.

Comparative study of commercial antiturbulent additives to oil pipeline transportation.....137

Маратканова Е.А., Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И.

Взаимосвязь реологических характеристик суспензий технического углерода и полимерных композитов на их основе.

Correlation between rheological properties of carbon black suspensions and of polymer composites based on them.....139

Меняшев М. Р., Сивов Н. А., Мартыненко А. И., Клещева Н.А., Попова Н. И.

Исследование сополимеризации метакрилоилгуанидин гидрохлорида с диаллилдиметиламмонийхлоридом и изучение биоцидных свойств полученных сополимеров.

Investigation of methacryloyl guanidine hydrochloride copolymerization with diallyldimethylammonium chloride and testing of biocidal properties of the obtained copolymers.....141

Михеев М.В., Бажин П.М., Столин А.М

Влияние добавок титана на реологические свойства шихтовой заготовки и формуемость материала на основе дисилицида молибдена.

Effect of titanium on the rheological properties of charge billets formability of the material based on MoSi_2142

Новосадов В.С.

Физико-химические закономерности растекания жидкостей по поверхности твердых фаз.

Physico-chemical mechanisms spreading of liquids on the surface of the solid phases.....144

Новосадов В.С., Колюжный О.Ю.

Реологические особенности формирования коллоидной системы при жидкофазной технологии получения антифрикционных композитов аномальной износостойкости и твердости

Rheological features of the formation of the colloidal system in the liquid phase technology for antifrictional composites anomalous wear resistance and hardness.....146

Паришин Д.А., Стельмах Л.С., Столин А.М.

Влияние дисперсности металла-связки на кинетику уплотнения при свс-компактировании тугоплавких материалов.

Influence of dispersion of linking metal on consolidation kinetics at shs-compaction of refractory materials.....148

Плющ М.Г., Самсонова Н.Н., Абрамян М.В., Ярустовский М.Б.

Реологический статус пациентов с ишемической болезнью сердца при коррекции гиперлипидемии методами селективного липаферида.....150

Погребняк А.В.

Природа увеличения режущей способности водно-полимерной струи при обработке пищевых продуктов.

The nature of increased water-jet cutting power with polymer additions when cutting foodstuff.....151

Pogrebnyak A.V., Perkun I.V., Pogrebnyak V.G.

Разворачивание гибкоцепных макромолекул в условиях турбулентного и ламинарного потоков.

The distortions of flexible-chain macromolecules under wall-adjacent turbulent and laminar flows.....153

Потапова М.А., Стрелюхина А.Н., Михайленко В.Г., Мачихин С.А.

Квазимицеллярная модель растворения твердых кристаллических веществ.

Quasimicellar model of dissolution of strong crystal substances.....154

Путина А.И., Породенко Е.В., Скворцова З.Н., Кечекьян А.С.

Влияние растворов электролитов на деформацию целлофана и полиамида-6.

Influence of aqueous electrolyte solutions on deformation properties of cellophane and nylon 6.....156

Пышнограй Г.В., Трегубова Ю.Б.

Сравнение математических моделей процессов растворного и расплавного формования полимерных пленок.

Comparison of mathematical models of solution and melt forming of polymer films.....158

Пышнограй Г.В., Мерзликина Д.А., Толстых М.Ю.

Многомодовая реологическая модель в динамике текучих полимерных сред и вискозиметрические течения на ее основе.

Multimode rheological model in dynamic polymeric fluid and viscometric flows based on its.....159

Резанова Н.М., Цебрено М.В., Мельник И.А., Коришун А.В., Цебрено И.А., Данилова Г.П.

Особенности микро- и макрореологических свойств расплавов смесей

полипропилен / поливиниловый спирт.

Features of micro- and macrorheological properties of mixture melts

polypropylene / polivinil alcohol.....161

Рогальская Т.С., Стрелюхина А.Н., Мачихин С.А.

Изменение реологических свойств хлебопекарного теста при его

приготовлении и обработке.

The change in the rheological properties of baking dough in its preparation and processing.....163

Самсонова Н.Н., Климович Л.Г., Рогальская Е.А., Есаян Е.О., Полетаева Г.В.

Нарушения реологических свойств крови при полиорганной недостаточности.....166

Скворцов И.Ю., Антонов С.В., Семаков А.В.

Роль сетки зацеплений при механотропном формировании волокон.....168

Соболев А.А.

Влияние степени окисления поверхности частиц технического углерода на

структурные и реологические свойства его суспензий в полярных и

неполярных диэлектрических дисперсионных средах.

It is the influence of degree oxidation surface particles of technical carbon on

structural and rheological properties of its suspensions in polar and not polar

dielectric dispersive environments.....170

Стельмах Л.С., Паришин Д.А., Столин А.М.

Математическое моделирование твердофазной плунжерной экструзии с двойным

обжатием композитных материалов.

Mathematical simulation of solid-phase plunger extrusion with double compression

of composite materials.....172

Столин А.М.

Реологический фактор в процессах синтеза неорганических материалов в режиме

горения и высокотемпературного деформирования.

Rheological factor in a synthesis of inorganic materials in the combustion mode and

high temperature deformation.....174

Стрелец Л.А., Богословский А.В.

Динамические исследования вязкоупругих свойств нефтей.

Dynamic studies of oils viscoelastic properties.....175

Стрелюхина А.Н., Петрунин Д.А., Мачихин С.А.

Влияние физико-механических характеристик сыпучих материалов на точность их дозирования.

Free-flowing products physical and mechanical characteristics effect on dosing process accuracy.....176

Траскин В.Ю., Симонов Я.И., Газизуллин И.Ф., Скворцова З.Н.

Влияние хелатирующих агентов на рекристаллизационную ползучесть кальцита.

Pressure solution of calcite in the presence of chelating agents.....178

Урьев Н.Б., Емельянов С.В., Ижик А.П., Кочнев В.И.

Реологические свойства и стабильность композиций на основе гудрона.

Rheological properties and stability of compounds based on tar.....179

Фирсов Н.Н. Скопина А.В.

Некоторые реологические (оптические) эффекты в суспензии эритроцитов нагруженных ферромагнитными частицами.....181

Фуфаева М.С., Манжсай В.Н.

Реологические свойства криогелей поливинилового спирта.

Rheological properties of polyvinyl alcohol cryogels.....182

Хусанов И.Н., Мирзоев А.А.

Вязкое последействие – вязкоинертная деформируемость текучих сред.

Viscous aftereffect - fluids of viscous inert deformability.....184

Цурко А.А., Демьянов А.А.

Стандартные образцы для контроля метрологических характеристик средств измерений параметров нефти и нефтепродуктов.....186

Цурко А.А.

История развития измерений вязкости.

The history of development of viscosity measurements.....188

Черных В.Я.

Принципы управления реологическими свойствами пшеничного теста
при смешении ингредиентов.

Management concepts of rheological properties of wheat dough during
mixing of ingredients.....191

Чеканцева Л.В., Манжсай В.Н.

Влияние состава, температуры и скорости сдвига на вязкость нефти.

Influence of composition, temperature and shear stress on oil viscosity.....193

Чувахин С.В.

Влияние крупных добавлений на реологические свойства ореховых
конфетных масс.

The influence of major additions on rheological properties of the nut candy mass.....194

Ямпольская Г.П.

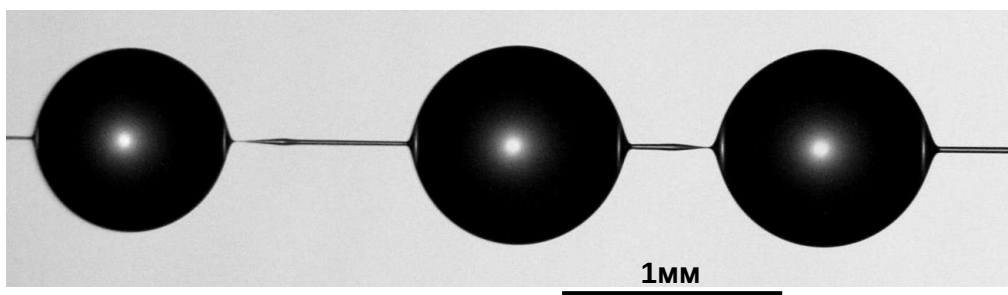
Полисахариды в водных средах.

Polysaccharides in aqueous media.....195

Список авторов.....197

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**УПРУГИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В КАПИЛЛЯРНЫХ СТРУЯХ ПОЛИМЕРНЫХ
РАСТВОРОВ****Elastic stresses in capillary jets of polymer solutions***Базилевский А.В., Рожков А.Н.**Учреждение Российской академии наук Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского
РАН, Москва*

Развит и апробирован метод определения напряжений, возникающих при растяжении сложных жидкостей. В основе метода - визуализация процесса деформации жидкого мостика (нити) между двумя каплями в процессе распада капиллярной струи по механизму Рэлея. Идея заключается в анализе формы капли, к которой примыкает исследуемая нить. Аксиальная сила, действующая на каплю со стороны нити, вызывает деформацию капли и отклонение ее формы от сферической. Степень этого отклонения пропорциональна силе натяжения нити и поэтому в данном случае сама капля играет роль чувствительного датчика силы. При этом для измерения силы натяжения нити достаточно одной мгновенной фотографии распада струи. Методами скоростной фотосъемки высокого разрешения получены фотографии распада струй растворов высокомолекулярных полимеров в широком (0.003-0.03%) диапазоне концентраций (фиг.1). Разработаны оригинальные алгоритмы компьютерного анализа изображений формы капли. В результате проведенных экспериментов впервые удалось измерить напряженное состояние жидкости непосредственно в распадающейся полимерной струе, не подвергая струю какому-либо внешнему воздействию. Показано, что реологическое поведение жидкости при растяжении в нити отличается от ее поведения в условиях сжимающегося течения в капле. Это проявляется в резком уменьшении времени релаксации жидкости при её перетекании из нити в каплю, по сравнению со временем релаксации в утончающейся нити.



Фиг.1. Заключительная стадия распада струи водного раствора полиэтиленоксида
концентрации 0.03%

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 12-08-00067.

DILATIONAL ELASTICITY OF MICROPARTICLE MONOLAYER AT THE AIR/LIQUID INTERFACE

Bykov A.G., Noskov B.A.*

St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

ag-bikov@mail.ru

It has been realized only recently that foams and emulsions stabilized by solid micro- and nanoparticles have unique mechanical properties and can be used for the development of new materials.

In this work we investigated the dynamic dilational surface elasticity of the monolayers of charged polystyrene (PS) particles with the diameter of 1 μm at the air/water interface [1]. The formation of ordered structure of PS microparticles even at low surface coverages due to the long range electrostatic repulsion was observed by the optical methods. The real part of the surface elasticity for this structure is about 50 mN/m. The dilational surface elasticity increases by one order magnitude up to 550 mN/m with the increase of particle concentration. The high surface elasticity corresponds to the formation of the closed packed monolayer. Recently approximately the same dynamic surface elasticity has been observed for the adsorption layer of silica nanoparticles [2]. The further increase of the surface coverage results in the monolayer collapse and the surface elasticity drops to almost zero.

The ratio between the real and imaginary parts decreases from ten to about two at the increase of the oscillation frequency from 0.01 to 0.1 Hz at surface pressures below the collapse. The behavior of the monolayer changes from pure elastic to viscoelastic at the increase of frequency indicating a relaxation process with a characteristic time close to 10 s. This process probably consists in the reversible exchange of particles between some aggregates in the surface layer and the surrounding monolayer with the rate comparable with the rate of surface deformation. Recently similar aggregate formation was observed for spread films of HFBII hydrophobin [3].

Acknowledgement: The work was financially supported by the RFFI (No. 14-03-00670_a), joint project RFFI-NSC (No. 12-03-92004-HHC_a) and St. Petersburg State University (project No. 12.38.241.2014)

1. A.G. Bykov, B.A. Noskov, G. Loglio, V.V. Lyadinskaya, R. Miller Dilational Surface Elasticity of Spread Monolayers of Polystyrene Microparticles (submitted)
2. P. A. Yazhgur, B. A. Noskov, L. Liggieri, S.-Y. Lin, G. Loglio, R. Miller and F. Ravera Soft Matter, 2013, 9, 3305–3314 Dynamic properties of mixed nanoparticle/surfactant adsorption layers
3. N. A. Alexandrov, K. G. Marinova, T. D. Gurkov, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, S. D. Stoyanov, T. B.J. Blijdenstein, L. N. Arnaudov, E. G. Pelan, A. Lips Journal of Colloid and Interface Science 376 (2012) 296–306 Interfacial layers from the protein HFBII hydrophobin: Dynamic surface tension, dilatational elasticity and relaxation times

ГЕЛИКОИДАЛЬНОЕ ТЕЧЕНИЕ В МИКРОКАНАЛЕ С СУПЕРГИДРОФОБНОЙ СТЕНКОЙ. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.

Helical flow in a microchannel with superhydrophobic wall. Numerical Simulation.

С.А. Вагнер¹, С.А. Патлажан²

¹ *Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, пр-т Семенова 1*

² *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва ул. Косыгина 4*

В докладе обсуждаются особенности течения ньютоновской и неньютоновской жидкостей в каналах микронных размеров. Такие каналы являются составной частью микрожидкостных устройств. Вследствие малых размеров, течение в микроскопических каналах характеризуется малыми числами Рейнольдса, что приводит к затруднению смешения разных жидкостей. Одним из возможных решений данного вопроса является применение супергидрофобных поверхностей на стенках микроканалов. Такие поверхности представляют собой микроскопические текстуры, при соприкосновении с которыми жидкость не проникает в полости текстуры, которые остаются заполненными газом (состоянии Касси). В результате область контакта жидкости с такой стенкой представляет собой гетерогенную межфазную границу с чередованием твердых и газообразных областей. Это приводит к эффективному скольжению жидкости относительно супергидрофобной стенки.

В настоящей работе численно изучены особенности структуры течения ньютоновской и вязкоупругой жидкости в микроканале с анизотропной супергидрофобной стенкой, состоящей из параллельных бороздок в состоянии Касси. Показано, что течение Пуазейля под углом к оси текстуры приводит к развитию вторичного течения, которое формирует геликоидальную структуру. Такая структура течения может благоприятствовать пассивному перемешиванию. Численные расчеты реализованы на базе пакета OpenFoam с использованием метода конечных объемов. Для моделирования контактов жидкости с газообразными областями использовалась численная реализация граничного условия скольжения Навье. Выполнен анализ поля возмущений скорости течения. Исследованы зависимости периода геликоидального течения от геометрических характеристик канала и супергидрофобной поверхности. Обсуждаются вопросы оптимизации структуры супергидрофобной стенки с целью усиления эффекта смешения вязкой и вязкоупругой жидкости в микроскопическом канале. Верификация полученных решений осуществлялась путем сравнения с экспериментальными данными, а также с известными аналитическими и численными решениями.

ПОЧТИ СТРОГОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ЭФФЕКТА ВАЙСЕНБЕРГА

Almost rigorous explanation of the Weissenberg

Гамлицкий Ю.А.

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

gamlit48@mail.ru

Рассмотрен случай воздействия на образец несжимаемого гиперупругого деформируемого твёрдого тела касательных напряжений, действующих вдоль оси X . Практически такой вид нагружения может быть реализован на образцах-вилках (рис. 1), если силы, действующие на образец, параллельны. Эта деформация не будет простым сдвигом, т.к. расстояния b_0 и b не равны друг другу: $b / b_0 = \lambda_y$. Точнее, нет сил, которые сохраняли бы это расстояние неизменным.

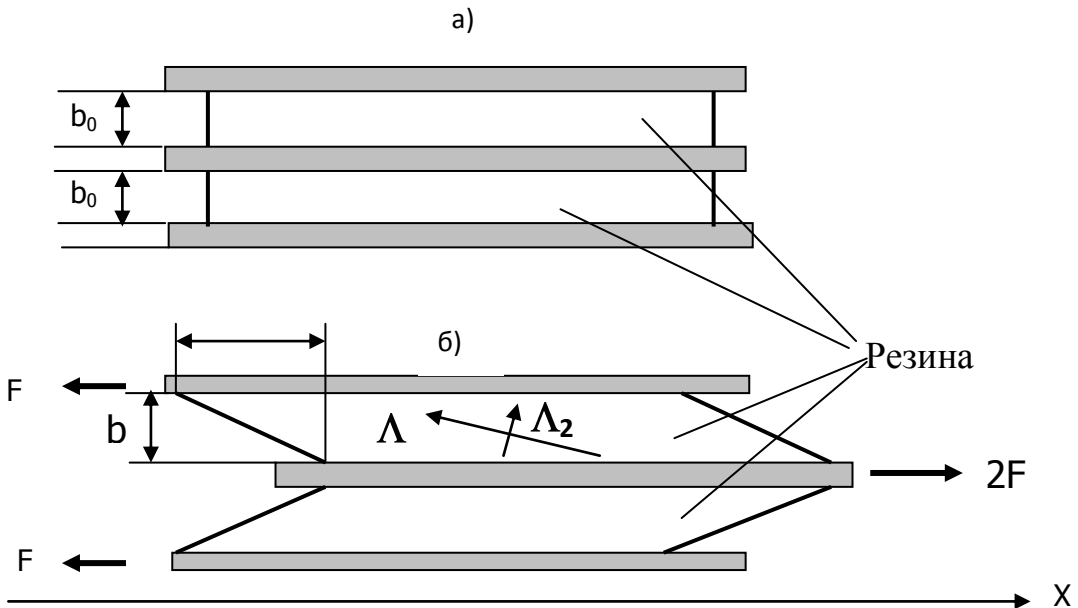


Рис. 1 Реализация на образце «вилка» нагружения касательным напряжением. а) – исходное положение, б) – деформированное состояние

Известен экспериментальный эффект Вайсенберга [1; 2, с. 37], заключающийся в том, что при сдвиговых деформациях вязкоупругого тела возникают нормальные к направлению сдвига напряжения [3, с. 61]. Первая публикация по теории эффекта принадлежит, видимо, Ривлину [4]. Рассчитаны и измерены величины нормальных напряжений для некоторых простых потенциалов. В монографии [2] объяснение причин возникновения нормальных напряжений на с. 326-327 содержит неточности, не согласующиеся с описанием деформации простого сдвига на с. 37 той же монографии. В [5] рассмотрена задача кручения резинометаллического амортизатора для случая больших деформаций. Показано, что кручение может приводить как к осевому растяжению, так и сжатию цилиндра. В этой же работе утверждается, что Ривлин [4] получил качественно такой же результат. Вполне возможно, что

результаты в [5] связаны с тем, что используется линейная теория для описания свойств резины.

Нам не удалось найти в работе [4] подтверждения того, что сдвиг может приводить не только к растяжению, но и к сжатию в нормальном направлении. Кроме того, не вполне ясно, насколько результат зависит от вида используемого упругого потенциала.

Задачу будем решать для потенциала вида

$$U = \sum_{i=1}^N [C_i (I_1 - 3)^i + D_i (I_2 - 3)^i]. \quad (1)$$

Величину λ_y можно определить из соотношения

$$\frac{dU^*}{d\lambda_y} = 0, \quad (2)$$

где $U^* = U - \mathbf{F} \cdot \mathbf{\Gamma}$, U – упругий потенциал. Уравнение можно решать при разных условиях: при постоянстве величины $\mathbf{\Gamma}$ (при этом $\mathbf{F}$ будет меняться с изменением λ_y); при постоянстве силы $\mathbf{F}$ (в этом случае $\mathbf{\Gamma}$ будет меняться с изменением λ_y).

Подставив в (2) потенциал (1), получим:

$$\frac{d}{d\lambda_y} \left\{ \sum_{i=1}^N \left[C_i \left(\lambda_y^2 + \frac{1}{\lambda_y^2} + \mathbf{\Gamma}^2 - 2 \right)^i + D_i \left(\lambda_y^2 + \frac{\mathbf{\Gamma}^2 + 1}{\lambda_y^2} - 2 \right)^i \right] - \mathbf{F} \cdot \mathbf{\Gamma} \right\} = 0$$

В докладе анализируются решения этого уравнения. Показано, какие члены упругого потенциала ответственны за эффект Вайсенберга.

Литература

1. Weissenberg K. Nature, 1947, v. 159, p. 310
2. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Реология полимеров. М.: Химия, 1977 - 440 с.
3. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров - М.: Химия, 1975 - 360 с.
4. Rivlin R.S. Large elastic deformations of isotropic materials. – Pt. 3, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1948, v. A240, p. 509-525.
5. Дымников С.И., Лавендел Э.Э. В сб.: Проблемы шин и резинокордных композитов. Восьмой симпозиум. – Изд. НИИ шинной промышленности, Москва, 1997, т.1, с. 163-170

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ВЯЗКОУПРУГОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Characterization of nonlinear material viscoelasticity

Ильин С.О.

Институт нефтехимического синтеза Российской академии наук

Измерение вязкоупругих свойств образцов в режиме гармонических колебаний является одним из наиболее распространенных способов характеристики материалов. Теория вязкоупругости в её классическом варианте относится к области малых воздействий, когда в каждый момент времени напряжение пропорционально деформации. Ситуация изменяется, если речь идет о больших деформациях и отклик системы оказывается непропорциональным воздействию, а напряжения приводят к периодическим изменениям структуры материала.

Существуют различные подходы к трактовке эксперимента, осуществляемого в режиме больших деформаций, и к описанию на этом основании свойств исследуемого объекта. В простейшем варианте свойства материала в нелинейной области продолжают анализировать так, как если бы это была линейная область, посредством значений компонент динамического модуля и угла потерь. Другой метод обработки экспериментальных данных в области больших деформаций состоит в том, что нелинейный отклик может быть представлен в виде ряда Фурье, а для определения коэффициентов ряда используют полиномы Чебышева первого рода [1].

Нелинейность механического поведения при больших деформациях отражается в форме фигур Лиссажу-Боудича – зависимостей напряжения от деформации в цикле нагружения образца. Характеристики фигур можно использовать как меры нелинейности свойств объектов. К числу таких мер относят начальное значение модуля упругости при малых деформациях и текущее значение модуля при максимальной деформации [1]. Между тем площадь фигуры Лиссажу отвечает диссипативным потерям в цикле колебаний, а площадь фигуры, построенной в координатах "производная напряжения по угловой частоте – деформация", – запасаемой энергии [2, 3]. Зная площадь фигур, можно рассчитать компоненты динамического модуля, а также меры упругой и вязкой нелинейности.

На ряде объектов произведено сравнение различных подходов к оценке нелинейной вязкоупругости образцов. Показано, что результаты испытаний позволяют судить о характере развития нелинейности – псевдопластичности, дилатансии, отверждении или размягчении среды в зависимости от деформации.

[1] Ewoldt R.H., Hosoi A.E., McKinley G.H. *J. Rheol.* 2008 **52** 1427.

[2] Ilyin S.O., Malkin A.Y., Kulichikhin V.G. *Polym. Sci. Ser. A.* 2014 **56** 98.

[3] Ilyin S., Kulichikhin V., Malkin A. *Appl. Rheol.* 2014 **24** 13653.

О РОЛИ ЭЛАСТИЧНОСТИ В РЕОЛОГИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ РАСПЛАВОВ ТЕРМОПЛАСТОВ

Кулезнев В.Н.

Хорошо известно, что расплавы термопластов являются вязкоэластическими жидкостями. При этом вязкостные свойства расплавов исследованы широко и подробно, тогда как эластичность расплавов до сих пор имеет преимущественно академический интерес. Это особенно заметно в области прикладной, в области переработки. Всякое свойство определяется тем чаще, как характеристика любых материалов, чем более доступен прибор для этого определения. Полимеры никогда не эксплуатируются при деформациях близких к разрывным, поэтому величина их разрывной прочности имеет чисто сравнительное значение. Однако динамометры есть везде, поэтому прочность и разрывное удлинение определяют всегда, как первые характеристики механических свойств материала.

Аналогично и при оценке свойств расплавов: капиллярные минивискозиметры есть везде и величина ПТР является обязательной характеристикой выпускаемого гранулята. Эластичность определяется только в научных целях: два валька, наматывающие расплав в противоположных направлениях работают при температурах только близких к плавлению (провисание!), а ванны с силиконовой жидкостью – экзотика для промышленности.

В какой мере эластичность расплава влияет на процесс переработки и на качество изделий из термопластов?

Был взят широкий круг полиэтиленов трубных марок как отечественных производителей, так и зарубежных фирм. Определяли кривые течения на капиллярном вискозиметре и кривые растяжения под постоянной нагрузкой в силиконовой жидкости при 150(0). Время достижения 7-кратного растяжения определяли как показатель растяжения расплава (ПРР). Сравнение значений ПТР и ПРР показывает, что все исследованные марки имеют практически одинаковые ПТР и заметно различаются по величине ПРР. Из заводской практики известно, что при одинаковом ПТР некоторые партии ПЭ-100 дают брак при производстве труб.

Более отчетливо значение ПРР проявилось при анализе процесса экструзии ПП-пленки с последующей двухосной вытяжкой. Брак при переработке некоторых партий проявлялся в возникновении полосы коробления на пленке. Оказалось, что коробление возникает при переработке ПП с высоким ПРР. Добавление к этой партии лишь 30% ПП с малым ПРР устраняло брак.

Эластичность расплава влияет на величину входовых потерь и последующую релаксацию эластической деформации в процессе течения в канале. Это проявляется в форме кривых $P - \lambda/d$. В обычном ПЭВП ПРР велико и даже при $\lambda/d = 30$ кривая не имеет перегибов - релаксация не успевает завершиться. В ПЭ-100 при малом ПРР релаксация завершается

(меняется структура расплава) уже на участке l/d менее 20 после чего давление в канале растёт с большей скоростью. Непосредственное измерение скорости релаксации в замкнутом объеме расплава в капилляре подтверждает эту точку зрения.

Работа могла быть выполнена только при активном участии В.Д.Севрук, П.В.Сурикова, Т.А.Синёвой и Е.А. Чумасовой.

РЕОЛОГИЯ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ НАНОКОМПОЗИТОВ

Куличихин В.Г., Антонов С.В.

Реологические свойства наполненных полимерных систем всегда привлекали внимание исследователей, поскольку они являлись практически важными при получении различных конструкционных и функциональных материалов. С появлением нанокомпози́тов на основе полимерных матриц интерес к таким системам многократно возрос, особенно для случаев различных видов деформирования (сдвиг, растяжение, сжатие) с высокими скоростями. В докладе будут рассмотрены вопросы получения прекурсоров нанокомпози́тов с однородным распределением наночастиц и их переработки в пластики, волокна, пленки. Отличительной особенностью выполненных исследований является одновременный с реологическими тестами анализ морфологии, а в некоторых случаях и структуры, как матрицы, так и наполнителя.

Отдельную проблему представляет собой получение полимерных адгезивов для трансдермального применения, содержащих наночастицы. Для таких систем важнейшим является сочетание высокой адгезии к коже и полностью обратимой деформации, особенно при их использовании на стопах ног, а также в качестве повязок для лечения трофических язв и пролежней. Наличие в составе наночастиц в совокупности с высокоэластической матрицей позволяет найти оптимум в проявлении липкости и упругости.

Работа выполнена в рамках выполнения проектов РФФИ (№№ 13-03-12108, 14-03-00538) и Российского научного фонда (№ 14-23-00003).

ЧТО МЫ НА САМОМ ДЕЛЕ ИЗМЕРЯЕМ, КОГДА ДУМАЕМ, ЧТО ОПРЕДЕЛЯЕМ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СРЕДЫ?

Малкин А.Я.

Рассмотрены принципиально возможные ошибки и трудности, возникающие при измерении реологических свойств многокомпонентных систем с помощью традиционных методов.

К числу основных проблем, специфических для систем такого рода, относятся:

- изменение свойств материала во времени, в частности возникновение самоорганизующихся и/или анизотропных структур под воздействием внешнего механического поля;

- неоднородность потока, проявляющаяся в образовании полос сдвига, гетерогенности потока при течении дисперсных систем, а также перемещение крупных агрегатов как единого целого.

Работа поддержана грантом РНФ №14-23-00003

ПРИМЕРЫ ФАЗОВОЙ САМОСБОРКИ И ЕЕ ВЛИЯНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ КАПСУЛИРОВАННОЙ МОРФОЛОГИИ ПРИ СМЕШЕНИИ РАСПЛАВОВ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Examples of phase self-assembly and its effect on the development of encapsulated morphology upon mixing of ternary polymer melts

Мирошников Ю.П.

Кафедра химии и физики полимеров и полимерных материалов имени Б.А. Догадкина.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.

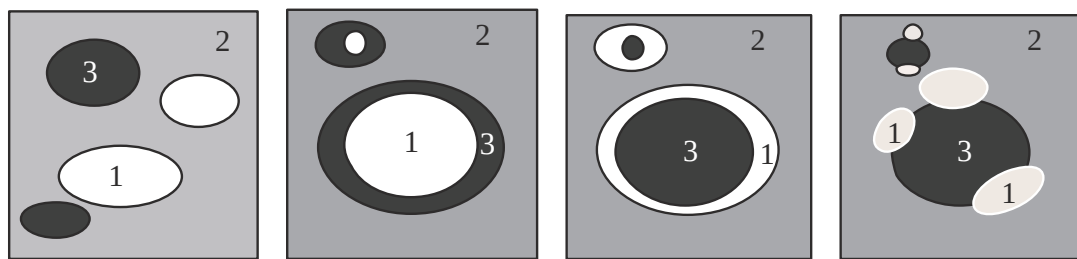
Ломоносова

Смешение издавна являлось важнейшим способом получения новых материалов, так как в смеси, как правило, сочетаются свойства исходных компонентов. Возможности, которые открываются при использовании подобного подхода, наглядно демонстрируются на примере сплавов металлов. Здесь на основе ограниченного числа химических элементов удалось разработать многочисленные сплавы с различными характеристиками. Примерно по такому же пути (разумеется, с учетом специфики объектов) развиваются смеси полимеров. При этом, в последнее время особенно пристальное внимание сконцентрировано на гетерофазных многокомпонентных системах со сложной фазовой морфологией, прогнозирование которой стало одной из важнейших задач в полимерном материаловедении. Torza и Mason (Torza S, Mason SG. Three-phase interactions in shear and electrical fields. J. Colloid Interface Sci. 1970; 33:67-83) были первыми, предложившими способ прогнозирования фазовой морфологии для тройных (и многокомпонентных) несмешивающихся жидких систем, основанный на значениях межфазных натяжений (γ_{ij}) и коэффициентов растекания (λ_{ij}).

$$\lambda_{31} = \gamma_{12} - \gamma_{32} - \gamma_{13} ; \quad \lambda_{13} = \gamma_{32} - \gamma_{12} - \gamma_{31} ; \quad \lambda_{21} = \gamma_{13} - \gamma_{12} - \gamma_{23} \quad (1)$$

В случае тройной системы, в которой матрица обозначается цифрой 2, а две другие (дисперсные) фазы – цифрами 1 и 3, коэффициенты растекания λ_{31} , λ_{13} и λ_{21} характеризуют растекание компонента 3 по поверхности компонента 1, компонента 1 по компоненту 3 и компонента 2 по компоненту 1.

Если коэффициенты растекания λ_{31} , λ_{13} меньше нуля, а $\lambda_{21} > 0$, то дисперсные фазы 1 и 3 образуют отдельные (индивидуальные) дисперсии в матрице 2 (Рис. 1а). Если один из коэффициентов больше нуля (например, $\lambda_{13} > 0$), две дисперсные фазы образуют морфологию типа ядро-оболочка (Рис.. 1б,с). В конкретном случае дисперсная фаза 1 обволакивает формирующую ядро фазу 3 (Рис..1б). Наконец, если все три коэффициента растекания отрицательны, наблюдается явление частичного смачивания (Рис. 1д).



(a)
 $\lambda_{31} < 0; \lambda_{13} < 0$
 $\lambda_{21} > 0$

(b)
 $\lambda_{31} < 0; \lambda_{13} > 0$
 $\lambda_{21} < 0$

(c)
 $\lambda_{31} > 0; \lambda_{13} < 0$
 $\lambda_{21} < 0$

(d)
 $\lambda_{31} < 0; \lambda_{13} < 0$
 $\lambda_{21} < 0$

Рис. 1.. Возможные равновесные морфологические типы в тройной смеси

несмешивающихся полимеров.

В классических тройных эмульсиях, изображенных схематически на рис. 1 рассматривается смачивание или несмачивание между внутренними (дисперсными) фазами 1 и 3. В связи с этим взаимное расположение фаз на рис. 1a классифицируется как полное несмачиванием. Схемы на рис. 1 b,c относятся к полному смачиванию (полному капсулированию), а рис. 1 d характеризует случай частичного смачивания (капсулирования).

Настоящая презентация посвящена исследованию кинетики смешения и особенностям формирования фазовой морфологии в расплавах трехкомпонентных смесей полимеров, характеризующихся капсулированием внутренних фаз (рис. 1bc). Смешение полимеров проводили при $T=235$ °C с использованием трех различных вариантов последовательности подачи компонентов в смеситель (режим смешения, РС). Объектами исследования служили модельные смеси на основе полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС), полибутилентерефталата (ПБТ) и поликарбоната (ПК): ПММА/ПС/ПБТ и ПММА/ПС/ПК.

Морфологию композиций анализировали с использованием трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии и компьютерного анализа изображений.

Обнаружен неожиданный эффект, состоящий в том, что в отличие от традиционной кинетики смешения, характерной для всех бинарных смесей и тройных композиций с независимым распределением фаз, увеличение продолжительности смешения сопровождалось значительным (до 6-кратного) ростом размера композиционных частиц.

Обсуждаются механизм этого явления, в основе которого лежат термодинамические эффекты фазовой самосборки, приводящие к укрупнению частиц, а также влияние режима смешения. Подчеркивается важная роль кинетических и реологических факторов, свойственных капсулированным смесям, и определяющих скорость перехода от неравновесных высокодисперсных к равновесным (более грубодисперсным) морфологиям [1].

[1]. M.A. Letuchii and Y.P. Miroshnikov. J. Macromol. Sci., Part B:Physics, 52:530-544, 2013.

УПРУГИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ СЛОЖНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Семаков А.В.

ИНХС РАН, sav@ips.ac.ru

Когда мы говорим о таких жидкостях как растворы и расплавы полимеров, то имеем в виду главное определяющее свойство – их способность к течению, к совершению необратимых деформаций. Всегда ли справедливо это утверждение? Оказывается, нет. При высоких скоростях деформации концентрированные растворы и расплавы полимеров утрачивают способность к течению и ведут себя уже как упругие тела, деформации которых обратимы. Это явление, открытое Г.В. Виноградовым с сотрудниками, получило название “срыва” течения или в англоязычном варианте – спурта (“spurt”). За сорокалетнюю историю открытие получило широкое международное признание. Отметим, что “срыв” не может быть объяснен в рамках мэйнстрима – рептационной теории Дои – Эдвардса, и он ограничивает область её применения до чисел Вайссенберга не превышающих 5.

В качестве альтернативы была предложена дискретная грануляционная модель поведения расплавов и растворов полимеров при высоких скоростях деформации. Она основывается на гипотезе об образовании скоплений узлов зацеплений макромолекул, внутри которых невозможна реализация рептационных мод движения и которые ведут себя как дискретные упругие образования, способные деформироваться и вращаться под влиянием внешних силовых полей и взаимодействия друг с другом. Такой подход позволил установить тип дифференциального уравнения движения гранулированной упругой среды при высоких скоростях деформации в виде нелинейного уравнения Шредингера (NLSE). Дискретная модель поведения описывает явление “срыва” как переход ансамбля анизометричных, хаотически ориентированных упругих частиц в упорядоченное состояние с образованием макроскопических кольцевых, фибриллярных структур. Таким образом, явление “срыва” следует рассматривать не только как эффект потери способности среды к течению, но и как явление самоорганизации, в основе которой лежит фазовый переход типа “хаос – порядок”.

Такой подход оказался продуктивным для широкого круга приложений. Эта теория позволяет объяснить и описать такие явления как “shark-skin” эффект и возникновение крупномасштабных искажений поверхности расплавов полимеров при высокоскоростной экструзии; понять механизм аномального снижения вязкости наполненных полимерных систем и распределения частиц наполнителя при высокоскоростном смешении. Использование этого подхода позволило создать новые нанокомпозиционные материалы, в которых высокоэффективное диспергирование наполнителя, а для слоистых материалов – эксфолиация частиц осуществляется непосредственно в режиме “срыва”. Дискретная модель оказалась полезной для объяснения механотропного фазового разделения концентрированных растворов полимеров путем их одноосного растяжения, позволяющая получать искусственные

волокна без использования фильер. При вытягивании с поверхности концентрированного раствора происходит уменьшение диаметра струи под действием вязких растягивающих сил и сил поверхностного натяжения. По мере удаления от места вытяжки напряжения достигают критических и в этой зоне жидкая струя переходит в упругое состояние, образуя волокно, на поверхности которого выделяется растворитель. Иными словами, в основе этого уникального явления лежит явление “срыва” течения, сопровождаемое фазовым разделением. В настоящее время в рамках дискретной модели анализируется также феномен растекания разбавленных растворов полимеров на границе газ – растворитель и эмульсий на границе газ – диспергирующая жидкость, где эффекты упругого взаимодействия являются доминирующими.

Работа поддержана грантом РФФИ №14-23-00003

ДИНАМИКА ПРОЦЕССА ЭМИССИИ ЗАРЯЖЕННОЙ СТРУИ ИЗ КОНУСА ТЭЙЛОРА**Dynamics of a charged jet emission from Taylor cone***Субботин А.В.**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр. 29, Москва*

Процесс электроформования волокон из полимерных растворов включает в себя несколько стадий, а именно стадию формирования конуса из капли раствора под действием электрического поля, стадию испускания струи из вершины конуса и, наконец, стадию отверждения струи и образования волокна. В данной работе основное внимание уделяется изучению первых двух стадий, а именно структуре конуса и процессу испускания струи. Скорости деформаций жидкости в конусе достаточно малые, так что раствор в этой области можно описывать ньютоновской жидкостью. В этом приближении удалось решить полную систему электрогидродинамических уравнений и найти профили скоростей и распределение зарядов на поверхности конуса. Далее, используя приближенные методы, описан процесс образования струи. Роль вязкоупругости в этом случае существенно возрастает. Показано, что на первой стадии основную роль в формировании струи играет нормальная составляющая электрической силы, тогда как вдали от вершины конуса динамика струи в основном определяется касательной составляющей электрической силы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00299а).

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ АДГЕЗИВАХ И СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ.

Temperature stresses and relaxation phenomena in polymer adhesives and layered structures.

Турусов Р.А.

Институт химической физики РАН (ИХФ РАН), Россия, Москва, rob-turusov@yandex.ru

Обычно полимеры и полимерные композиты применяются в конструкциях в сочетании с различными материалами. Работают такие конструкции, как правило, в широком интервале температур. А материалы этой конструкции обладают различными коэффициентами линейного температурного расширения. В результате совместной работы материалов в них возникают температурные напряжения, которые, порой, могут разрушить конструкцию. Насколько они бывают опасны, наглядно демонстрируют чугунные батареи отопления, разрушенные температурными напряжениями, создаваемыми расширяющимся при охлаждении льдом.

Здесь сообщаются экспериментальные и теоретические результаты исследования температурных напряжений в сетчатых (эпоксидных) и линейных (полиметилметакрилат) полимерах при различных скоростях изменения температуры. Исследования проведены на стержнях из указанных полимеров, зажатых неподвижно по торцам (длина неизменна). Отмечается существенная зависимость температурных напряжений от скорости изменения температуры (рис.1).

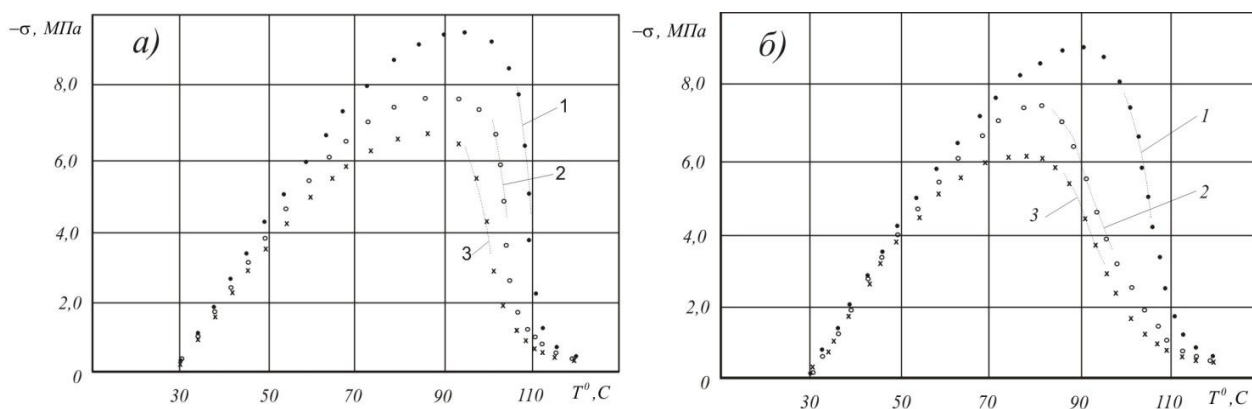


Рис.1. Температурные зависимости напряжений в образцах из ЭДТ-10 (а) и ПММА (б) и при трех скоростях нагревания: 1. $k = 4 \frac{\text{град}}{\text{мин.}}$; 2. $k = 1 \frac{\text{град}}{\text{мин.}}$; 3. $k = 0,5 \frac{\text{град}}{\text{мин}}$

Кинетика температурных напряжений с температурой вследствие релаксационных процессов в полимерах сильно зависит от того, начинается ли процесс с нагревания или охлаждения. Но при дальнейшем циклическом изменении температуры напряжения образуют практически одинаковую петлю гистерезиса.

Далее в работе приводятся результаты экспериментального исследования процесса изотермической релаксации температурных напряжений в зависимости от способа получения начального температурного напряжения. Например, - путем прямого нагрева от начальной до

температуры изотермической релаксации T_r или с перегревом и последующим охлаждением до T_r .

Для теоретического описания процессов изменения температурных напряжений применено нелинейное дифференциальное уравнение Максвелла-Гуревича с двумя членами спектра времен релаксации. Задача одномерная, деформации малы и полная деформация полимера складывается из упругой, температурной и двух вынужденно высокоэластических деформаций. Последние соответствуют двум членам спектра времен релаксации. Все параметры деформаций (модуль Юнга E , модули высокоэластичности $E_{\infty,i}$, коэффициенты начальной релаксационной вязкости η_i^* , модули скорости m_i^* , коэффициент линейного расширения α) являются функциями температуры T . Теория сопоставлена с экспериментом.

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \varepsilon_1^* + \varepsilon_2^* + \alpha \Delta T = 0; \quad \frac{d\varepsilon_i^*}{dt} = \frac{\sigma - E_{\infty,i} \varepsilon_i^*}{\eta_{0,i}^*} \exp \left| \frac{\sigma - E_{\infty,i} \varepsilon_i^*}{m_i^*} \right| \quad i=1,2; \text{ здесь } \sigma - \text{напряжение.}$$

Полученные результаты исследования температурных напряжений в полимерах стали отправными для исследований релаксационных явлений и температурных напряжений в слоистых структурах и адгезионных соединениях. Здесь исследованы вопросы термической и длительной прочности слоистых структур. В основу моделирования механического поведения слоистых структур положен развиваемый автором метод контактного слоя. Например, показано, что рассчитанные таким образом температурные напряжения в слоистых стержнях могут в несколько раз превышать температурные напряжения в таких структурах, если упругие константы рассчитывать по общеизвестным формулам смеси.

ТЕСТИРОВАНИЕ КРИВОЙ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ЭРИТРОЦИТОВ

Фирсов Н.Н.

Российский национальный исследовательский медицинский университет

Несоответствие между размерами эритроцитов (8мкм) и размером капилляров 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 лишь отдельные свойства, что делает невозможным сравнение получаемых параметров.

Пока наиболее информативным является метод деформации в сдвиговом потоке (эктоцитометрия). Теория деформации вязких капель в сдвиговом потоке разработана еще в середине 20-го века. Деформация эритроцита в сдвиговом потоке регистрируется дифрактометрией Фраунгоферера и можно получить «кривую течения», т.е. зависимость индекса эллиптичности клетки (IE) от напряжения сдвига в широком диапазоне от единиц миллипаскаль до нескольких тысяч. В кривой деформации можно выделить начало деформации эритроцита (τ_0 или $\ln \epsilon_0$) и две константы связанные с внутренней вязкостью эритроцита ($\tan \alpha_1$) и со спектрином ($\tan \alpha_2$), точку натяжения спектриновой сети и максимальную деформацию ($ID_{\max}$), а так же исследовать экзотические формы деформационного процесса.

В соответствии с рекомендациями Международного общества клинической гемореологии тестирование методов исследования деформации эритроцитов проводится двумя методами:- воздействие различных концентраций глютарового альдегида для изменения жесткости мембраны - воздействие нагревания для изменения вязких свойств гемоглобина (температура 48°C). Последовательное увеличение концентрации глютаральдегида более 40 10^{-6} об.% вызывает величение предела текучести мембраны эритроцита с 1 д/см² до 18 дн/см², одновременно происходит двуфазное изменение углов $\tan \alpha_1$ и $\tan \alpha_2$ наклона участков кривой деформации (Рис ...) и падение максимальной деформации в несколько раз (Рис ...). Влияние глютарового альдегида на $\tan \alpha$ проявляется значительно слабее, чем на $\tan \alpha$. Это легко объяснить структурой графика деформация напряжение: смещение точки начала деформации (точки предела текучести мембраны эритроцита) вправо угол наклона кривой должен возрастать кривая как бы вращается вокруг точки перегиба, что говорит о разных структурах вовлеченных в процесс деформации. А при фиксации предельного значения деформации клетки угол наклона участка с $\tan \alpha_2$ должен уменьшаться.

При исследовании воздействия температуры (48°C) образцы крови брались через 5, 10, 15, 20, 25, 30 минут инкубации.

При воздействии температуры происходит прогрессивное уменьшение $\tan \alpha_2$ от 0,1 до

нуля к 30 минуте (Рис...). Значение $\text{tg}\alpha_2$ до 15 минуты инкубации изменяется недостоверно, а с 15 минуты до 30 падает до нуля (Рис ...)

Выводы: Участок кривой деформации эритроцитов определяемый как $\ln_0$ действительно может трактоваться как предел текучести мембраны, $\text{tg}\alpha_1$ как параметр характеризующий внутреннюю вязкость эритроцита, а $\text{tg}\alpha_2$ как параметр связанный с деформацией спектрина.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**ПСЕВДОУЛУЧШЕНИЕ РЕОЛОГИИ КРОВИ ПРИ АНЕМИЯХ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗА
С ЭРИТРОДИЕРЕТИЧЕСКИМ КОМПОНЕНТОМ****False improvement of blood rheology in different genesis anemias with component of
erythrodiuresis**

Ahuba L.O., Сабекия Ж.Д., Ершова Л.И., Мещерякова Л.М.

ФГБУ Гематологический научный центр МЗ РФ

Москва, Новый Зыковский пр-д, 4

Развитие анемии у больных с хроническими заболеваниями возможно, связано с микрогемореологическими нарушениями, которые могут служить важным звеном в механизме ускоренного разрушения эритроцитов. Изучены реологические свойства крови более 100 больных с анемиями различного генеза (железодефицитные, ХПН, ХГН, гепатит, ХМЛ и др.) При наличии анемии у большинства обследованных больных наблюдались снижение асимптотической ВК и при скоростях сдвига 250-150-130-80 с⁻¹ при уменьшении гематокрита до 0,2-0,3 л/л. Но кажущееся улучшение текучести крови сопровождалось выраженными микрогемореологическими нарушениями (снижалась деформируемость эритроцитов на 30-60 %, усиливалась агрегация крупных и линейных агрегатов). Увеличение коэффициента когезии эритроцитов может быть связано с большим содержанием фибриногена и несколько меньшей относительной концентрацией альбумина, сниженной деформируемостью эритроцитов. Альбумин может вызывать дезагрегацию эритроцитов, как наиболее эффективный дезагрегант, являющийся естественным антагонистом фибриногена как агрегирующего фактора крови. Не только фибриноген, но и другие крупномолекулярные белки (глобулины) могут оказывать влияние на степень агрегации эритроцитов. У большинства больных наблюдалась та и или иная степень диспротеинемии. Кроме того, изменение формы эритроцита от дискоидной до сферической приводит к невозможности свободной упаковки эритроцитов, что приводит к увеличению площади соприкосновения и следовательно их агрегации. Исследование кислотных эритрограмм свидетельствует о резком сдвиге вправо, увеличении в некоторых случаях в 7 раз количества высокостойких, ригидных форм эритроцитов при высокой эритродиеретической активности сыворотки крови, грануло- и агранулоцитов. Как правило, эритроцитарного строматолиза не отмечено при активации внутриклеточного эритродиереза. Таким образом, при оценке текучести крови и прогнозировании интенсивности тканевой гипоксии следует учитывать не только кажущиеся улучшенными показатели макрореологии крови (вязкость крови, плазмы, гематокрит), но и, главным образом, параметры реологии крови, характеризующие перфузионную способность крови, обеспечивающую оптимальный микроциркуляторный гомеостаз.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИКСОТРОПНОГО ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО ГИДРОГЕЛЯ

Rheological properties of thixotropic cysteine-silver hydrogel

Андреанова Я.В., Золотухина С.Ю., Баранова О.А., Хижняк С.Д., Овчинников М.М.,
Пахомов П.М.

Тверской государственный университет, г. Тверь

В 2003 году был получен новый низкоконцентрированный (~0,01%) гидрогель на основе L-цистеина и нитрата серебра, обладающий тиксотропными свойствами [1]. Эта супрамолекулярная система интересна как с точки зрения изучения процесса самоорганизации в сильно разбавленной водной системе, так и в практическом плане (в медицине и косметологии), так как сам цистеин и серебро являются биоактивными веществами (БАВ), а, кроме того, в цистеин-серебряный раствор (ЦСР) можно ввести и другие БАВ (водорастворимые полимеры, хитозан и др.) [2]. Важную роль в изучении процессов самоорганизации ЦСР играют реологические методы, однако, в нашем случае – это сложная задача из-за «нежности» системы. Поэтому целью работы являлась разработка новых реологических подходов для изучения изменения вязкости в процессе формирования пространственной сетки гидрогеля и ее разрушения.

Объектами исследования являются аминокислота L-цистеин, нитрат серебра и такие инициаторы гелеобразования, как сульфаты и хлориды металлов. Вязкость гелей измеряли ротационном «Сарту-Мед» и на вибрационном лепестковом SV-10 вискозиметрах, а также путем оценки прочностных свойств гидрогелей по пятибалльной шкале [2].

Использование пятибалльной шкалы позволило качественно оценить прочностные свойства гидрогелей с различными инициаторами. Методами ротационной и вибрационной вискозиметрии проведены количественные измерения вязкости указанных гидрогелей. Установлено количественное соответствие между балльной системой и реальной вязкостью системы. Методом ротационной вискозиметрии исследованы тиксотропные свойства супрамолекулярного гидрогеля. Исследовано влияние температуры и различных солей металлов на характер гелеобразования. Установлено, что наиболее прочные гели формируются при комнатной температуре. С ростом температуры происходит ускоренное разрушение пространственной гель-сетки. Следует отметить, что введение в качестве инициаторов сульфатов Fe, Cu и Na способствует наиболее эффективному упрочнению гидрогелей. Установление связи между вязкостью гидрогеля и его строением продолжается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

1. П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, М.В. Лавриенко, W. Nierling, M.D. Lechner // Коллоидный журнал. – 2004. – Т.66. – № 1. – С.73–79.

2. П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров. Супрамолекулярные гели. Тверь: Твер.гос.ун-т. 2011. С. 272.

РЕОЛОГИЯ НЕФТЕЙ, ОБРАБОТАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ

Rheology of crude oils treated by an ultrasound

Ануфриев Р.В., Волкова Г.И., Юдина Н.В.

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,

проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

e-mail: slaymer89@mail.ru

Разведанные запасы в России составляют около 13 млрд. т, однако легких нефтей – не более 30%, остальные 70% – это трудноизвлекаемые запасы, причем доля проблемных углеводородов постоянно растет вследствие предпочтительного извлечения нефтедобывающими компаниями легкого нефтяного сырья. Проблемными являются как высоковязкие высокосмолистые нефти, так и высокопарафинистые, застывающие при положительных температурах. Для улучшения вязкостно-температурных характеристик таких нефтей широко исследуется возможность применения физических методов воздействия, в частности полей с частотами ультразвукового диапазона.

Нами исследовано влияние ультразвуковой обработки (УЗО) на структурно-механические параметры нефтей различного компонентного состава. Максимальное улучшение структурно-механических свойств наблюдается в смолистых парафинистых нефтях. Обработка высокопарафинистых нефтей, при соотношении парафиновых углеводородов и смолистоасфальтеновых компонентов $ПУ/САК \geq 1$, приводит к существенному увеличению вязкостно-температурных и энергетических параметров.

В данной работе приведены типичные результаты для парафинистой высокосмолистой (ПВСН) и высокопарафинистой (ВПН) нефтей (табл. 1). Акустическую обработку нефти проводили на ультразвуковом дезинтеграторе UD-20 при частоте 22 кГц в течение заданного времени при температуре 25 °С. Динамическую вязкость образцов нефти определяли на ротационном вискозиметре Brookfield DV-III ULTRA, температуру застывания (T_3) – на приборе «Кристалл» (ИХН СО РАН).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики нефтей						
Нефть	Вязкость, мПа*с, 3 с ⁻¹ , 20 °С	Т _з , °С	Содержание, мас. %			ПУ/ САК
			Масла (в том числе ПУ)	Силикагелевые смоли	Асфальтены	
ПВСН	800	-18	77,5 (3,8)	18,7	3,8	0,17
ВПН	400	+8	98,6 (10,1)	1,4	Следы	7,21
ПУ – парафиновые углеводороды, САК – смолистоасфальтеновые компоненты						

Вязкость ПВСН, обработанной ультразвуком в течение 15 мин, снижается с 1044 до 48 мПа*с (рис. 1), а депрессия температуры застывания составляет 20 °С.

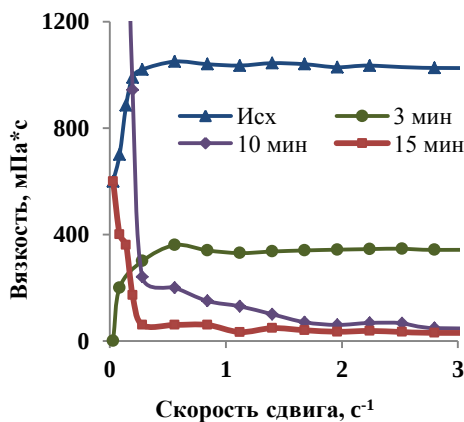


Рисунок 1 – Реологические кривые ПВСН после УЗО

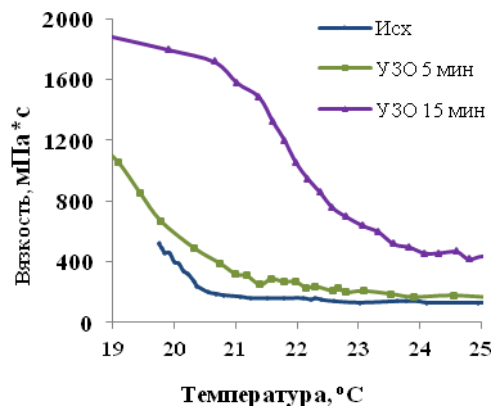


Рисунок 2 – Вязкостно-температурные кривые ВСН после УЗО

Иное поведение после УЗО наблюдается для ВПН. Вязкость и температура застывания ВПН возрастают с увеличением времени обработки. Наиболее заметны изменения в области температур фазовых переходов, например, при 20°С вязкость нефти увеличивается в 4,5 раз после 15 мин воздействия (табл. 2, рис. 2). Энергия активации вязкого течения (E_a) в температурном интервале 20–30°С повышается с 19 и до 44 кДж/моль для исходного и обработанного 15 мин образцов соответственно.

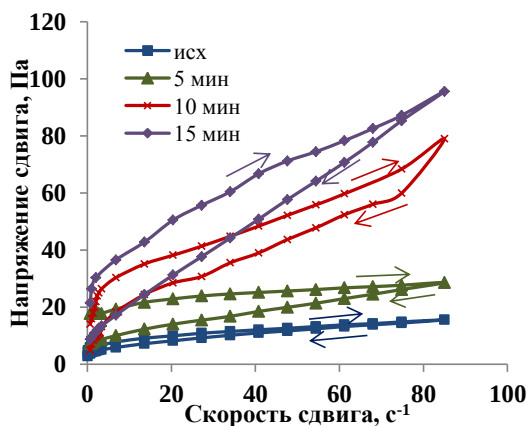


Рисунок 3 – Кривые течения прямого и обратного хода ВПН после УЗО

Таблица 2 – Влияние УЗО на структурно-механические параметры ВПН				
Время УЗО, мин	T_z , °С	Вязкость, мПа*с, 3 с^{-1} , 20 °С	E_a , кДж/моль	W , Дж
0	7	400	19	14
5	11	579	38	79
10	16	1180	41	121
15	17	1800	44	151

Парафинистые нефти дают гистерезис кривых течения «напряжение сдвига – скорость сдвига», снятых при увеличении и уменьшении скорости (рис. 3). По площади гистерезиса рассчитана энергия разрушения надмолекулярной структуры (W). Величина W для ВПН, обработанной ультразвуком, существенно возрастает по сравнению с исходной нефтью (табл. 2), что может быть обусловлено образованием более прочной сетки парафинов.

Таким образом, реологический метод может быть весьма эффективен для оценки изменений вязкостно-температурных параметров нефтей различного состава, обработанных в ультразвуковом поле.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАТРИЦЫ НА КОМПЛЕКС РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Effect of the matrix nature on the rheology of silica nanodispersions

Арина М. П., Ильин С. О.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Ленинский просп., 29, Москва, 119991

Традиционным методом модификации свойств полимерных материалов является их наполнение минеральными частицами. Применение синтетических наноразмерных наполнителей по сравнению с грубодисперсными природными является очень перспективным из-за большой удельной поверхности наноматериалов. Предполагается, что благодаря адсорбции на частицах модификатора цепи полимера повысят свою жесткость, а большая часть композита перейдет в межфазный слой из-за высокой удельной поверхности наночастиц. Однако при изучении наполненных материалов большое внимание уделяется разрушению микроразмерных агрегатов из элементарных наночастиц и их равномерному распределению в матрице, в то время как вопросы о сродстве матрицы и наполнителя, термодинамической стабильности композитов и исключении внутренних напряжений на межфазных границах зачастую остаются незатронутыми.

Именно сродство матрицы и поверхности частиц наполнителя будет определять структуру наполнителя в объеме композита, которая непосредственно скажется на комплексе его свойств, в т.ч. реологических. Для оценки структурирования материалов нами была использована реометрия, т.к. морфологические особенности образцов определяют их вязкоупругие свойства.

Исследования проводили на ряде модельных систем, содержащих аморфный диоксид кремния с диаметром частиц 7 нм. В качестве дисперсионных сред использовались низкомолекулярные и олигомерные вязкие жидкости, а также вязкоупругие полимерные растворы или расплавы. Были рассмотрены матрицы, не взаимодействующие с частицами, обладающие хорошим сродством или же образующие специфические связи с их поверхностью.

Было показано, что плохое взаимодействие поверхности частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой или же образование специфических связей между ними приводит к гелеобразованию. В первом случае течение гелей при сдвиге как таковое отсутствует, а во втором образцы способны к тиксотропному восстановлению структуры после деформирования. При хорошем сродстве частиц с дисперсионной средой перколяционная сетка из наночастиц не формируется, а течение образцов характеризуется сильно выраженной дилатансией.

Добавка полимера к вязкопластичным средам приводит к резкому усилению структурирования для образцов со специфическими контактами между поверхностью частиц и молекулами дисперсионной среды и к снижению предела текучести и модуля упругости гелей на основе систем с плохим сродством между компонентами.

Работа поддержана грантом РФФ №14-23-00003

АГРЕГАТЫ АСФАЛЬТЕНОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

Influence asphaltene aggregates on the rheological properties crude oil

Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Охотникова Е.Е., Романов Г.В.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, e-mail: barskaya@iopc.ru

В настоящее время во всем мире возрастает проблема транспорта тяжелого углеводородного сырья, для решения которой необходимо глубокое понимание процессов структурообразования, а также установление корреляций между реологическими свойствами нефтяных дисперсных систем и структурой дисперсной фазы нефти (агрегатов асфальтенов). Известно, что нефтяные асфальтены представляют собой сложную многокомпонентную смесь, при дальнейшем фракционировании которой можно выявить наличие субкомпонент со значительно различающимися физико-химическими характеристиками. К настоящему времени приняты две основные модели молекул асфальтенов – «континент» (молекулы типа А1) и «архипелаг» (молекулы типа А2). Молекулы А1 характеризуются жесткой структурой, они состоят из конденсированного ядра с низкой долей алифатических заместителей и характеризуются высокой склонностью к агрегированию (являются пропагаторами агрегирования). Структура асфальтенов А2 сформирована более гибкими фрагментами, что обуславливает принципиально иные виды структурных преобразований и формирования молекулярных агрегатов: еще до формирования структур из большего числа молекул, возможны существенные структурные (конформационные) преобразования в индивидуальных молекулах. Необходимо отметить, что в сырых нефтях существуют агрегаты из обоих типов асфальтенов в различных соотношениях, поэтому на сегодняшний день не выявлена роль молекул А1 и А2 в формировании вязкости нефти, что препятствует созданию новых технологий улучшения реологических свойств нефти, основанных на управлении процессами самоорганизации нефтяных компонентов.

С целью выявления закономерностей изменения реологических свойств нефтей в зависимости от содержания в них дисперсной фазы проведено исследование природных нефтей с разным содержанием асфальтенов. Показано, что ухудшение текучести (увеличение структурной вязкости и динамического напряжения сдвига) высоковязких нефтей зависит от содержания в их составе агрегирующих молекул асфальтенов А1 типа («континент»), которые могут образовывать агрегаты и кластеры из наноагрегатов, что значительно увеличивает структурно-механическую прочность нефтей. Однако наличие в природных нефтях асфальтеновых молекул разных типов не позволяет более четко выделить вклад межмолекулярных взаимодействий, связанных с агрегацией молекул асфальтенов только А1 и только А2 в формирование реологических свойств нефтей. Поэтому было проведено

исследование модельных нефтей, представляющих собой смесь мальтенов с 5% асфальтенов только I фракции (A1) и с 5% только III фракции (A2). Показано, что при добавлении асфальтенов в мальтены происходит увеличение вязкости модельных нефтей. При этом в случае добавления асфальтенов агрегирующей фракции I (A1) вязкость будет наибольшая. Также отмечено, что по сравнению с мальтенами, происходит увеличение динамического напряжения сдвига в случае добавления асфальтенов A1 и небольшое снижение его при добавлении асфальтенов A2, т.е. нефтяная система с преобладанием в составе более подвижных (способных к конформационным преобразованиям) молекул асфальтенов A2 типа более восприимчива к сдвиговым деформациям.

Одним из способов «создания» нефтяной системы с улучшенными реологическими свойствами является смешение высоковязких нефтей с менее вязкими, содержащими в своем составе больше молекул асфальтенов A2 типа. Нами показано, что изменение физико-химических свойств природных битумов при смешении их с карбоновыми нефтями изменяется неаддитивно в результате перераспределения компонентов внутри новообразованной нефтяной дисперсной системы. Определен концентрационный интервал добавления карбоновой нефти к асфальтичному битуму – 20-40%, при котором достигается снижение вязкости исходного битума в 2-4 раза, при этом устойчивость его остается на исходном уровне за счет образования стабильной нефтяной дисперсной системы, в которой ингибируются процессы агрегирования асфальтенов.

Второй способ – разрушение устойчивых агрегатов асфальтенов при физическом воздействии на нефть. Исследование изменения реологических характеристик нефтей и нефтяных смесей после обработки ультразвуком показало, что ультразвуковая обработка приводит к снижению вязкости нефти в 2 раза, что связано с разрушением агрегатов асфальтенов. При этом эффективность УЗО зависит от содержания в составе асфальтенов агрегирующих молекул A1 типа («архипелаг»), т.к. в результате обработки снижение вязкости смесей с низким содержанием агрегирующих асфальтенов типа A1 составило 33-35%, а для нефтяных смесей с высоким содержанием A1 – 18-20%.

Таким образом, асфальтеновые наноагрегаты являются структурообразующими компонентами нефтяной дисперсной системы. Преобладание в их составе молекул A1 или A2 будет определять «восприимчивость» системы к сдвиговым деформациям. Для наиболее успешного снижения вязкости нефти необходимо высвободить из асфальтенового агрегата наиболее подвижные молекулы A2 типа.

РЕОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К НАХОЖДЕНИЮ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРЕССОВАНИЯ И ФОРМУЕМОСТИ ПОРОШКОВЫХ ЗАГОТОВОК

Rheological approach to finding optimal conditions and pressing formability powder blanks

Бажин П.М.

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,

г. Черноголовка, olimp@ism.ac.ru

С реологической точки зрения относительное изменение плотности (или объема) материала есть деформация. Отметим, что до сих пор общие закономерности процесса формования материалов, находящихся в твердом состоянии, мало изучены, хотя эта проблема весьма важна при разработке эффективных методов получения изделий сложной формы с применением процесса сдвигового пластического деформирования. Методом свободного СВС-сжатия материала, варьируя давление и температуру были проведены исследования формуемости различных композиционных материалов. Такой подход основан на исследовании деформирования реальных порошковых материалов и приобретает первостепенное значение при анализе технологических проблем переработки этих материалов. В рамках такого подхода уплотнение порошков и их формуемость рассматриваются как нестационарные процессы деформирования, которые зависят от реологических факторов. Он позволяет установить механизмы деформирования порошковых материалов. Экспериментально определены реологические характеристики исследуемых порошков (модуль сжимаемости, конечное значение деформации линейного участка кривой «напряжение-деформация», коэффициент сжимаемости и т.д. Особенность подхода заключается в экспериментальном изучении кривых «напряжение-деформация» в режиме постоянной скорости деформирования, а не давления. Эти кривые инвариантны к оборудованию и форме заготовки. Важно отметить, что эти зависимости получаются непрерывно из одного опыта, а не дискретно из многих опытов, как в традиционном подходе. Таким образом, в рамках предлагаемого подхода существенно облегчается оценка требуемых значений давления, обеспечивающих заданные значения плотности заготовки.

Работа выполнена в рамках проекта Программы РАН № 70Х "Разработка научных основ твердофазной технологии для получения изделий из новых наномодифицированных полимерных композиционных материалов конструкционного и функционального назначения".

ВИБРАЦИОННЫЙ ДАТЧИК ВЯЗКОСТИ С ДВУМЯ ВОЗБУЖДАЮЩИМИ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯМИ

Богословский А.В.

Институт химии нефти СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4, Россия.

E-mail: bav@ipc.tsc.ru

Рассматривается конструкция вибрационного датчика вязкости с двумя возбуждающими преобразователями. Показана квадратичная связь значения вязкости вмещающей жидкости с величиной его выходного сигнала.

Реологические характеристики, в частности, вязкость нефти в значительной мере определяют эффективность процессов добычи, транспорта и подготовки нефти. Для ее измерения может быть использован метод вибрационной вискозиметрии, суть которого заключается в том, что колеблющийся зонд – пробное тело помещают в объем контролируемой среды и определяют величину торможения. Для того чтобы амплитуда движения оставалась одинаковой, для жидкостей разной вязкости потребуется приложение разной возбуждающей силы, которая и является непосредственно связанной с вязкостью измеряемой величиной.

Обычно используют два электромеханических преобразователя. Один – для возбуждения колебаний, другой – для контроля возникающей амплитуды движения. При этом торможение возникает 1 - за счет внутреннего трения конструкции вибратора, 2 – за счет измеряемой вязкости жидкости. Использование для возбуждения двух преобразователей дает возможность аппаратно разделить указанные составляющие.

Структурная схема устройства приведена на рис.1.

Вибратор 1 является частотоподающим элементом и имеет три электромеханических преобразователя 1.1; 1.2 и 1.3. Два из них, расположенные на одной стороне вибратора (1.1 и 1.3) преобразуют поступающие электрические напряжения в механическую силу. Преобразователь 1.2 преобразует амплитуду колебаний в электрический сигнал.

Цепь «автоген» (выделено распылителем) создает незатухающие колебания на резонансной частоте. Она состоит из входных усилителей D1, D2, усилителя ограничителя D6, фильтра D9, фазовращателя D10, усилителя D14, и замыкается электромеханическими преобразователями 1.1 и 1.2. Установленное без нагрузки возбуждающее напряжение преобразователя 1.1 задает величину соответствующей амплитуды механического движения. Возникающая в процессе измерения механическая нагрузка требует для поддержания заданного значения амплитуды колебаний большей возбуждающей силы. Дополнительная сила создается на преобразователе 1.3 с помощью фрагмента схемы, который включает предварительный усилитель D7 и управляемый усилитель-умножитель D8. Эта сила изменяется в соответствии с механической нагрузкой и поддерживает заданную «автогеном»

амплитуду движения. Коэффициент усиления D8 регулируется управляющим сигналом, который определяется разностью напряжений в точках «Е» и «Ж».

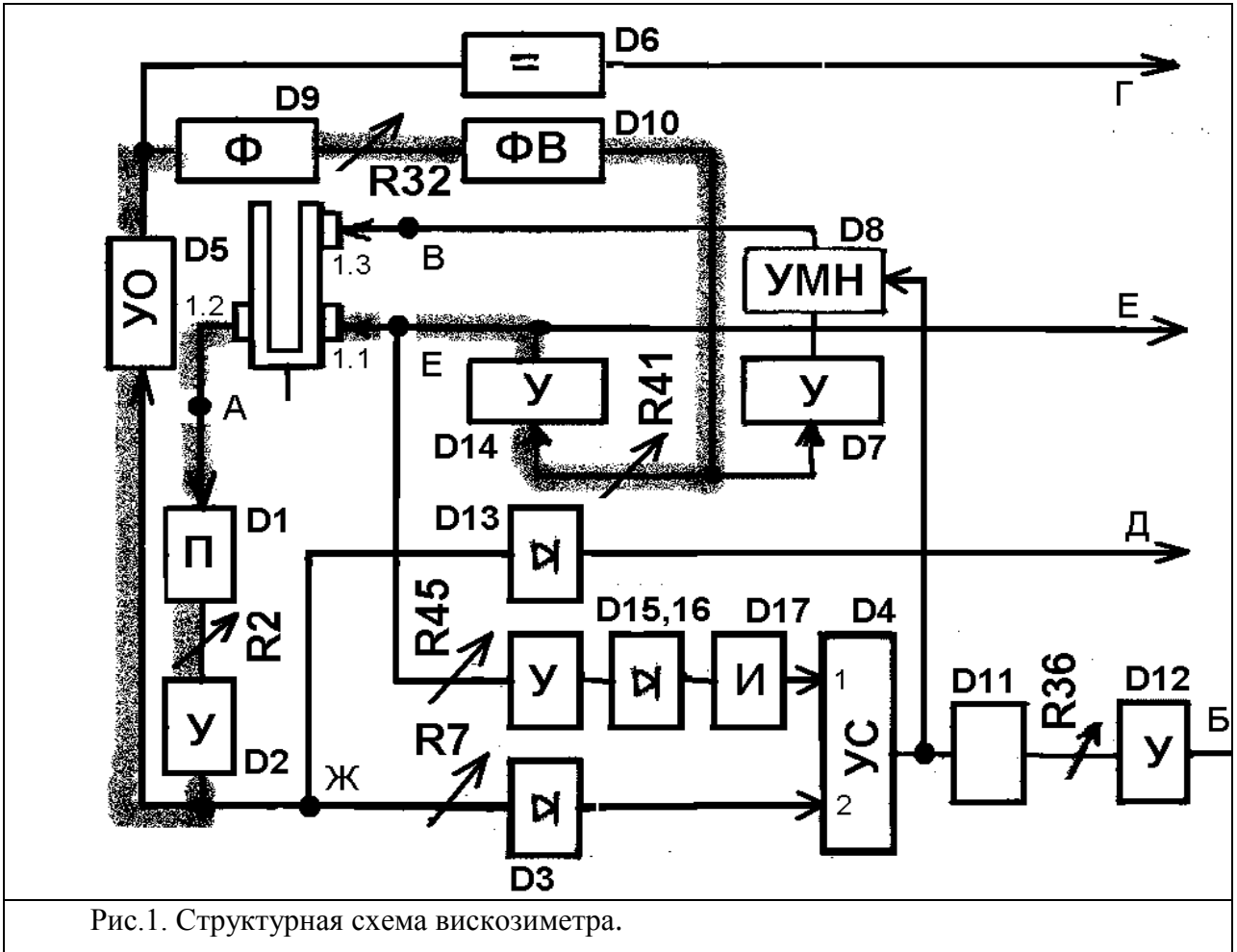


Рис.1. Структурная схема вискозиметра.

На вход 1 устройства сравнения D4 поступает аналоговый сигнал, пропорциональный возбуждающему напряжению, который формируется с помощью усилителя D15, выпрямителя D16, и инвертора D17. На вход 2 поступает аналоговый сигнал, пропорциональный амплитуде движения, который формируется с помощью выпрямителя D3.

Если напряжение в точке «Ж» равно напряжению в точке «Е», сигнал на управляющем входе усилителя D8 равен 0. В противном случае на него поступает разность напряжений, которая изменяет его коэффициент передачи и создает добавочную силу на электромеханическом преобразователе 1.3 до тех пор, пока на преобразователе 1.2 не установится сигнал, соответствующий его значению, компенсированному при настройке, в процессе движения пробного тела на воздухе.

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ СТАТИЧЕСКИ РАСТЯНУТОЙ ПОЛУГИБКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПРИ МАЛОЙ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ СИЛЕ, ПРИЛОЖЕННОЙ К ЕЕ КОНЦАМ

Viscoelasticity of a Statically Stretched semiflexible Polymer Chain under the Small Oscillating Force Applied to its Ends

Бородин И.П.

Костромской государственный технологический университет, 156005, Кострома,
Дзержинского, 17

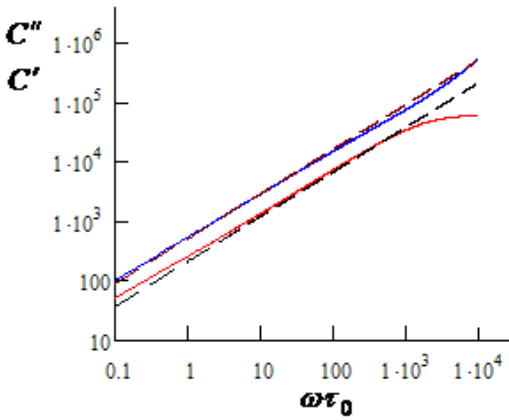
Рассматривается подход для описания релаксации растянутой полугибкой полимерной цепи, основанный на теории адиабатического отклика. Находится отклик $\langle \mathbf{h}(t) \rangle$ полимерной цепи на внешнюю силу, приложенную к ее концам, где $\mathbf{h}$ — вектор между концами. Гамильтониан цепочки представляется в виде $H = H_0 - (\mathbf{F}\mathbf{h})$. Обычно нахождение отклика основывается на не стационарной теории возмущений, в которой малым параметром является амплитуда переменного поля. В случае теории адиабатического отклика малым параметром является скорость внешнего воздействия. В линейном приближении по скорости изменения силы, приложенной к концам цепи, для отклика $\langle \mathbf{h}(t) \rangle$ имеем

$$\langle h_\alpha(t) \rangle = \langle h_\alpha(t) \rangle_a - \beta \int_{-\infty}^t \sum_{\beta} \langle h_\alpha(t) \Delta h_\beta(t') \rangle_a \dot{F}_\beta(t') dt', \quad \alpha, \beta = x, y. \quad (1)$$

В этом соотношении усреднение ведется с помощью функции распределения, соответствующей равновесию при заданном значении $\mathbf{F}(t)$, то есть отклик цепи представляет собой нелинейную функцию конечного значения силы, приложенной к ее концам. При этом возмущение должно медленно меняться на временах порядка корреляции рассматриваемых величин

Для вычисления (1) принята дискретная персистентная модель цепи из растяжимых сегментов в приближении, когда персистентная длина l_p цепи порядка или больше ее контурной длины L . В этом случае равновесная конфигурация цепи может быть представлена прямой, относительно которой происходят малые поперечные флуктуации. Сегменты хотя и растяжимы, но коэффициент продольной жесткости сегментов достаточно велик, так что степень деформации сегментов также является малой величиной. В этом приближении уравнения Ланжевена для принятой модели цепи линеаризуются.

Расчет (1) проведен для ситуации, когда $F(t) = F_0 + \delta F(t)$, где $\delta F(t)$ малоамплитудная осциллирующая с частотой ω сила, тогда как на величину F_0 не накладывается ограничений. В результате были вычислены зависимости от ω и F_0 динамического модуля C' и модуля потерь C'' цепи.



На рис. 1 представлены зависимости C' - нижняя сплошная линия и C'' - верхняя сплошная линия от приведенной частоты $\omega \tau_0$ при $f_0 = 0$.

Здесь

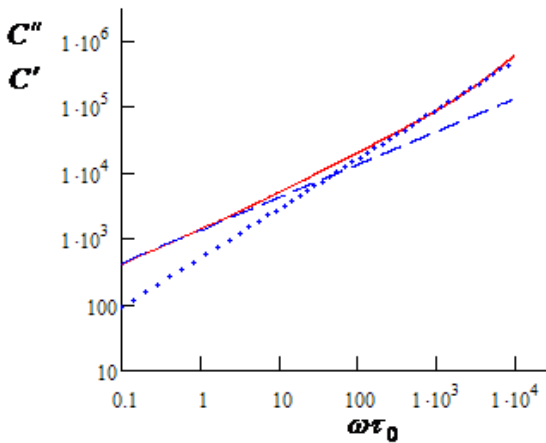
$\tau_0 = \zeta / (kT / l_0^2)$, ζ – коэффициент трения, l_0 – длина сегмента.

Штриховые линии на рисунке – аппроксимации

Рис.1

C' и $C'' \sim \omega^{3/4}$. Число сегментов в цепи $N = 50$. Мера локальной жесткости цепи $p = l_p / l_0 = 2N$, $f_0 = F_0 l_0 / kT$.

На рисунке 2 представлена (сплошная линия) зависимость модуля потерь при $f_0 = 10$ (соответствует относительному растяжению цепи 1,08) от частоты при тех же значениях параметров цепи. Пунктир –



аппроксимация $C'' \sim \omega^{3/4}$. Штриховая линия имеет наклон $1/2$. Таким образом, при более низких частотах модуль потерь (а также и модуль накопления) увеличивается с растяжением, стремясь при высоких частотах к зависимости при $f_0 = 0$. Частотная зависимость модуля при этом представляет собой кроссовер от степенной зависимости $1/2$ к зависимости $3/4$.

Рис. 2

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛНОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Application of wave technology for preparation of sorption-active composite materials

Булычев Н.А., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Кислогубова О.Н., Наумова С.В., Голикова О.А.

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53

Научный Центр нелинейной волновой механики и технологии РАН,

119991, Москва, ул. Бардина, д. 4

Военный институт ВУНЦ «Общевойсковая академия ВС РФ»,

109380, Москва, ул. Головачёва, д.2

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются весьма важным объектом современного материаловедения при решении проблемы создания материалов с заданными свойствами. Существенно, что ПКМ являются многокомпонентными дисперсными системами, к которым может быть применен коллоидно-химический подход.

Композиционные сорбционно-активные материалы (КСАМ), в состав которых в качестве наполнителя входят специальные сорбенты, можно отнести к разновидности дисперсно-наполненных ПКМ. В настоящей работе рассмотрено получение КСАМ на нетканой основе, обладающих сорбционной способностью по отношению к ионам металлов и ПАВ.

Нетканые материалы (НМ) получали по комбинированной технологии, заключающейся в предварительном скреплении волокнистой основы с последующей пропиткой наполненными композициями на основе водных растворов гелеобразующих полимеров с диспергированным диоксидом кремния или цеолита. В качестве компонентов композиционных материалов оказалось возможным применять также наноразмерные частицы оксидов металлов, полученные в акустоплазменном разряде, которые обладают активированной поверхностью и способны к прочному связыванию с макромолекулами.

Пропиточные композиции готовили путем смешения компонентов с помощью волнового воздействия (вибростенд ЭДВК-250, диапазон частот 50-60 гц). Сделано предположение, что гелеобразующие полимеры типа полиакриловой кислоты, крахмала, желатина и производных целлюлозы могут выполнять роль стабилизатора частиц наполнителя. При введении в растворы полимеров наполнителя отмечалось снижение вязкости композиций. Волновая обработка приводила к ещё большему снижению вязкости, в наибольшей степени заметному при использовании ультразвукового диапазона. Это может быть связано с частичным разрушением трехмерных структурных образований. Для получения НМ вышеуказанным способом было выбрано «мягкое» воздействие в звуковом диапазоне частот. Волновая обработка полимерных композиций в звуковом диапазоне частот приводила к получению высокоустойчивых пропиточных составов, содержащих наполнители, диспергированные до

наноразмерного диапазона. Это позволило повысить скорость пропитки волокон, эффективность адсорбции полимера и наполнителя на волокнистой основе и равномерность распределения их по объему, что приводит к формированию материала с улучшенными физико-механическими и сорбционными свойствами.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 14-02-31515-мол_а, 14-02-00602-а, 14-02-92019 ННС_а

РЕОЛОГИЯ ЗЕРНА РЖИ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Rheology of rye and its processing products

к.т.н. Быкова Н.Ю.¹, д.т.н., проф. Черных В.Я.²

1 – ООО «СНК», 127299 г. Москва, ул. Космонавта Волкова, д. 12;

e-mail: aquamarine-neo@mail.ru

2 – Центр реологии пищевых сред ГНУ ГОСНИИХП Россельхозакадемии, 107553 г. Москва,

ул. Большая Черкизовская, д. 26А; e-mail: polybiotest@rambler.ru

Формирование методологии оценки технологических свойств зерна ржи и ржаной муки связано с созданием многопараметрических критериев определения их физико-химических, в том числе реологических параметров, позволяющих объективно классифицировать потенциальные возможности перерабатываемого сырья и дифференцированно выдавать рекомендации по управлению стадиями процесса производства ржаных видов хлеба. Одним из таких интегральных параметров оценки качества зерна ржи может служить показатель его твердозерности - «индекс прочности».

В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование физико-химических характеристик зерна ржи 6 регионов РФ (Алтайский край, Волгоградская, Курская, Омская, Новосибирская и Пензенская области) и полученных из него ржаной обойной муки и шрота, а также установление взаимосвязи технологических свойств ржи с показателем её твердозерности, контролируемым по индексу прочности.

Определение данного показателя осуществлялось с использованием информационно-измерительной системы, включающей в свой состав прибор «Do-Corder C3» и измельчающее устройство. «Индекс прочности», рассчитывался как частное от деления максимального значения величины крутящего момента, возникающего на приводе измельчающего устройства на количество муки, полученной при просеивании ржаного шрота через сито №41/43ПА с размером ячеек 160мкм.

Наименьшее значение показателя «индекса прочности», равное $0,34Н \cdot м / (\% \cdot с.в.)$, имела проба зерна ржи из Алтайского края, что на 41% меньше аналогичного показателя для пробы ржи из Омской области. Химический состав пробы ржаной обойной муки, полученной при помоле зерна ржи Алтайского края, отличался наименьшим содержанием белка и наибольшим количеством крахмала.

Оценка реологического поведения полученных проб шрота осуществлялась по параметрам их прессования с использованием прибора «Структурометр СТ-1М» и индентора «Поршень Ø49». В ходе работы установлена зависимость величины сжатия пробы шрота при прессовании от среднего эквивалентного диаметра его частиц.

Реализация данного экспериментального подхода контроля реологического поведения ржаного шрота и муки при их уплотнении позволит производить косвенную оценку крупности их частиц.

Хлебопекарные свойства зерна ржи обусловлены её сортовыми особенностями, применяемой агротехнологией и сложившимися природно-климатическими условиями при выращивании, а также послеуборочной обработкой и условиями хранения собранного урожая.

Для моделирования различных технологических свойств зерна ржи осуществляли его проращивание с последующим высушиванием пророщенного зерна до влажности 10-11%. С увеличением продолжительности проращивания ржи сорта Орловская 9 до 24ч показатель «индекса прочности» зерна возрастает в среднем на 34%, а средний эквивалентный диаметр частиц ржаного шрота – на 90%.

Увеличение твердозерности зерна ржи после проращивания и его сушки может быть связано с формированием механически более прочной структуры за счет изменения состояния макрокомплексов зерна, а также появления и развития ростка и корешков, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на его мукомольные свойства.

Таким образом, в ходе работы установлена взаимосвязь между показателем «твердозерности» зерна ржи – «индексом прочности» и хлебопекарными свойствами ржаной муки, показан характер изменения данного показателя в зависимости от технологических свойств зерна и определено рациональное значение его «индекса прочности», равное $0,36 \pm 0,02 \text{ Н} \cdot \text{м}/(\% \cdot \text{с.в.})$, предопределяющее хлебопекарные свойства вырабатываемой из него ржаной муки. Разработан многопараметрический инструментальный метод контроля технологических свойств ржаной хлебопекарной муки по комплексу измеряемых физико-химических характеристик муки и замешенного ржаного теста. Для зерна ржи сорта Орловская 9 установлена рациональная продолжительность проращивания, равная 4-5ч, позволяющая регулировать его технологические свойства. Предложен способ контроля реологического поведения продуктов переработки ржи при их уплотнении, позволяющий косвенно оценить крупность их помола.

Литература:

1. Федин, М.А. Методика государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур / под ред. М.А. Фебина. – М: ГОСАГРОПРОМ, 1988. – 121с.
2. Nowotna, A. Characteristics of carbohydrate fraction of rye varieties / A. Nowotna, H. Gambuś, P. Liebhard, W. Praznik, R. Ziobro, W. Berski, J. Krawontka // Acta Sci. Pol., Technol. Aliment. - 2006. - No. 5(1). - P. 87

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ТЕОРИЮ ДИНАМИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ В ВЯЗКОУПРУГОМ СОСТОЯНИИ.

A new perspective on the theory of dynamic deformation of polymer systems in viscoelastic state.

Виноградов Ю.А., Кузьмин Н.И.

ОАО "ВНИИСВ", Тверь

Предложена новая теория динамического деформирования полимерных систем (расплавы и растворы полимеров) в вязкоупругом состоянии, когда в качестве основных деформационных характеристик, как и при стационарном режиме деформирования, используется равновесный модуль сдвига G_R , равновесное время релаксации θ_R и степенной показатель m . Для упрощения анализа рассмотрен реометр с узлом измерения в виде коаксиальных цилиндров с приводным внутренним цилиндром. Оценка вязкоупругих свойств полимерных систем проводилась отдельно по двум точкам (узлам) измерения. Первая точка измерения была связана с деформационным состоянием полимерной системы на поверхности внутреннего цилиндра. Вторая же точка измерения связывалась с деформационным состоянием полимерной системы на поверхности внешнего цилиндра. Было принято, что в каждой точке измерения выполняется баланс напряжений, который складывается из суммы вязкой и упругой составляющих общего (комплексного) касательного напряжения и что возникающие касательные напряжения сохраняют синусоидальный характер изменения заданной деформации сдвига. Инерционные силы из – за их малости не учитывались.

Баланс касательных напряжений в первой точке измерения представлен в виде соотношения $\tau_{1c} = \tau_{1s} + \tau_{1y}$, где τ_{1s} – вязкая и τ_{1y} – упругая составляющие касательного напряжения. Баланс касательных напряжений во второй точке измерения представлен в виде соотношения $\tau_{2c} = \tau_{2s} + \tau_{2y}$, где τ_{2s} – вязкая и τ_{2y} – упругая составляющие касательного напряжения.

Были рассмотрены особенности выражения комплексной вязкости и ее составляющих для каждой точки измерения. Так как в данном анализе рассматриваются круговые скорости внутреннего и внешнего цилиндров, соответственно двумя способами могут быть определены вязкости. Это предложение имеет большое значение для понимания процесса динамического деформирования в части определения реологических характеристик. Разделив касательные напряжения τ_{1c} , τ_{1s} и τ_{1y} на текущую угловую скорость ω_1 , были определены **истинная** комплексная (общая) вязкость $\eta_{1c} = \tau_{1c} / \omega_1$ и ее вязкая $\eta_{1s} = \tau_{1s} / \omega_1 = \alpha_{1c} \eta_{1c}$ и упругая $\eta_{1y} = \tau_{1y} / \omega_1 = \alpha_{1y} \eta_{1c}$ составляющие, связанные между собой соотношением $\eta_{1c} = \eta_{1s} + \eta_{1y}$. В этих соотношениях $\alpha_{1s} = \tau_{1s} / \tau_{1c} = \eta_{1s} / \eta_{1c} = 1 / (1 + s_1^m)$ – коэффициент вязкости (приведенная вязкость) и $\alpha_{1y} = \tau_{1y} / \tau_{1c} = \eta_{1y} / \eta_{1c} = s_1^m / (1 + s_1^m)$ – коэффициент упругости (приведенная упругость), связанные между собой соотношением $\alpha_{1s} + \alpha_{1y} = 1$.

Разделив касательные напряжения во второй точке измерения на угловую скорость внутреннего цилиндра ω_1 (в первой точке измерения), была получена **кажущаяся** комплексная (общая) вязкость $\eta_{kc} = \tau_{2c} / \omega_1$ и ее вязкая $\eta_{кс} = \tau_{2s} / \omega_1 = \alpha_{кс} \eta_{kc}$ и упругая $\eta_{кy} = \tau_{2y} / \omega_1 = \alpha_{кy} \eta_{kc}$ составляющие. Связь между составляющими определена соотношением $\eta_{kc} = \eta_{кс} + \eta_{кy}$. Здесь $\alpha_{кс} = \tau_{2s} / \tau_{2c} = \eta_{кс} / \eta_{kc}$ – кажущийся коэффициент вязкости и $\alpha_{кy} = \tau_{2y} / \tau_{2c} = \eta_{кy} / \eta_{kc}$ – кажущийся коэффициент упругости. Связь параметров первой и второй точек измерения была определена соотношением $\tau_{2c} = \alpha_{1s} \cdot \tau_{1s}$.

Полученные характеристики были сопоставлены с характеристиками классической теории динамического деформирования. Было принято, что $\tau_{1s} = G''$, $\tau_{1y} = G'$, $\tau_{2s} = G'' - G'$, $\eta_{1s} = \eta'$, $\eta_{2y} = \eta''$ и $ctg \delta = G'' / G' = \tau_{1s} / \tau_{2y}$. Предложено вместо тангенса угла потерь использовать котангенс угла потерь, который можно рассматривать как коэффициент упругости $ctg \delta = G' / G'' = \tau_{2y} / \tau_{1s} = \alpha_{1y}$.

Исследования вязкоупругих свойств полимерных систем проводились на реометре «RheoStress – 1 (фирма " Нааке", Германия) с использованием измерительной системы конус – плоскость в режимах кругового статического и динамического деформирования. Исследования проводились на 14% – м прядильном растворе полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде (ДМСО) при температуре 25°. Молекулярная масса данного полимера составила 300 000. Угловая скорость полимерной системы на поверхности внутреннего цилиндра была задана соотношением $\omega_1 = \omega_{1o} (\sin \omega_{1o} t)$, где ω_{1o} – амплитудное значение угловой скорости внутреннего цилиндра, t – текущее время деформирования. Равновесная деформация сдвига составила $s_1 = s_{1o} (\sin \omega_{1o} t)$, где $s_{1o} = \theta_R \omega_{1o}$ – амплитудное значение равновесной деформации сдвига. Реологические исследования динамического режима деформирования были проведены в диапазоне изменения угловой скорости $\omega_{1o} = 0,628 - 628 \text{ c}^{-1}$ при $\sin \omega_{1o} t = 1$. Реологические характеристики полимерной системы определялись по кривой течения $\tau_{1s}(\omega_{1o})$ в точке равновесного состояния при $\omega_{1o} = \omega_{1oR} = \theta_R^{-1}$, в которой $\tau_{1s} = \tau_{1sR} = \tau_{1cR} / 2 = 0.5 G_R$. Степенной параметр m определялся с помощью угла наклона "высокоэластической" деформации, определяемой как $s_s = (\tau_{1c} - \tau_{1s}) / \tau_{1s} = (s_{1o}^m) = (\omega_{1o} \theta_R)^m$.

Было принято, что механизм измерения реологических свойств полимерной системы в первой точке измерения аналогичен механизму измерения при статическом круговом деформировании, отличаясь только способом задания деформации сдвига. Вязкая составляющая касательного напряжения τ_{1s} определялась непосредственно по показаниям реометра. Комплексное касательное напряжение τ_{1c} определялось путем экстраполяции начального ньютоновского участка вязкой составляющей в сторону увеличения круговой

скорости при условии сохранения характера его поведения. Упругая составляющая τ_{1y} определялась из баланса напряжений $\tau_{1y} = \tau_{1c} - \tau_{1s}$. Проведенные испытания показали, что при деформировании в режиме постоянства комплексной вязкости только с помощью одной зависимости $\tau_{1s}(\omega_{1o}) = G''(\omega_{1o})$ удастся получить все основные реологические характеристики полимерной системы (при условии наличия начального ньютоновского участка). При деформировании в режиме переменной комплексной вязкости только с помощью еще и зависимости $\tau_{2y}(\omega_{1o}) = G'(\omega_{1o})$ удастся получить все основные реологические характеристики полимерной системы, включая комплексную вязкость.

Некоторой неожиданностью для авторов стало поведение комплексного касательного напряжения и его упругой составляющей при повышении угловой скорости. При увеличении скорости до точки начала неустойчивого деформирования имеет место снижение вязкой и возрастание упругой составляющей в пределах постоянства комплексной вязкости. В точке начала неустойчивого деформирования темп роста упругой составляющей резко возрастает до своего предельного состояния в точке пересечения кривых течения $\tau_{1s}(\omega_{1o}) = G''(\omega_{1o})$ и $\tau_{2y}(\omega_{1o}) = G'(\omega_{1o})$. На этом участке отмечается также резкий рост комплексной вязкости до своего предельного состояния. После этого они резко падают ниже нулевой отметки, достигая своей минимальной величины. Затем комплексная и упругая составляющие возрастают, пересекают нулевую отметку и выше. Как отмечено, комплексная вязкость начинает приближаться к наименьшей ньютоновской вязкости. При этом вязкая составляющая на разрушение структуры полимерной системы в рабочем зазоре ответила более сильным снижением вязкости. Выйти на устойчивый режим деформирования с наименьшей комплексной (ньютоновской) вязкостью не удалось.

Проведенные реологические исследования полимерных систем в режиме динамического деформирования показали, что для определения вязкоупругих характеристик полимерных систем может быть использован подход, рассмотренный при статическом деформировании, когда для оценки характеристик полимерных систем используется равновесная деформация сдвига, равновесный модуль сдвига и степенной показатель.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ, КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА.

The new type of a carbon black obtained by the method of self-propagation high temperature synthesis is reviewed

Возняковский А.П., Савкин Д.И, Щукин М.Н.,

ФГУП НИИСК, Санкт-Петербург, Россия

Современная промышленность резино-технических изделий органично включает в себя производство широкого спектра марок технического углерода (ТУ). Причем свойства конечного изделия в равной степени зависит как от свойств полимерной матрицы, так и свойств технического углерода. В этой связи не прекращаются работы по синтезу перспективных марок ТУ, перспективных для выводе резин на новый уровень комплекса свойств. Тенденцией последнего десятилетия, было применения в полимерном материаловедения различных аллотропных соединений наноуглерода. В настоящее время имеется обширная литература по весьма успешному применению различных аллотропных форм наноуглерода в полимерном материаловедении. Можно выделить (1) детонационный наноуглерод, (2) детонационные наноалмазы, (3) фуллереновую сажу, (4) фуллерены (как правило, C₆₀), (5) нанотрубки, (6) нановолокна. Главным недостатком наноуглеродов, препятствующим их широкому внедрению в практику, является высокая (на порядки) стоимость по сравнению с уже используемыми марками ТУ. Кроме того экологические параметры не отвечают в полной мере жестким современным требованиям. Таким образом, как поиск новых видов ТУ, так и отработка экономичной и экологически чистой технологии получения остается до настоящего времени актуальной задачей.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – это разновидность процесса окисления, при котором продукты реакции образуются, в процессе перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, В. СВС процесс тепловыделение локализован в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи (так называемое «твердопламенное горение») Однако понятие СВС шире, чем понятие «твердопламенное горение» т.к. с горением связана только первая стадия СВС – распространение волны химической реакции. За волной протекают вторичные, объемные пост-процессы (догорание, фазо- и структурообразование), определяющие характеристики конечного продукта и не относящиеся к компетенции науки о горении.

В настоящее время СВС применяют преимущественно для синтеза неорганических веществ, (порошки тугоплавких металлов, высокодисперсные оксиды металлов, абразивные пасты, азотированные ферросплавы, керметы).

Нами СВС был применен для получения высокодиперсного углеродного материала. (НУ-СВС Преимущество рассматриваемого метода состоит в том, что для получения НУ-СВС

используется дешевый общедоступный окислитель, а в качестве восстановителя – углеводы из возобновляемых источников сырья: дисахариды, моносахариды, полисахариды, олигосахариды, амилоза и другие, имеющие химическую формулу $C_n(H_2O)_m$. Технологическая простота производства позволяет получать СВС -НУ в необходимых для промышленности объемах, а его стоимость на порядок ниже существующих наноуглеродных аналогов. Кроме того, следует также отметить, что как при протекании процесса СВС, так и при пиролизе не происходит выделения агрессивных продуктов, т.е. предлагаемый нами способ получения углеродного материалов является экологически безопасным.

Однако имеется крайне ограниченное число работ, описывающее применение СВС-синтеза для получения высокодисперсного углерода. В рамках настоящей работы мы разработали технологию СВС-синтеза для получения высокодисперсного углеродного материала. В качестве исходного сырья использовали отходы сахарной промышленности. Удельная поверхность материала нами была получена методом тепловой десорбции азота и составила $690 \text{ м}^2/\text{г}$. Важной характеристикой высокодисперсного углерода, предназначенного для использования в резиновой промышленности, является определение наличие функциональных групп на поверхности частиц НУ-СВС. С точки зрения практики наибольший интерес представляют группы с лабильным протоном. Для их определения можно использовать достаточно широкий спектр аналитических методов. В нашей работе с этой целью мы применили метод Чугаева-Церевитинова. Преимуществом этого метода является возможность количественного определения групп с лабильным протоном в широком интервале их концентраций. Изначально метод Чугаева-Церевитинова разработан для характеристики растворов (в частности, растворов полимеров). В этой связи нами была модернизирована стандартная конструкция установки, таким образом, чтобы этот метод можно было применять для порошков. Соответственно, полученные значения показывают концентрацию групп с лабильным протоном (ГЛП) на грамм порошка. Рассчитанная концентрация групп с лабильным протоном составила $1.96 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$.

По своим характеристикам полученный углеродный материал (удельная поверхность, наличие функциональных групп) является перспективным материалом является конкурентоспособным для целей полимерного материаловедения в сопоставлении с известными марками наноуглеродов, имея значительные преимущества по экологическим параметрам процесса производства, а также по ценовым показателям.

Последние наши эксперименты показали, что СВС процесс успешно может быть применен для получения углеродного материала из лигнина. В этом варианте удельная поверхность углеродного материала не превышает $100 \text{ м}^2/\text{г}$. О результатах экспериментов с лигнином мы надеемся сообщить в ближайшем будущем.

СОПОСТАВИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК АЛЛОТРОПНЫХ НАНОУГЛЕРОДОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ.

Contrastive analysis of modify additives of allotropic nanocarbons on rheological properties of polyurethanes

Возняковский А.П., Ибатуллина А.Х.

ФГУП «НИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева» 198035, Гапсальская ул., д.1, Санкт-Петербург, Россия

Полиуретаны находят широкое применение во многих областях современной промышленности. Таким образом, улучшение комплекса эксплуатационных параметров полиуретанов имеет не только научный, но и явный практический интерес.

В настоящее время задача получения полимерных материалов с новыми свойствами решается, как правило, не путем синтеза, а созданием композиций из уже промышленно выпускаемых компонентов (наполнителя и матрицы).

В данной работе в качестве полимерной матрицы использовали полиуретан марки СКУ-ПФЛ-100 (триольная система отверждения), синтезированный двухстадийным способом. Наполнение полиуретанов проводили непосредственно в процессе синтеза. В качестве наполнителей в нашей работе мы использовали не только хорошо известный набор нанокуглеродов, но и недавно ставший доступным для межлабораторных исследований – нанокуглерод полученный в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВСНУ) производства РФЯЦ (г.Саров). Выбор этого типа нанокуглеродов связан с их рекордно высокой удельной поверхностью ($700 \text{ м}^2/\text{г}$).

Важной характеристикой поверхности используемых наполнителей является степень окисления поверхности. Для получения этой характеристики мы использовали метод Чугаева–Церивитинова. Для оценки оптимальной концентрации наполнителя были получены данные вязкости наполненного форполимера при различных концентрациях нанокуглерода (вискозиметр Брукфильда).

В практике полимерного материаловедения предполагается, что максимальная вязкость наблюдается там, где наполнитель наиболее активно взаимодействует с полимерной матрицей. Было установлено максимальные значения вязкости (при 25°C) наблюдаются при модификации полимера фуллереновой сажой. Однако при повышении температуры до 50°C значения вязкости нивелируются.

Физико-механические свойства полученных нанокомпозитов в зависимости от природы нанокуглерода приведены в таблице. Следует отметить, что полученные данные по вязкости не коррелируют с комплексом прочностных параметров. Таким образом, механизм усиления напрямую не связан с удельной поверхностью наполнителя. Можно предположить, что рост

прочностных параметров обусловлен формированием ковалентных связей функциональных групп нанougлерода (групп с лабильным протоном).

Данные таблицы демонстрируют, что введение сверхмалых модифицирующих добавок нанougлерода приводит к увеличению прочностных параметров во всей области деформаций. Так, введение 0,2 % масс нанотрубок приводит у росту модуля 100 на 19%, модуля 200 – на 31%, прочности на раздир – на 79%. Следует отметить, что введение любых форм нанougлерода в сверхмалых количествах приводит к росту такой важной характеристики ПУ как сопротивление раздиру – до 85,4%.

Таблица. Физико-механические свойства полиуретана марки СКУ-ПФЛ-100 в зависимости наполнителя

Контрольный образец	Твердость по Шору	M50, МПа	M100, МПа	M200, МПа	Прочность на разрыв, МПа	Относит. удлинение, %	Прочность на раздир, МПа
	68,0	10,5	21,0	42,0	66,0	230,0	8,9
Модифицирующие добавки							
Детонационный углерод							
0,1%	68,0	15,0	23,5	53,0	56,5	205,0	12,0
0,2%	66,0	16,0	25,0	-	34,0	150,0	12,0
0,5%	68,0	16,0	25,5	-	40,5	170,0	10,0
ДНА							
0,5%	68,0	-	26,0	-	48,0	190,0	15,5
Фуллерены C60							
0,2%	62,0	-	20,0	39,5	64,5	275,0	11,0
0,5%	67,0	-	31,5	59,0	60,0	210,0	14,0
СВСНУ							
0,5%	66,0	-	28,5	-	40,5	160,0	16,5
Фуллереновая сажа							
0,1%	65,0	-	20,0	38,0	59,0	255,0	11,5
Нанотрубки							
0,2%	65,0	-	25,0	55,0	67,0	250,0	16,0

Отметим, однако, что значения условной прочности на разрыв не показывают роста (или даже снижаются). Объяснение этого факта мы надеемся получить в процессе дальнейшей работы. Стойкость к механическому износу полученных нанокомпозитов, определяли при обработке их поверхности специальной фрезой. Было показано, что добавление 0,5% масс детонационных наноалмазов приводит к резкому уменьшению веса продукта износа – до 10 раз.

О НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ПРОБЛЕМАХ РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ**General problems in rheology of polymers***Волков В.С.**ИНХС, РАН, Москва**E-mail: vsvolk@mail.ru*

Рассмотрен принципиально новый характер развития реологии гибкоцепных полимеров. Важность их изучения определяется тем, что это наиболее широко распространенные высокомолекулярные соединения. Фундаментальное значение для реологии имеет построение реологических уравнений состояния, способных описать эффекты анизотропии, наблюдаемые при течении полимерных сред. При решении этой задачи наиболее перспективным, по мнению автора, в настоящее время является феноменологический подход. В полимерных жидкостях возникает также анизотропия теплопроводности.

Теоретической основой реологии полимеров служат различные модели вязкоупругих анизотропных жидкостей. Исследование их общих свойств можно упростить, если использовать спектральный подход, предложенный в работе [1]. Он позволяет исследовать анизотропию вязкости и времен релаксации различных полимерных жидкостей. На этой основе дана классификация полимерных сред и разработана директорная теория растворов и расплавов гибкоцепных полимеров [2]. Она позволяет в простой форме учесть ориентационную упорядоченность, возникающую при течении таких полимеров.

Для описания эффектов реологической анизотропии требуется привлекать эйлерову механику сплошных сред и использовать модели “структурного” континуума. Она позволяет определить уравнение ориентации, которое отражает уникальные свойства анизотропных жидкостей. Исследование вязкоупругих анизотропных жидкостей связано с установлением общих свойств тензоров вязкости и времен релаксации. Для жидкостей с анизотропией самого общего вида они определяются спектральными разложениями, которые вводят инвариантные параметры анизотропной вязкоупругости. По термодинамическим соображениям они всегда неотрицательны. Явные выражения для них можно получить только в рамках молекулярно-кинетических теорий.

Рассмотрены одноосные течения сдвига и растяжения вязкоупругой жидкости с одним предпочтительным направлением. Характер полученных вискозиметрических функций, обычно измеряемых в эксперименте, указывает на важную роль макроскопических ориентационных эффектов в реологии полимерных сред.

Среди принципиальных проблем реологии следует отметить исследования двухосных (ортогональных) течений сдвига и растяжения. Они позволяют экспериментально установить анизотропию вязкоупругих свойств расплавов гибкоцепных полимеров [3].

Литература

1. Волков В. С. // Высокомолек. соедин. А. 2010. Т. 52. С. 1903.
2. Волков В. С. // Высокомолек. соедин. А. 2012. Т. 54. С. 1423.
3. Meissner J. *Convencional and New Test Modes in Polymer Melt Rheometry*. Applied Polymer Analysis and Characterization. V. II, ed. By J. Mitchell, Hansen, New York, 1992. Chap. 6. P. 2012-230.

Работа поддержана грантом РФФ №14-23-00003

ВЛИЯНИЕ ТИПА, ДОЗИРОВКИ ДРЕВЕСНОЙ МУКИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО – ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.

The influence of the type and amount of wood flour and processing additives on the viscosity properties of wood - polymer compositions.

Вольфсон С.И., Файзуллин И.З., Мусин И.Н.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420015, г. Казань, ул.К.Маркса, 68, svolfson@kstu.ru

Древесно-полимерные композиции (ДПК) состоят из двух основных компонентов: частиц измельченной древесины и термопластичных полимеров. При производстве изделий из ДПК методами экструзии важным аспектом являются реологические закономерности поведения смесей этих компонентов при различных значениях его состава, температуры и давления переработки.

В лабораторных условиях были изготовлены образцы исходных смесей полипропилена марки 1525J с древесной мукой разных марок L60, 180, 400, 560. Размер частиц древесной муки составлял 60, 170, 410 и 500 мкм соответственно. Дозировка древесной муки варьировалась до 60 % масс. Изучены реологические свойства этих смесей при температурах $T=190, 210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Смазочные и технологические добавки снижают трение в процессе переработки в экструдере, улучшают качество поверхности, физические характеристики ДПК и повышают производительность оборудования.

В данной работе было оценено влияние добавок на вязкостные свойства и внешний вид композиций. В качестве добавки, улучшающей совместимость, был выбран продукт компании Du Pont (США) – Fusabond P353. Он представляет собой статистический сополимер этилена с пропиленом, модифицированный малеиновым ангидридом. Дозировка совместителя была фиксированной и составляла 2% масс. во всех исследуемых композициях. В качестве смазки использовался аддитив TPW 113 производства компании Structol, представляющий собой кислые жирные эфиры. Дозировка смазки варьировалась от 0 до 7 % масс.

Важным показателем разрабатываемых композиций является их поведение при переработке. Оценить его можно путем реологических испытаний на капиллярном вискозиметре.

Для оценки эффективности введения добавок были проведены реологические испытания композиций.

Из экспериментальных данных следует, что увеличение дозировки технологической добавка Structol TPW 113 существенно снижает вязкость композиций и позволяет увеличить обороты шнеков и повысить производительность экструзионного оборудования. С

повышением дозировки древесной муки эффект снижения вязкости ДПК от введения технологической добавки проявляется в большей мере. Влияние смазок на вязкость исследуемых композиций усиливается с увеличением температуры переработки в исследованном интервале (табл.1).

Табл. 1 Влияние дозировки смазки на вязкость исследуемых композиций.
При скорости сдвига $lg\dot{\gamma} = 2 \text{ [1/s]}$, $T=190^{\circ}\text{C}$ При скорости сдвига $lg\dot{\gamma} = 2 \text{ [1/s]}$ при $T=210^{\circ}\text{C}$

Вязкость η , [Pa s]				
Тип и дозировка ДМ	Дозировка смазки Structol TPW 113			
	0%	3%	5%	7%
Л60 40%	1012,06	863,56	723,85	614,54
	Δ^*	14,58%	26,08%	38,88%
Л60 50%	1179,75	1006,25	843,76	705,37
	Δ	14,68%	28,48%	39,28%
560 40%	1004,95	904,19	713,41	591,82
	Δ	16,66%	31,91%	42,03%
560 50%	1084,56	848,34	757,35	618,41
	Δ	20,78%	32,93%	45,04%

Вязкость η , [Pa s]				
Тип и дозировка ДМ	Дозировка смазки Structol TPW 113			
	0%	3%	5%	7%
Л60 40%	783,06	662,66	573,94	452,12
	Δ^*	15,38%	26,71%	42,26%
Л60 50%	801,32	696,58	568,69	473,18
	Δ	13,07%	29,03%	40,95%
560 40%	764,96	619,48	532,95	431,95
	Δ	19,02%	30,33%	43,53%
560 50%	825,97	654,17	553,94	453,95
	Δ	24,89%	37,72%	46,77%

$$\Delta^* = \frac{\eta_6 - \eta}{\eta_6} \times 100 \%$$

$$\Delta^* = \frac{\eta_6 - \eta}{\eta_6} \times 100 \%$$

Таким образом, введение смазок в ДПК улучшают их перерабатываемость. Повышение вязкости с увеличением содержания древесной муки незначительно зависит от размера частиц в исследованном диапазоне дозировок и марок древесной муки. Введение технологических добавок ведет к снижению вязкости исследованных композиций, причем эффективность добавок возрастает с увеличением содержания наполнителя и температуры переработки.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ ЖЕЛАТИНЫ С ХИТОЗАНОМ

Rheological properties of gelatin gels with chitosan

Воронько Н.Г., Жабыко И.И., Деркач С.Р.

ФГБОУ ВПО «Мурманский государственный технический университет»

183010 Мурманск, ул. Спортивная, 13

Биополимер белкового происхождения желатина находит широкое применение в пищевых технологиях в качестве загустителя и структурообразователя различных продуктов питания. Эффективным способом регулирования реологических свойств пищевых гелей на основе желатины является её модификация природными ионными полисахаридами. При этом в объёме водной фазы образуются (био)полиэлектролитные комплексы желатины с полисахаридом, молекулярная структура которых определяет физико-химические, в том числе и реологические свойства гелей.

В работе исследовано влияние катионного полисахарида хитозана на реологические свойства гелей желатины, показано влияние концентрации добавок хитозана. Использовали щелочную желатину (производства *Sigma-Aldrich*) типа В из бычьей кожи с твёрдостью по Блуму 225 с молекулярной массой 96 kDa и хитозан (из панцирей креветки производства *Sigma-Aldrich*) со степенью деацетилирования 86% и молекулярной массой 260 kDa. Биополимеры смешивали в растворах уксусной кислоты при pH от 3.4 до 3.9 (pH < pI желатины), при охлаждении которых получали гели.

Реологические параметры гелей измеряли в условиях сдвиговой деформации с использованием реометра Physica MCR 52 (*Anton Paar*) с термостатируемой измерительной системой «конус–плоскость». Кривые течения определяли в двух режимах: при контролируемом напряжении сдвига (CS-режим) и при контролируемой скорости сдвига (CR-режим). Измерения в режиме стационарного течения выполняли при различных фиксированных скоростях сдвига в широком диапазоне, от 0.001 до 1000 с⁻¹.

Для изученных низкоконтентированных гелей характерно неньютоновское поведение, при этом они характеризуются наличием предела текучести. Введение катионного полисахарида хитозана в гели желатины (C_g=1%) приводит к увеличению предела текучести и эффективной вязкости гелей, эффект возрастает при увеличении концентрации полисахарида. Показано, что зависимость предела текучести, рассчитанного по реологическим моделям Гершеля–Балкли и Кэссона, от концентрации хитозана (в диапазоне концентраций от 0.1 до 0.5%) описывается квадратичной зависимостью $\tau_y = 270C_{ch}^2$.

При этом хитозан без желатины в кислой области pH даже при достаточно высокой концентрации 0.6% геля не образует и проявляет лишь свойства загустителя. Реологические свойства растворов хитозана близки к ньютоновским.

Молекулярный механизм упрочнения гелей желатины путём внесения добавок хитозана связан с формированием в таких смешанных биополимерных системах нового структурообразователя – полиэлектролитных комплексов «желатина–хитозан». Возникновение комплексов происходит главным образом в результате электростатического взаимодействия положительно заряженных аминогрупп хитозана с отрицательно заряженными группами желатины (остатки аспарагиновой и глутаминовой кислот), что подтверждается данными турбидиметрии, ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии и капиллярной вискозиметрии. При золь→гель переходе концевые цепи макромолекул комплементарных биополимеров, связанных друг с другом в полиэлектролитные комплексы, образуют пространственную сетку, узлами которой являются коллагеноподобные тройные спирали желатины и двойные спирали хитозана.

Хорошие структурообразующие свойства смешанных биополимерных систем наряду с нетоксичностью и практически неисчерпаемыми природными запасами сырья для получения желатины и хитозана позволяет использовать смеси желатины с полисахаридом в качестве основы для получения разнообразных гелеобразных пищевых продуктов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 14-08-98811 p_Север_a).

ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПЭ ПРИ НАГРУЖЕНИИ.

Влияние степени кристалличности и нанонаполнителя

Герасин В.А., Гусева М.А.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 29, e-mail: gerasin@ips.ac.ru, guseva@ips.ac.ru

Методом ДМА были изучены изменения в кристаллической фазе у ПЭ разной плотности и наполненных системах. Эксперименты проводили в диапазоне температур от -150° до $+150^{\circ}\text{C}$ в режиме деформации «трехточечный изгиб с закрепленными концами» при частоте 1 Гц. На зависимостях модуля потерь от температуры в недеформированных ПЭ в общем случае имеются три пика: 1) γ -релаксация при $T \approx -120^{\circ}\text{C}$; 2) β -релаксация при $T \approx -20^{\circ}\text{C}$; 3) α -релаксация при $T \approx 0-60^{\circ}\text{C}$. Считают, что низкотемпературный γ -переход обусловлен молекулярным движением в аморфных областях ПЭ.

Два других релаксационных процесса (α и β) имеют более сложную природу, их интерпретация до настоящего времени неоднозначна. В связи с этим, при анализе экспериментальных данных основное внимание было уделено изучению α и β -процессов релаксации, рассмотрено влияние степени кристалличности ПЭ и нанонаполнителя на параметры этих переходов. Обнаружено, что интенсивность β -перехода при $T \approx -20^{\circ}\text{C}$ сильно зависит от степени кристалличности, этот максимум слабо выражен у ПЭ средней и высокой плотности, тогда как у ПЭ низкой плотности он имеет высокую интенсивность. Считают, что в основе β -релаксации лежит «размораживание» колебательного движения боковых звеньев. Полученные результаты подтверждают это: с увеличением количества боковых ответвлений в ПЭ интенсивность β -перехода увеличивается.

Считают, что α -релаксация обусловлена молекулярным движением внутри кристаллических областей ПЭ. В области α -релаксации на зависимостях модуля потерь от температуры у полимеров высокой и средней плотности наблюдали четко выраженные максимумы, положение которых с ростом плотности ПЭ сдвигается в область более высоких температур. На зависимостях модуля потерь у сильно деформированных образцов (после образования шейки) наблюдается два максимума. По-видимому, первый максимум представляет собой α -релаксацию, сместившуюся в результате деформации в меньшие температуры, а второй – некий новый релаксационный процесс, который условно назвали α_2 -релаксация. Причины возникновения α_2 -релаксации пока непонятны. При изменении геометрии нагружения образца изменяется соотношение интенсивностей α_1 и α_2 переходов. Так, при испытании «на сдвиг» вдоль оси деформации максимум α_2 имеет гораздо большую величину, чем α_1 . Интенсивность и положение максимумов α -релаксации зависят от степени деформирования полимеров. Полученные результаты сравнены с изменениями в кристаллической фазе ПЭ, определёнными методами РСА и ДСК.

Установлено, что введение глинистых частиц практически не влияет на протекание релаксационных процессов в полимере (положение, форма и интенсивность максимумов на кривой E'' остается прежним). Присутствие наполнителя приводит к увеличению модуля упругости, зависящего от концентрации дисперсной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 12-03-00694-а, 12-03-00636-а).

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ**

Study of Cure Kinetics of Modified Reactive Oligomers in Glass Transition Region¹

*Горбунова И. Ю., Сопотов Р.И., Кербер М. Л., Коротова А.И., Онучин Д.В., Ильин В.И.,
Бродский В.А.*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, giy161@yandex.ru

В настоящее время материалы на основе реакционноспособных олигомеров широко используются в различных отраслях промышленности. Поэтому актуальной задачей является направленное регулирование технологических свойств и эксплуатационных характеристик отверждающихся композиций. Реокинетика отверждения олигомеров определяет их технологические свойства и существенно влияет на эксплуатационные характеристики полимеров.

Одним из основных недостатков реактопластов является низкая ударная вязкость, для повышения которой проводится модификация реакционноспособных олигомеров. В качестве модификаторов используются пластификаторы, термопластичные термостойкие полимеры и олигомеры, содержащие реакционноспособные группы и химически взаимодействующие с компонентами системы. Процесс отверждения исследовали методами ротационной вискозиметрии, динамического механического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии.

В процессе отверждения может происходить стеклование отверждающейся композиции. В этом случае реакция переходит в диффузионно-контролируемую фазу, метод ДСК теряет чувствительность, степень отверждения определяется по величине температуры стеклования. В работе было изучено влияние модификаторов различной природы на процесс отверждения реакционноспособных олигомеров, при помощи изоконверсионного метода была рассчитана энергия активации в зависимости от степени превращения. Были рассчитаны значения кинетических и диффузионных констант процесса отверждения для исходных и модифицированных композиций.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части задания на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности №2014/171.

МОБИЛЬНЫЕ ПОВЕРОЧНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОВЕРКИ ПОТОЧНЫХ ВИСКОЗИМЕТРОВ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Mobile calibration units for calibration of flow viscometers in operation

Демьянов А. А.

ФГУП "ВНИИМ им. Д. И. Менделеева", 190005, РФ, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19

В настоящее время широкое распространение получили анализаторы состава и свойств жидкости, применяемые в автоматических системах учета массы нефти и продуктов нефтепереработки.

Традиционные методы калибровки таких приборов, а особенно методы метрологического обеспечения приборов, находящихся длительное время в эксплуатации, не позволяют получить достаточного количества экспериментальных данных, что приводит к возникновению погрешности, обусловленной невозможностью достаточно точно скомпенсировать влияние переменной температуры жидкости на работу прибора в условиях потока.

В настоящее время несколько компаний проводят испытания единичных образцов преобразователей вязкости 7829 Master, позиционируемых в качестве эталонного средства измерения (далее СИ) [1] для передачи единицы динамической вязкости рабочим вискозиметрам 7829 того же вибрационного принципа действия. Заявляемая приведенная относительная погрешность 7829 Master $\pm 0,5 \%$, диапазон измерений (0,5-100,0) мПа*с. При проведении испытаний предлагаются как минимум две схемы для передачи единицы динамической вязкости от Государственного эталона ГЭТ 17-96 к преобразователям 7829 Master:

1. ГЭТ 17-96 – Рабочий эталон 1-го разряда (набор стеклянных капиллярных вискозиметров $\delta = \pm 0,2\%$) – (поверочная жидкость – компаратор) - 7829 Master $\delta = \pm 0,5 \%$;
2. ГЭТ 17-96 - Рабочий эталон 1-го разряда (Государственные стандартные образцы $\delta = \pm 0,2\%$) – 7829 Master $\delta = \pm 0,5 \%$.

В связи с все более увеличивающейся потребностью нефтяной отрасли промышленности в эталонных средствах и методах поверки поточных рабочих вискозиметров в том числе на местах эксплуатации без демонтажа из линий, а так же в виду того, что преобразователь вязкости 7829 Master представляется на испытания как поточное эталонное СИ, в целях соблюдения требований Федерального Закона «Об обеспечении единства измерений» представляется необходимым выработать единую схему передачи единицы вязкости от ГЭТ 17-96 к 7829 Master.

ГНМЦ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» считает:

- Испытания метрологических характеристик и поверку 7829 Master необходимо проводить с применением в качестве эталонного СИ набора стеклянных капиллярных вискозиметров 1-го разряда с $\delta = \pm 0,2 \%$ во всем заявленном диапазоне вязкостей и рабочих

температур. В качестве поверочных жидкостей применять только жидкости, испытанные на сохранение ньютоновских свойств. В дальнейшем применять 7829 Master в качестве эталонного СИ для поверки рабочих вискозиметров на реальных жидкостях при условиях эксплуатации.

- Испытания метрологических характеристик 7829 Master необходимо проводить только в трубной обвязке (измерительная камера вискозиметра), в комплекте с которой данный вискозиметр будет эксплуатироваться в дальнейшем в качестве эталонного СИ. Монтаж 7829 Master в какую либо другую трубную обвязку может привести к искажению показаний и несоблюдению требований по погрешности. Преобразователи вязкости 7829 Master, так же как и рабочие преобразователи вязкости 7827-7829 сохраняют свои метрологические характеристики только в случае правильной установки в специально изготовленную в соответствии с рекомендациями производителя измерительную камеру, так как на показания приборов такого типа оказывают влияние толщина стенок трубопровода и удаление стенок от активной зоны чувствительного элемента, а также правильная ориентация вискозиметра в пространстве. Так же показания вязкости эталонного вискозиметра должны быть сопоставлены с температурой измерений. Для обеспечения достоверности показаний с $\delta = \pm 0,5 \%$ температура углеводородной жидкости в активной области чувствительного элемента при номинальной вязкости, близкой к 70 мПа*с должна измеряться с точностью лучше $\pm 0,1 ^\circ\text{C}$. В процессе испытаний необходимо контролировать выполнение данного условия в установочном устройстве для вискозиметра.

- Испытаниям с целью утверждения типа единичного образца должен подвергаться не отдельно преобразователь вязкости 7829 Master, а эталонная установка (комплекс аппаратуры) на основе 7829 Master, обеспечивающая сохранение требований по погрешности измерений динамической вязкости поверочной жидкости преобразователем вязкости 7829 Master в реальных условиях при поверке рабочих вискозиметров, а также сохранение равенства условий прохождения потока жидкости через эталонный и поверяемый вискозиметры.

Так как преобразователи вязкости 7829 Master являются эталонными, при проведении испытаний единичных образцов эталонных установок на основе 7829 Master различными ГНМЦ, испытания в части проверки реальной погрешности измерений динамической вязкости выполнять в лаборатории госэталонов вязкости ГНМЦ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» с последующим оформлением протоколов, являющихся приложением к комплекту документации по испытаниям.

Библиографический список

1. ГОСТ 8.025-96 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений вязкости жидкостей. -М.: ИПК Издательство стандартов, 1997.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕРВИЧНЫЙ ЭТАЛОН ЕДИНИЦЫ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

The state primary standard of the unit of viscosity of liquids

Демьянов А. А., Цурко А. А.

ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева", 190005, РФ, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19

История создания государственного первичного эталона единицы вязкости жидкостей (ГЭТ 17-96) началась еще в 1946 году с экспериментальной проверки классических методов измерений: капиллярного, метода соосных цилиндров и метода падающего шара. Для осуществления эталона был принят капиллярный метод, как наиболее полно разработанный теоретически и экспериментально. Также было принято предложение от международного комитета ИСО ТК-66, по которому определение вязкости жидкостей на эталонных приборах производят путем сравнения с вязкостью воды при температуре 20 °С. Вязкость воды по тому же предложению установлена равной $1,002 \cdot 10^{-3}$ Па*с или $1,0038 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

Указанное значение вязкости воды было, в пределах погрешностей измерений, подтверждено исследованиями ВНИИМ. В настоящее время все страны приняли значение вязкости воды при температуре 20 °С за исходную меру при измерениях вязкости.

Наиболее воспроизводимые результаты измерения вязкости получают на капиллярных приборах со свободным истечением жидкости, а именно: на вискозиметрах с висющим уровнем. Этот тип прибора принят большинством стран для осуществления национального эталона. Государственный первичный эталон единицы вязкости России утвержден в 1971 году. Но за последующие 23 года эксплуатации эталона было выполнено большое число исследований, обнаруживших некоторые недостатки эталона. И поэтому в 1984-1985 гг. был изготовлен новый эталон, состоящий из тридцати приборов. Новые эталонные вискозиметры сконструированы так, что они имеют практически исключенную поправку на кинетическую энергию и, кроме того, имеют вдвое больший гидростатический напор и, как следствие, менее чувствительны к колебаниям поверхностного натяжения.

В состав Государственного первичного эталона единицы вязкости жидкостей входят:

- набор из десяти групп капиллярных стеклянных вискозиметров (30 штук);
- вспомогательное оборудование для обеспечения требуемых условий измерений, включающее термостат с дистиллированной водой, и приборы контроля температуры;
- комплекс аппаратуры для отсчета времени истечения жидкости в эталонных вискозиметрах.

Принцип действия эталона основан на измерении времени истечения определенного объема жидкости через капилляр вискозиметра.

ГЭТ 17-96 воспроизводит единицу кинематической вязкости в диапазоне от 0,4 мм²/с до 10⁵ мм²/с со средним квадратическим отклонением (СКО) результата измерений, не

превышающим $1,5 \cdot 10^{-4}$ и неисключенной систематической погрешностью (НСП), не превышающей $2 \cdot 10^{-3}$. В диапазоне температур от $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Метрологические характеристики и степень эквивалентности ГЭТ подтверждены международными сличениями, проведенными по Программе сличений Консультативного Комитета по Массе и связанных с ней величин Международного Бюро Мер и Весов, а также сличениями KOOMET². По результатам сличений ГПЭ находится на уровне ведущих стран в области измерений вязкости, таких как Япония, Германия, Чехия, и имеет 11 строк СМС. [1]

Эталон передает единицу кинематической вязкости (рис. 1) эталонам 1-го разряда, а также через стандартные образцы (СО) вязкости рабочим средствам измерений при поверке и калибровке, а также используется в исследованиях по расширению диапазона воспроизведения единицы вязкости.[2]



Рисунок 1 Роль ГЭТ 17-96 в передаче единицы кинематической вязкости

Сегодня ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» проводит исследования с целью расширения диапазона воспроизведения единицы вязкости (в область высоковязких материалов до $8\,000\text{ Па}\cdot\text{с}$), а также исследования с целью расширения температурного диапазона воспроизведения единицы вязкости, как в область температур ниже нуля градусов по Цельсию (до $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$), так и в область высоких температур (до $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Данные исследования направлены не только на совершенствование ГЭТ 17-96, но и на разработку новых типов стандартных образцов вязкости, которые будут также применяться в сфере государственного метрологического регулирования при поверках, калибровках, испытаниях с целью утверждения типа средств измерений и др.

Библиографический список

1. www.coomet.org/DB/com/index.htm?EN,CMC_EN,EN [Электронный ресурс].
2. ГОСТ 8.025-96 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений вязкости жидкостей. -М.: ИПК Издательство стандартов, 1997.

² KOOMET - это региональная организация сотрудничества государственных метрологических учреждений стран Центральной и Восточной Европы, которая была создана в июне 1991 года, а в мае 2000 года переименована в «Евразийское сотрудничество государственных метрологических учреждений».

**ВЛИЯНИЕ СОВМЕЩНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ И
ОРТОГОНАЛЬНОЙ ОСЦИЛЛЯЦИИ НА РЕОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БИНАРНЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ В МАСЛЕ**

**The influence of combined effects of shear deformation and orthogonal oscillations on
rheological and electrical properties of binary dispersions on the basis of different carbon
fillers in oil**

Емельянов С.В., Урьев Н.Б., Соболев А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

РФ, 119071, Москва ГСП-1, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

Исследованы реологические и электрические характеристики суспензий на основе углеродных наполнителей. В качестве объектов были выбраны технический углерод марки Ketjen black EC 600 и ультраразмерный наполнитель марки Тенах-А. Наполнители отличались размером частиц, удельной поверхностью. Составы бинарных композиций варьировали в интервале от 2 до 4 мас.ч. каждого из наполнителей на 100 мас.ч. масла, при этом суммарная доля наполнителей в суспензии не превышала 8 мас.ч. Средой являлось вазелиновое масло. Работа выполнена на ротационном вискозиметре Реотест 2, оснащем устройством для создания ортогональной осцилляции, при температуре $(22\pm 2)^{\circ}\text{C}$. Амплитуда осцилляции составляла от 0,1 до 0,6 мм в диапазоне частот от 15 до 150 Гц.

Показано, что совместное использование сдвиговой деформации и ортогональной осцилляции приводит к значительному повышению вязкости бинарных суспензий. При этом удается существенно увеличить стабильность систем во времени. Например, расслаивание суспензии, содержащей по 2 мас.ч. наполнителей, не наблюдалось даже через несколько месяцев после комплексного воздействия, в то время как стабильность этой системы до испытаний не превышала нескольких часов.

Установлено, что изменение электрических показателей имеет экстремальную зависимость от интенсивности осцилляции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант № 12-03-00473

ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЯГОДНЫХ ЖЕЛЕ С МАСЛОМ ЗАРОДЫША ПШЕНИЦЫ

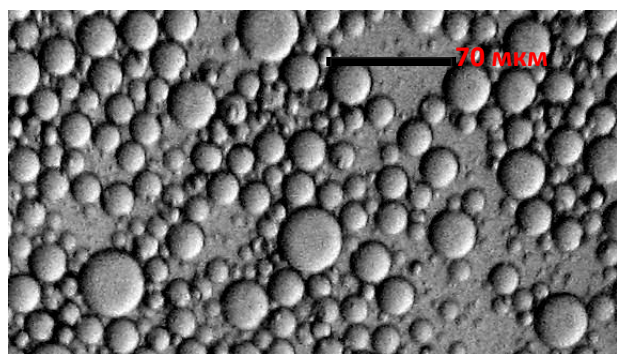
Features of the sol-gel transition in the formation of berry jelly with wheat germ oil

Евтушенко А.М., Крашенинникова И.Г., Шленская Т.В.

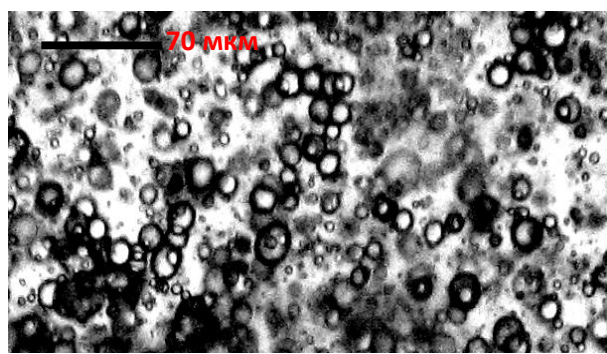
*ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет технологий и управления
им. К.Г.Разумовского»*

1099004 Москва ул. Земляной вал. 73

Изделия из желе занимают важное место на потребительском рынке. Эта отрасль относится к наиболее высокорентабельным, и одним из актуальных направлений ее развития является разработка продуктов функционального назначения, обогащенных незаменимыми нутриентами. Одним из таких решений может стать производство обогащенных маслом зародышей пшеницы ягодных желе нетрадиционного состава. В масле зародышей пшеницы содержится большое количество витаминов, как водорастворимых (В₁, В₂, В₆, Д, РР, пантотеновая и фолиевая кислоты), так и жирорастворимых (Е и А). Масло из зародышей пшеницы содержит максимальное количество витамина Е из всех известных природных источников – свыше 400 мг в 100 г масла, при этом в нем преобладает наиболее активная форма витамина Е-альфа-токоферол (около 70%). Формирование эмульсии ягодного желе из красной смородины с маслом зародышей пшеницы осуществляли по следующей методике: при температуре 25°C в водный раствор, включающий протертые ягоды красной смородины и 3 % желатина, вводили 3% масла зародышей пшеницы. После эмульгирования в течение двух минут в гомогенизаторе получали стойкую эмульсию масла в воде (рисунок 1, а).



А



Б

Рисунок 1 - Микрофотографии эмульсии (а) и желе (б) на основе красной смородины с содержанием 3 % масла зародышей пшеницы

Эмульсию масла зародышей пшеницы охлаждали при 5-7°C в течение 12 часов. После охлаждения размер капель эмульсии уменьшился (рисунок 1, б). Возможно, такое уменьшение, размера частиц масла зародышей пшеницы, связано с особенностью золь-гель перехода при формировании структуры ягодного желе из жидкой эмульсии. Исследование процесса золь-гель перехода осуществляли на вибровискозиметре SV-10 (фирма AND,

Япония), его конструкционные особенности и принцип определения вязкости позволяют определять процессы такого типа без разрушения структуры. Из данных, представленных на рисунке 2, видно, что при значениях 0,3 Па·с и выше показатель вязкости начинает изменяться скачкообразно: такое поведение, вероятно, связано с релаксацией сдвиговых напряжений в пищевой системе, такие же явления наблюдались и при изготовлении колбасных изделий при варке фарша [1]. Формирование структуры пищевых гелей начинается с поверхности и протекает более интенсивно, чем внутри образца. Такая неравномерность в формировании структуры приводит к возникновению напряжений, снятие которых в пищевой системе происходит за счет их релаксации. Таким образом, при формировании структуры при получении ягодного желе можно говорить о двойственном процессе: с одной стороны, идет структурирование, а с другой, имеет место релаксация, т.е. выравнивание напряжений в объеме ягодного желе.

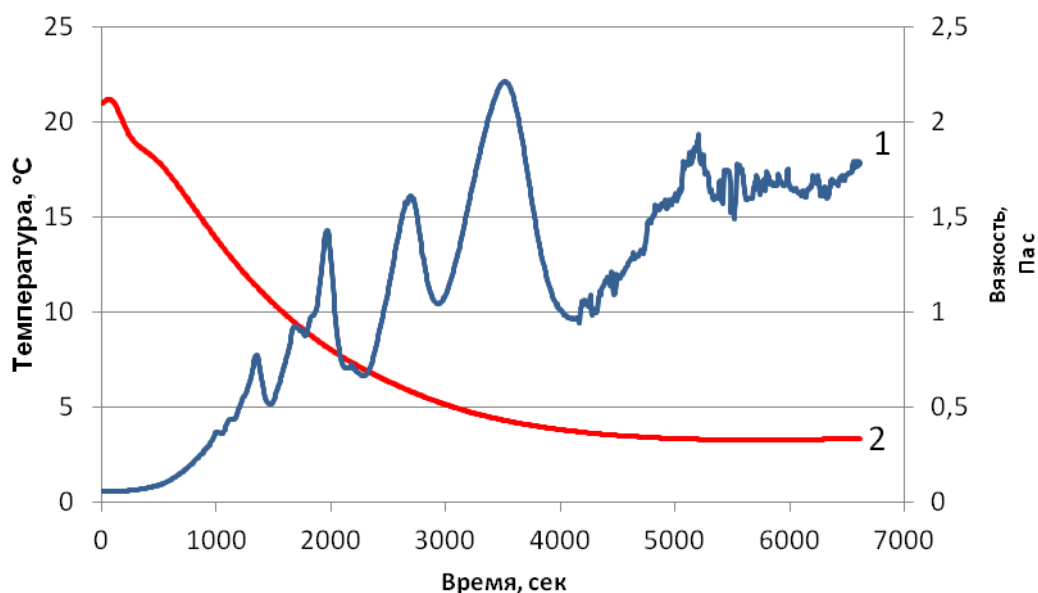


Рисунок 2 – Изменение вязкости и температуры в процессе золь-гель перехода при получении желе из красной смородины: 1- изменение вязкости; 2 – изменение температуры, во времени

Литература

1. Evtushenko A.M., Krasulya O.N., Krashenninnikova I.G. Influence of Temperature on Structural-Mechanical Properties of Sausage Meat, Obtained with the Use of Water Brine after Sonochemical Processing. 14th Meeting of the European Society of Sonochemistry. Avignon - France 2014 02.06. p. 259.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ СРЕДНЕЙ АЗИИ

Ермолаев Г.С.

Территория Средней Азии -1/3 млн.км². Из них 3/4(почти 1млн.км² приходится на выровненные территории). В ее пределах пустыни Каракум и Кызылкум, горы Памир, Копетдаг, Южный Тянь-Шань, Центральный Тянь-Шань, Северный Тянь-Шань. Полезные ископаемые: жидкие и газообразные приурочены в основном к выровненным частям рельефа, твердые - тяготеют к горным (возвышенным) частям. Наиболее рудонасыщенными являются горы Южный Тянь-Шань.

Геологическое изучение рудных районов Средней Азии выявило неоднородности характеризующиеся различными физико-механическими (реологическими) свойствами. В пределах региона неоднородности, представленные глыбовыми дислокациями, в том числе рудными, выделяли многие исследователи.

Результаты проведенных геолого-съемочных, поисковых, разведочных и научно-исследовательских работ отражают противоречивость взглядов на происходящие геодинамические процессы и их недостаточную изученность. Это сказывается на достоверности данных картографического материала отражающего «беспорядочное» (хаотическое) распределение блоковых структур, в том числе рудных, прогнозных построениях, проведении геолого-поисковых и разведочных работ.

Правильное понимание происходящих геодинамических процессов, по нашему мнению, заложено в вещественном составе геологических образований, который, по выводам В.П. Федорчука (1964), определяет не только морфологию но и важнейшие тектонические (геодинамические) особенности. Близкие взгляды высказывали В.Е.Хаин, А.Е.Михайлов (1985), которые первопричину противоречий определяют как: «Недостаток знаний о составе и свойствах вещества и явлениях в глубоких недрах Земли, продолжающий ощущаться, несмотря на весь их прогресс в последние десятилетия, особенно в отношении земной коры и верхов мантии» (С.322).

Для более углубленного анализа геологического устройства региона использовались данные хорошо изученных рудных районов Северного, Центрального и Южного Тянь-Шаня с применением количественных и качественных характеристик. Так, в Центральных Кызылкумах, характеризующихся наиболее сложным геологическим строением (ввиду чрезвычайно частой перемежаемости песчано-сланцевого материала), применялась количественная оценка литологических разностей по керну буровых скважин, а качественная оценка характеризовала углефицированность этих образований. Для сопоставления использовались данные по разрезу мезозой-кайнозоя. Количественно оценивались кварцевая, сульфидная, золоторудная минерализация, околорудные изменения, контуры которых затем

отстраивались методом изолиний. На основании изложенного составлялись планы поверхности, горизонтов, разрезы, отражающие морфоструктурные и кинематические особенности геологических, минерализованных и углефицированных образований.

Проведенные исследования в Кызылкумском, Нуратинском, Зеравшано -Гиссарском, Южно-Ферганском и Таласском рудных районах позволили установить:

-реологическую упорядоченность (основанную на реологических свойствах) геологических и рудных образований во времени. Так, выявлена структурно-вещественная дисгармония в домезозойском комплексе, отражающая чередование в разрезах жестких и пластичных образований, тесно связанных с морфоструктурой современного рельефа. Среди первых выделяются блоки – террейны, сложенные известняками, часто джаспероидизированными, доломитами, песчаниками, магматогенными и другими компетентными образованиями, залегающими преимущественно в возвышенных частях рельефа и характеризуются резко измененными параметрами и конфигурацией поверхностей. Вторые представлены в основном алевролитосланцами («черными сланцами»), пластической, бесструктурной массой с оригинальными свойствами «неразрывности» (динамичности), а также пloyчатостью, листоватостью, копьевидной или карандашной отдельностью - развитыми преимущественно в выровненных частях рельефа(под мезозой-кайнозойским чехлом). На поверхности они картируются в виде зон разрывных нарушений, имеют различное залегание и ориентировку, часто выполняют трещины отрыва в блоковых структурах. Основное распространение - глубинное. Оруденелый минеральный комплекс занимает промежуточное положение, характеризуясь вязко-упругими деформационными свойствами слагающих его пород. Значительная часть рудных объектов Западного Тянь-Шаня имеет средние для каждого из рудных районов гипсометрические отметки(Исанов,1985).

-режим тектонического растяжения. На это указывает морфоструктура жестких глыбовых образований, которая отличается резко измененными параметрами и конфигурацией поверхностей, что отражает разрыв, растяжение (расформирование).

-движущую силу в происходящих геодинамических процессах. Это алевролитосланцы-неразрывная, пластическая, динамическая масса (геомасса). В пределах Тянь-Шаня она вмещает, либо подстилает самые разнообразные и разновозрастные геологические комплексы, обуславливая подвижность (динамичность) всей горной системы как в латеральном, так и в вертикальном направлениях. Для Кызылкумов, с «месторождениями» Кокпатас (золото, сурьма), Мурунтау (золото), Амантайтау (золото), Даугыз (золото) Высоковольное (серебро, золото) и других, характерно разнонаправленное (турбулентное) перемещение горных масс, в том числе рудных.

-отсутствие стратификации, складчатости, разломообразующих структур и интрузивных контактов. Это подтверждается глыбово-обломочным размещением

разновозрастных жестких блоковых структур в бесструктурной пластической алевролитосланцевой массе и преимущественным размещением первых в верхних частях разрезов (рельефа), а вторых(пластичных)- в нижних.

-взаимосвязь рудных объектов и наивысших высотных отметок. Уникальное золоторудное месторождение Мурунтау размещается в 16-18 км к юго-востоку от наивысшей высотной отметки гор Тамдытау-974м, а месторождение золота Айтым на таком же расстоянии в горах Букантау(764м), месторождение золота Зармитан на таком же расстоянии в горах Северный Нуратау(2169м) а месторождение золота Алтын-Казган по аналогии в горах Южный Нуратау(2003м)

Проведенные исследования геологического строения Средней Азии, посредством хорошо изученных рудных районов, выявило структурно-вещественную дисгармонию в домезозойском комплексе показывая наличие структурных и бесструктурных геологических образований, в целом упорядоченно залегаая в морфоструктурах современного рельефа и характеризуя геодинамическую обстановку block in matrix. Подобная обстановка, отражает по нашему мнению, взаимодействие коровых и подкоровых образований, в форме послеальпийского разрывно-глыбового тектонического течения горных масс, в том числе рудных, свидетельствуя о расформировании ранее созданных структур и постоянном движении геологической материи.

И.Н.Степанов(1986) отмечает, что структуры земной поверхности меняют облик и вещественный состав во времени, характеризуя пребывание в постоянном движении.

Ермолаев Геннадий Семенович,

канд.геол.-мин.наук

**ЭРИТРОДИЕРЕЗ У БОЛЬНЫХ НАСЛЕДСТВЕННЫМ ГЕМОХРОМАТОЗОМ.
ВЛИЯНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ ТЕРАПИИ**

Erythroderesis patients with hereditary hemochromatosis. Effect of antioxidant therapy

Ершова Л.И., Ахуба Л.О., Щербинина С.П.

ФГБУ Гематологический научный центр МЗ РФ

Москва, Новый Зыковский пр-д, 4

Исследовали интенсивность эритродиереза (ЭД) у больных наследственным гемохроматозом (НГХ) по параметрам кислотных эритрограмм по Г.П.Григорьеву с графической записью эритрограмм при подсчете индекса суммарной резистентности (СР), процента низко-, средне- и высокостойких эритроцитов, показателей строматолиза эритроцитов по выходу гемоглобина (Нв).

Установлено, что достоверных изменений показателей ЭД у больных НГХ под воздействием антиоксидантной терапии (ЭМ) не наблюдалось. Имеется лишь тенденция к перераспределению эритроцитов по группам стойкости в сторону относительного увеличения низкостойких (прегемолитических) популяций эритроцитов за счет преимущественно среднестойких форм. В некоторых случаях воздействие препарата сопровождалось существенным повышением суммарной резистентности эритроцитов при увеличении более чем в 3 раза количества молодых высокостойких фракций эритроцитов.

В случае значительного сдвига эритрограммы вправо до 10 мин (контроль 5-5,5 мин) отмечено выраженное повышение регенерации эритроидного ростка костного мозга (до 60 % высокостойких форм эритроцитов) при качественно неполноценной структуре белков эритроцита, что регистрируется снижением их деформируемости в 10-15 раз. После воздействия ЭМ значительных изменений не наблюдалось.

Обращают на себя внимание исходно низкие цифры кислотной устойчивости эритроцитов у женщин с вышеуказанной патологией (на 100-120 % мин) без внутрисосудистого компонента эритродиереза и увеличении до 34 % низкостойких форм эритроцитов, что сопровождается, как правило, повышением функции мононуклеарных фагоцитов с последующей элиминацией старой популяции эритроцитов.

РЕОМЕТРИЯ И РЕОЛОГИЯ МЕХАНОТРОПНОГО ФОРМОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Затонских П.В., Френкин Э.И., Семаков А.В.

г. Москва, ИНХС РАН

pananix89@yandex.ru

В лаборатории реологии полимеров были разработаны теоретические основы и реализован новый метод получения ПАН-волокон, названный “механотропным”. Его основное отличие от существующих способов (“сухого” и “мокрого”) состоит в реализации фазового разделения жидкой нити полимерного раствора на полимер и растворитель исключительно за счет ее деформации растяжения. Предполагается, что механотропный способ позволит реализовать в волокнах новые варианты структурной организации макромолекул полиакрилонитрила (в виде чередующихся аморфных и ориентированных кристаллических фаз) и тем самым существенно продвинуться в решении задачи создания качественных прекурсоров “черных” волокон.

Для решения этой проблемы необходимо найти оптимальные режимы деформирования струи полимерных растворов. Это невозможно сделать без соответствующей экспериментальной техники, позволяющей измерять напряжения и деформации непосредственно в процессе фазового распада полимерного раствора. Такой прибор был создан и представляет собой реометр растяжения, в котором реализовано прямое прецизионное измерение силы натяжения струи (с точностью $\pm 0,5$ мкН) в широком диапазоне скоростей растяжения (от 0 до 0,5 м/с) при формировании моноволокон ПАН диаметром от 5 до 100 мкм.

С помощью реометра растяжения были получены реологические кривые “напряжение - скорость растяжения” при формировании волокон из концентрированных растворов трех сополимеров полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде, отличающихся друг от друга молекулярными массами. Абсолютные значения напряжений, их слабая зависимость от скорости растяжения указывают на главную особенность механотропного формирования волокон, а именно: он реализуется в режиме т.н. “срыва” - неустойчивого течения струи, соответствующего переходу в высокоэластическое состояние.

Отметим, что в опытах по механотропному формированию волокон раствор отбирается со свободной поверхности раствора, т.е. процесс осуществляется бесфильтренным способом. Под “срывом” здесь понимается не отрыв раствора от стенок капилляра (как это часто описывается в литературе), а явление вынужденного (в результате растяжения) перехода раствора из текучего в эластическое состояние, которое в данном случае сопровождается еще и фазовым разделением. Полученный результат важен не только для понимания механизма механотропного фазового разделения, но и для технологии нового способа получения

волокон. В частности, слабая зависимость натяжения от скорости указывает на возможность практической реализации устойчивых (безобрывных) высокоскоростных режимов формования, не достижимых при традиционных способах получения ПАН-волокон.

Работа поддержана грантом РФФИ №14-23-00003

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖК-СИСТЕМ ГПЦ/ПГ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЛИПКОСТЬ

Rheological properties of LC HPC/PG systems and their influence on the system tackiness

Игнатенко В.Я., Костюк А.В., Ильин С.О., Бранцева Т.В., Антонов С.В., Бородулина Т.А.,

Смирнова Н.М. (megapixel1.3@mail.ru)

Институт нефтехимического синтеза РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29

Жидкокристаллические (ЖК) полимеры, обладающие способностью изменять ориентацию молекул под действием внешних факторов, применяются при производстве информационных носителей, в создании различных детекторов и т.п. В последнее время было предложено нетрадиционное применение таких смесей - для адгезивов, способных при изменении определенных факторов (например, температуры) резко изменять липкость системы [1]. В связи с этим, целью нашей работы было изучение реологических свойств ЖК системы гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ)/пропиленгликоль (ПГ) и их влияния на ее адгезионные свойства.

Была использована ГПЦ Klucel® EF (Ashland, USA), $M_w=8 \cdot 10^4$. Были выбраны следующие соотношения ГПЦ/ПГ 55/45, 60/40, 80/20, 85/15 (% мас.). Реологические свойства системы исследовали на реометре Anton Paar Physica MCR301 с геометрией рабочего узла конус-плоскость. Кривые течения образцов получали в режиме деформирования с постоянной скоростью сдвига при температурах 20 и 50 °С. Также были получены частотные и температурные зависимости компонент динамического модуля исследуемых систем. Адгезионные свойства смеси оценивались методом зондирования липкости с помощью прибора TA.XT Plus (Stable Microsystems, UK) с использованием цилиндрического штока диаметром 4 мм, при температурах 20 и 50 °С.

Для кривых течения систем ГПЦ/ПГ характерно неньютоновское поведение (рис. 1). Следует отметить наличие выраженного критического напряжения сдвига, при превышении которого происходит отклонение от ньютоновского поведения с последующим падением вязкости на 1,5 - 2 порядка. Для выбора конкретной системы для дальнейших адгезионных измерений был использован критерий Дальквиста: для проявления липкости материал должен обладать значениями модулей накопления и потерь порядка 1×10^5 Па при частоте 1 с^{-1} . В соответствии с результатами динамических измерений (рис. 2, выделенная область), этому критерию наилучшим образом соответствует система ГПЦ/ПГ=85/15, которая и была в дальнейшем выбрана для адгезионных испытаний.

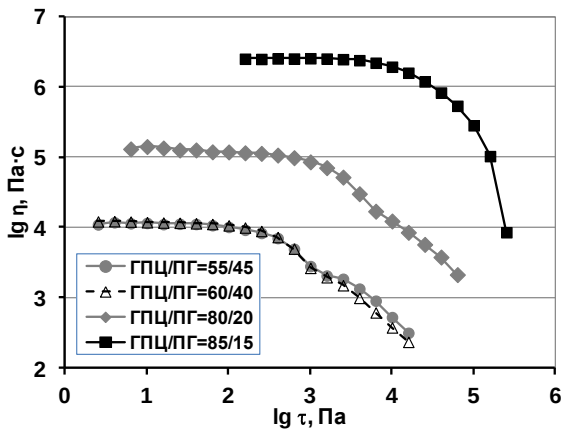


Рис. 1 - Зависимости вязкости (η) от напряжения сдвига (τ) при 20 °C .

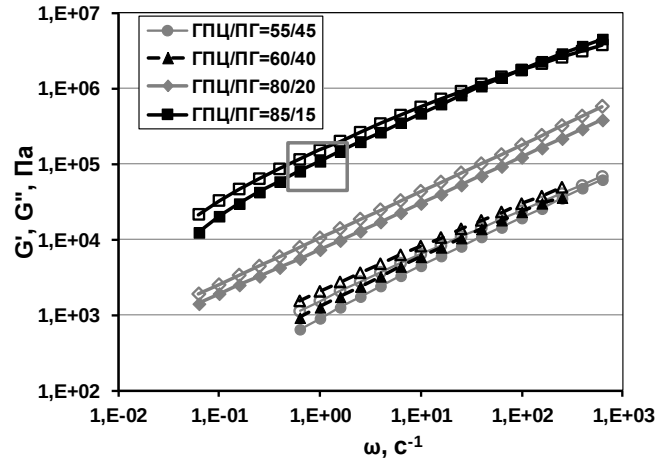


Рис. 2 – Реологические свойства систем ГПЦ/ПГ от частоты при 20 °C.

Наличие в системе значительного по величине критического напряжения σ_c , которое необходимо преодолеть для проявления заметной текучести в системе, должно приводить к тому, что образование качественных адгезионных соединений и, соответственно, получение высоких адгезионных характеристик возможно только при нагрузках, позволяющих преодолеть указанное критическое напряжение.

Полученные результаты подтвердили данное положение - высокие значения максимального усилия разрушения и энергии разрушения адгезионного соединения были получены только при приложении при формировании соединения определенных нагрузок, позволяющих преодолеть критические напряжения (рис. 3). Эти нагрузки при 20 °C составляли ~ 400-600 г, а при 50 °C - ~ 100 г.

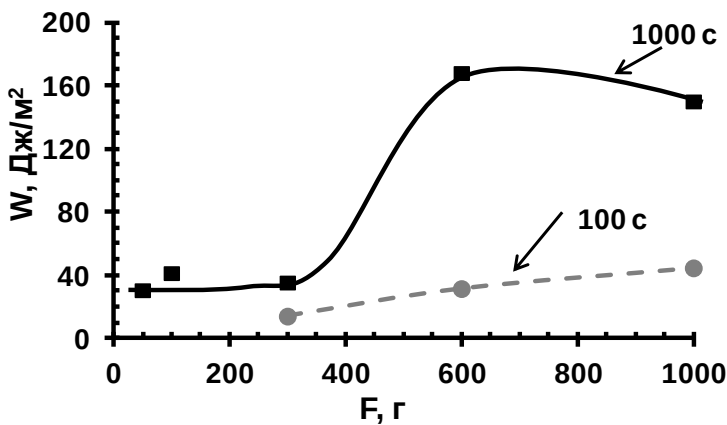


Рис. 3 - Влияние усилия F , приложенного при формировании адгезионного соединения, на энергию разрушения адгезионного соединения W при 20 °C.

Используя полученные реологические данные, была проведена теоретическая оценка величины усилия, требуемого для преодоления критических сдвиговых напряжений τ_c , при этом было получено хорошее соответствие с результатами адгезионных исследований.

Литература

1. G. de Crevoisier, P. Fable, J.-M. Corpart, L. Leibler, Switchable Tackiness and Wettability of a Liquid Crystalline Polymer, Science, 1999, Vol 285, p. 1246-1249.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ КАСАТЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ КОЛЕБАНИИ ПЛАСТИНКИ

Systems analysis of shearing stress measurement under the action of the vibrating plate

Иванов В.С.

E-mail: ivsci@rambler.ru

Данная работа завершает анализ результатов, получаемых на приборе Вейлера-Ребиндера [1]. В модификации прибора с принудительным движением пластинки помимо постоянной скорости можно создавать переменную скорость. При вибрации пластинки структурная схема прибора не изменяется, но вместо постоянной скорости на вход поступает ускорение, изменяющееся по синусоидальному закону. На выходе регистрируется усилие, пропорциональное касательному напряжению на поверхности пластинки. При исследовании классической вязкой жидкости переходной процесс изменения регистрируемого усилия p_{TB} с учётом жёсткости крепления пластинки и датчика усилия k_y имеет вид:

$$\lambda_{TB} = \frac{p_{TB} H \omega_B}{a_M S_p \eta} = 1 - \frac{1}{1 + \theta^2} \left[\cos \bar{t} + \theta \cdot \sin \bar{t} + \theta^2 \cdot \exp\left(-\frac{\bar{t}}{\theta}\right) \right], \quad \theta = \frac{S_p}{k_y H} \omega_B \eta, \quad \bar{t} = \omega_B t.$$

На рисунке 1 показаны примеры переходных процессов после включения и при отключении источника вибрации в момент времени t_0 после начала колебаний.

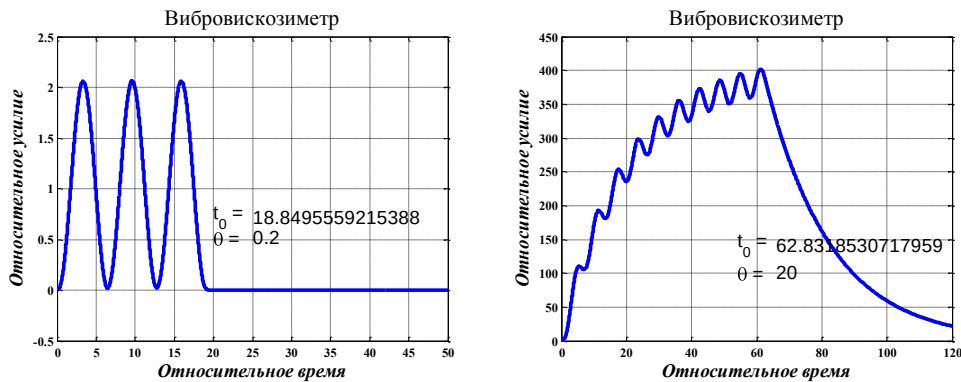


Рисунок 1 – Классическая вязкая жидкость

Если помимо вязкости жидкость обладает ползучестью и релаксацией, то зависимость от времени переходного процесса значительно усложняется:

$$\lambda_{TB} = \frac{p_{TB} \alpha^3}{a_M k_y} = \frac{M}{r} \left[1 - \frac{\cos[r\bar{t} - \arctg r]}{\sqrt{r^2 + 1}} \right] + \frac{1 - M}{b_1} \cdot \left[\frac{r}{m} \cdot \exp -k\bar{t} \cdot \sin m\bar{t} + \theta_1 + \sin r\bar{t} - \theta_2 \right] - \frac{rM}{r^2 + 1} \cdot \exp -\bar{t} + \frac{b_2}{\alpha r k^2 + m^2} - \frac{b_2}{\alpha b_1 r} \cdot \left[\cos r\bar{t} - \theta_2 + \frac{r^2}{m\sqrt{k^2 + m^2}} \cdot \exp -k\bar{t} \cdot \sin m\bar{t} + \theta_3 \right]$$

Установившееся значение регистрируемого усилия на пластинке в этом случае равно

$$p_{TB\infty} = \frac{S_p a_M}{H \omega_B} \cdot \eta \Psi \cdot \text{cth } \Psi, \quad \text{где } \Psi - \text{индекс реального течения [2].}$$

Для реальной жидкости переходные процессы показаны на рисунке 2.

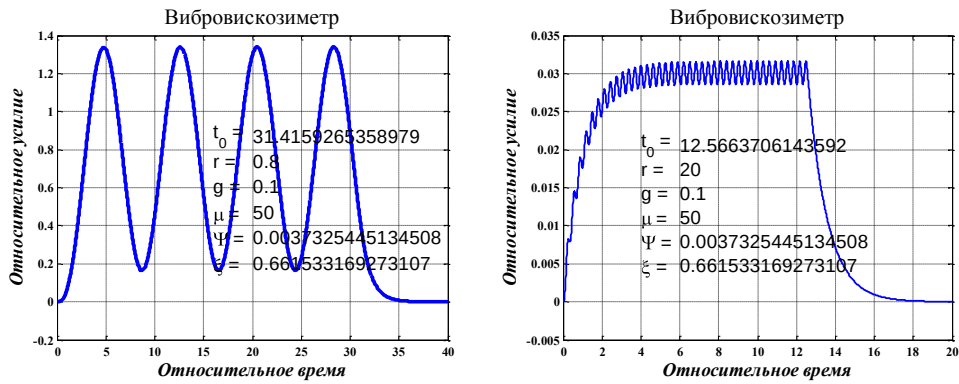


Рисунок 2 – Реальная жидкость, обладающая вязкостью, ползучестью и релаксацией

В начале переходного процесса основную роль играют не свойства исследуемой жидкости, а жёсткость датчика усилия и обратная связь в системе "жидкость-прибор".

При очень низких частотах колебаний, когда основное сопротивление оказывает вязкость жидкости, создаётся впечатление, что отсутствует какой-либо переходной процесс, и жидкость сразу без сопротивления начинает повторять колебания вибратора. После включения вибратора, работающего на увеличенной частоте, появляется переходной процесс: вначале на четверти периода, потом на половине периода и дальше. Высокочастотные колебания уже накладываются на кривую переходного процесса.

Переходной процесс при высокой частоте вибрации для классической вязкой жидкости имеет вид экспоненты, на которую наложены колебания вибратора. После его отключения усилие на пластинке не исчезает сразу, а только в результате переходного процесса. В данном случае это не релаксация касательных напряжений в жидкости, а результат переходных процессов, возникающих в цепи обратной связи системы "жидкость-прибор". Можно из показателя экспоненты выделить вязкость жидкости, но только в случае учёта конструктивных параметров прибора.

1. Иванов В.С. Системный анализ результатов измерения тангенциального сдвига //26 Симпозиум по реологии. Программа и тезисы. – Тверь: ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, 2012. – С. 73-74.

2. Иванов В.С. Плоскопараллельное течение несжимаемого обобщённого реологического тела //25 Симпозиум по реологии. Программа и материалы конференции. – Осташков: ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, 2010. – С. 116-117.

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСИЙ АЭРОСИЛА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПАВ НА ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Effect of sequential adding of low-molecular and high-molecular surfactants on the rheological properties of aerosil nanodispersions

Ижик А.П., Урьев Н.Б., Емельянов С.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

РФ, 119071, Москва ГСП-1, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Методами сдвиговой деформации и осцилляции не всегда удается достичь максимальной текучести концентрированных дисперсных систем в случае наличия коллоидно- и нанодисперсных твердых фаз [1].

В данной работе проведены реологические исследования нанодисперсий аэросила (как фильного, так и фобного – метилированного) в водной и масляной дисперсионных средах, изучены их вязкостные характеристики. Измерения выполнены на ротационном вискозиметре Реотест 2.1 и реометре Haake RheoStress1 (Германия). Сформулированы условия для достижения максимальной текучести дисперсий при полном – предельном дезагрегировании. Такие условия реализуются в условиях сочетания высокоскоростной сдвиговой деформации в сочетании с воздействием поличастотной (включая ультразвуковые частоты) ортогональной осцилляции при последовательном модифицировании поверхности частиц низко- и высокомолекулярными поверхностно-активными веществами. На примере аэросила (d частиц 40 нм) введение низкомолекулярных ПАВ ($M_m \approx 300$) - АБС (алкилбензолсульфонат) или ОДА (октадециламин) в сочетании с высокомолекулярным ($M_m = 11000$) неионогенным ПАВ-проксанолом 228 (блоксополимер окиси этилена и пропилена) позволяет, во-первых, устранить лиофильно-лиофобную мозаичность поверхности [2], а, во-вторых, в результате раздвижки частиц с помощью высокомолекулярного ПАВ исключить возможность ближней коагуляции [3] в динамических условиях. В результате энергия взаимодействия частиц уменьшается до 2х порядков, что облегчает разрушение микроагрегатов и исключает их образование при высоких скоростях сдвига в области наименьшего уровня ньютоновской вязкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-03-00473.

Литература:

1. Урьев Н.Б. Физикохимия поверхности и защита материалов, т.46, №3, с.1, 2010 г.
2. Яхнин Е.Д., Таубман А.Б. ДАН СССР, 1964, т.154, с.695
3. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М. Наука, 1985

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ПРОТЕОМНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАЗМЫ КРОВИ И ТРОМБОЦИТОВ У ПАЦИЕНТОВ С ЦЕРЕБРОВАСКУЛЯРНЫМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ.

Rheological and proteomic studies of blood plasma and platelets of patients with cerebrovascular diseases.

Ионова В.Г.¹, Ланцова В.Б.¹, Зиганшин Р.Х.², Шендер В.О.², Ткач Е.Н.¹, Сепп Е.К.¹,
Игнатова А.А.^{1,2}, Феофанов А.В.², Иванов В.Т.²

¹⁾ *ФГБУ Научный центр неврологии РАМН, Москва*

²⁾ *ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва*

Введение. Острые нарушения мозгового кровообращения остаются одной из важнейших медико-социальных проблем. В России летальность в остром периоде инсульта достигает 35 %, увеличиваясь почти на 15 % к концу первого года заболевания. Результатами многочисленных экспериментальных и клинических исследований установлено, что восстановление кровотока – устранение или растворение тромба является эффективным лишь в первые часы развития ишемии мозга. Кроме того, рецидивы и развитие неврологических осложнений после ишемического инсульта часто связаны с формированием резистентности к ряду вазоактивных и антиагрегантных лекарственных препаратов. Выявление новых диагностических маркеров патогенеза инсульта в остром и пост-инсультном периодах, разработка на их основе современных тест-систем и внедрение этих систем в практику неврологических медицинских центров является актуальной задачей.

Материал и методы. Обследовано 50 пациентов. В качестве контроля были исследованы 26 больных с артериальной гипертонией и начальными проявлениями недостаточности кровоснабжения мозга. Исследование протеома плазмы крови, эритроцитов и тромбоцитов проведено у 9 больных с ишемическим инсультом в острейшем периоде. Диагноз пациентам подтверждался данными исследований УЗИ сосудов и МРТ головного мозга. Восстановление кровотока оценивалось нами у всех пациентов с помощью проведения КТ- или МР-ангиографии до и непосредственно после проведения тромболизиса. Исследование включало оценку состояния тромбоцитарно-сосудистого гемостаза, определение отдельных факторов коагуляции, антикоагуляции и фибринолиза. Агрегацию эритроцитов и тромбоцитов исследовали запатентованными методами (патент № 2188419 от 27.06.2000). На начальном этапе исследования изучение белкового спектра плазмы крови, тромбоцитов и эритроцитов проводили методом 1D-электрофореза в 8 % и 14 % ПААГ по Леммли до проведения системного тромболизиса, сразу после процедуры и через сутки у пациентов с инсультом. У пациентов с артериальной гипертонией протеомные исследования форменных элементов проводили до назначения антиагрегантов и через 10 дней на фоне

приема препаратов. Исследование содержания основных белков плазмы крови пациентов проводилось методом двумерного электрофореза с дифференциальным окрашиванием флуоресцентными красителями. Произведено попарное сравнение групп: I–II; I–III; I–IV. Окрашенные флуоресцентными красителями образцы групп сравнения смешивали в равном соотношении и разделяли двумерным электрофорезом. Двумерный электрофорез проводили согласно стандартному протоколу [O'Farrell P. H. // J. Biol. Chem. 1975 May 25, 250(10), P. 4007-21] с небольшими модификациями. Изоэлектрофокусирование проводили в стеклянных трубках на приборе Protean 2-D Cell Components (“Bio-Rad”, США). Пробы наносили из расчёта не более 200 мкг общего белка на 1 трубку. Разделение по второму направлению проводили на приборе Protean Multi-Cell (“Bio-Rad”, США). Гели были отсканированы на флуоресцентном сканере PharosFX, а после окрашивания нитратом серебра – на обычном сканере при разрешении 300 точек на дюйм и проанализированы в программе PDQuest Basic 8.0.1 Advanced 2-D Analysis (“Bio-Rad”, США).

Результаты и обсуждение. При анализе полученных 1D-электрофореграмм тромбоцитов выявлено, что белковый спектр включает в себя белки (от 18 до 24 белковых полос) с молекулярной массой (м.м.) от 13 до 120 кДа. При этом интенсивность и ширина полосы актина у разных больных отличается. При исследовании крови больных с ишемическим инсультом методом масс-спектро스코пии установлено, что уровень актина достоверно выше, чем в контроле. На основе анализа электрофореграмм видно, что актин может являться, как маркером активации тромбоцитов, так и указывать на готовность их к тромбообразованию, так и потенциальной лекарственной мишенью. Мы предполагаем, что на основе измерения уровня актина в тромбоцитах возможно определение индивидуальной чувствительности и резистентности больных к антиагрегантам. Подобный подход позволит визуализировать молекулярные белковые мишени в составе тромбоцитов, через которые лекарственные препараты оказывают свое действие. Отметим, что результаты, полученные протеомными методами, согласуются с результатами клинических анализов агрегации тромбоцитов, и дополняют их, повышая достоверность диагностики. Динамика показателей агрегационной активности эритроцитов (амплитуда агрегации 4,4 - 13,3 У.Е., время образования монетных столбиков 5,5-4,1 сек., время образования трехмерных агрегатов 1,1-42,1 сек., индекс агрегации был повышен до 72,1%, и впоследствии снизился до 49,7%, скорость полной дезагрегации 200-100 сек⁻¹, максимальная деформируемость эритроцитов 0,58-0,33) - была в норме или несколько ускоренной. При анализе протеома выявлено, что белковый спектр плазмы крови включает в себя белки с м.м 14-140 кДа, спектр тромбоцитов - белки с массой 13-120 кДа, а спектр эритроцитов – белки 15-66 кДа. Проводится идентификация этих белков. Так у пациентов с отсутствием восстановления кровотока после системного тромболизиса в протеоме плазмы крови выявлен гаптоглобин, который не

выявлялся у пациентов с эффективным тромболизисом. Обнаружено, что у пациентов с отсутствием восстановления кровотока после системного тромболизиса положительная динамика показателей агрегации эритроцитов не коррелировала с характером неврологической симптоматики и экспрессией гаптоглобина, который выявлялся во всех трех пробах плазмы крови. Инсульт у этой категории пациентов развился на фоне прогрессирующего атеросклероза. Из данных литературы известно, что гаптоглобин участвует в защите клеток от окислительного стресса посредством связывания гемоглобина, образовавшегося при гемолизе эритроцитов и регулятора иммунной функции клеток. Для установления его роли (эффектов) было проведено пилотное исследование протеома плазмы крови 9 пациентов с миастенией, 3 с аутоиммунной периферической вегетативной недостаточностью и 3 больных с дисциркуляторной энцефалопатией в возрасте 20-66 лет. Аутоиммунный процесс был подтвержден повышением уровня антител к мышечному АХР у больных миастенией, а у пациентов с ПВН - наличием антител к $\alpha 3$ -субъединице АХР, В2-АР и фактору роста нервов. Гаптоглобин был выявлен у всех пациентов с аутоиммунной патологией. Выявлена корреляция тяжести состояния пациентов миастенией с уровнем гаптоглобина. У пациентов с дисциркуляторной энцефалопатией гаптоглобин выявлен у 1 пациента в следовых количествах. Это свидетельствует о том, что гаптоглобин может отражать как степень иммунологических нарушений при аутоиммунных заболеваниях, так и глубину окислительных процессов происходящих в сосудистой эндотелии при цереброваскулярной патологии. Активация систем антиоксидантной защиты при неблагоприятном течении патологического процесса подтверждается увеличением активности γ -глутамилтранспептидазы (γ -ГТП) – фермента обмена глутатиона - у больных со стойкой артериальной гипертонией. Первые результаты, полученные при анализе 2D-гелей плазмы крови, свидетельствуют, что различные патологические процессы по-разному отражаются на 2D-профилях белков. Установлено, что количественные соотношения ряда белков в сравниваемых группах достоверно различаются. В результате анализа 2D-гелей программой PDQuest был сформирован отчет, в котором представлены все белковые пятна, содержание белка в которых отличается значительно ($p < 0,05$) между группами сравнения и которые в дальнейшем предполагается идентифицировать.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕСТРОЙКИ АКТИНОВОГО ЦИТОСКЕЛЕТА ТРОМБОЦИТОВ И УРОВНЯ ЭКСТЕРНАЛИЗАЦИИ ФОСФАТИДИЛСЕРИНА НА МЕМБРАНЕ ЭРИТРОЦИТОВ МЕТОДОМ КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ.

Study of actin cytoskeleton reorganization and platelet level externalization of phosphatidylserine on the membrane of red blood cells by confocal laser microscopy.

Ионова В.Г.¹, Игнатова А.А.^{1,2}, Ланцова В.Б.¹, Зиганшин Р.Х.², Шендер В.О.², Ткач Е.Н.¹,
Феофанов А.В.², Иванов В.Т.²

¹) ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А.

Овчинникова РАН, Москва

²) ФГБУ Научный центр неврологии РАМН, Москва

Введение. Патологические механизмы нарушений мозгового кровообращения при атеротромботическом и кардиоэмболическом инсульте различаются. При атеротромботическом инсульте наблюдается атеросклеротическое поражение сосудов с формированием характерных бляшек, которые приводят к сужению просвета сосудов, ухудшению мозгового кровоснабжения и образованию тромбов, основу которых составляют тромбоциты. При кардиоэмболическом инсульте острое нарушение мозгового кровообращения в большинстве случаев обусловлено миграцией микротромбов (микроэмболов) из левых отделов сердца в сосуды мозга на фоне мерцательной аритмии. Микротромбы в основном состоят из эритроцитов (так называемые, красные тромбы). Предполагается, что молекулярный патогенез кардиоэмболического инсульта связан с изменением заряда мембраны эритроцитов вследствие экстернализации анионных фосфолипидов, таких как фосфатидилсерин, увеличением экспрессии рецепторов ADRB2 на тромбоцитах и гемодинамическими расстройствами, связанными с нарушениями ритма сердца. Эта гипотеза лабораторно подтверждается изменением показателей агрегации эритроцитов при исследовании на агрегометре LORCA. Лабораторные данные свидетельствуют о снижении способности эритроцитов к деформации, т.е. указывают на снижение их пластичности и способности к прохождению по микрососудистому руслу.

Нами начата проверка гипотезы об усилении экстернализации фосфатидилсерина на мембране эритроцитов у больных с инсультом.

Результаты и обсуждение. Анализ эритроцитов восьми пациентов (3 с атеротромботическим и 5 с кардиоэмболическим инсультом) в пост-инсультном состоянии разной степени тяжести был проведен методом конфокальной лазерной микроскопии с использованием селективного маркера фосфатидилсерина – флуоресцентно-меченого аннексина V. Анализ показал, что доля фосфатидилсерин-положительных эритроцитов в крови пациентов с кардиоэмболическим инсультом не превышает 0,1 % ($p < 0,05$) и не

отличается от контрольной группы. Отрицательный результат объясняется, возможно, тем, что анализ проводился на фоне терапии антикоагулянтами - гепарином, фраксипарином, которые могут оказывать влияние на заряд мембраны эритроцитов и изменять его. Дальнейшие исследования, которые предполагают как модификацию методики, увеличение количества обследованных больных, так и исследование эритроцитов, полученных от пациентов до начала терапии антикоагулянтами позволят уточнить возможность использования фосфатидилсерина в качестве маркера тромбоэмболических осложнений. Это важно, т.к. такие показатели как D-димер и антитромбин, широко используемые в практике отражают склонность организма пациента к тромбообразованию, но не являются прогностическими показателями тромбоэмболических осложнений

Разработка модели тромбообразования в проточной камере

Для реализации задач проекта разработана конструкция проточной камеры, в которой можно изучать процессы активации тромбоцитов и тромбообразования в режиме тока крови. Проточная камера, включающая в себя плоско-параллельную проточную ячейку с иммобилизованным на ней активатором тромбоцитов (коллаген I типа) и шприцевой насос, обладает следующими функциональными особенностями:

- проточная ячейка, обеспечивает ламинарный поток с градиентом скорости;
- толщину просвета ячейки можно изменять, что позволяет проводить исследования при различных пристеночных скоростях сдвига при одной и той же скорости потока;
- стенки проточной ячейки сформированы из тонкого оптически однородного стекла, что позволяет применять для анализа различные методы оптической микроскопии с высоким пространственным разрешением;
- насос обеспечивает широкий выбор физиологических скоростей кровотока (физиологические скорости сдвига наименьшие в больших венах $<50 \text{ с}^{-1}$, наибольшие - в артериолах до 1500 с^{-1});
- исследования можно проводить на образцах крови объемом от 1 мл.

Данная камера в комбинации с методами конфокальной микроскопии будет использоваться для разработки модели артериального тромбообразования в условиях, приближенных к физиологическим (форменные элементы, ток крови, наличие функционализированной поверхности для сорбции тромбоцитов). Применение проточной ячейки позволяет анализировать размер тромбов и скорость их образования, а также влияние на тромбообразование нанесенного на подложку (коллаген) и/или растворенного (АДФ) активатора, различных скоростей потока (модель артериального, венозного, стенозированного сосуда), влияние ингибиторов тромбообразования. Разработан и апробирован протокол анализа методом конфокальной микроскопии уровня и распределения актина и тубулина в тромбоцитах с учетом характерных особенностей организации цитоскелета в

неактивированных и активированных тромбоцитах. Для визуализации актина использовали фиксацию тромбоцитов параформальдегидом и окрашивание флуоресцентно-меченным фаллоидином. Для визуализации тубулина использовали прижизненное окрашивание тромбоцитов с помощью реагента TubulinTracker Green (Molecular Probes, США). Известно, что в состоянии покоя тромбоцит представляет собой дисковидный клеточный фрагмент. При активации происходит возникновение множества филоподий и, при наличии поверхности, тромбоцит затем распластывается на ней. В таком изменении формы тромбоцита принимают участие актин и тубулин цитоскелета. В неактивированных тромбоцитах тубулин распределен в виде кольца микротрубочек под плазматической мембраной. При активации кольцо микротрубочек распадается и тубулин обнаруживается в центре тромбоцита. Актин участвует в образовании филоподий, его содержание в тромбоцитах при активации резко возрастает. Таким образом, актин и тубулин тромбоцитов являются маркерами активации тромбоцитов и указывают на готовность их к тромбообразованию.

Заключение. Выявлены два потенциальных маркера, гаптоглобин и актин тромбоцитов, которые рассматриваются нами соответственно, как молекулярный маркер эффективности тромболизиса и структурный маркер резистентности/индивидуальной чувствительности к про- и антиагрегантам. Гаптоглобин может также рассматриваться в качестве маркера двух фундаментальных биологических процессов – окислительного и иммунологического стресса, которые являются ключевыми в патогенезе цереброваскулярных и аутоиммунных заболеваний с тяжелым течением. Комплексный подход к оценке индивидуального протеома тромбоцитов предоставляет дополнительные возможности для углубленного изучения механизмов тромбоцитарно-сосудистых нарушений.

ЭФФЕКТ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА РАЗРУШЕНИЕ ВОЛН ФАРАДЕЯ

The effect of polymer additives on the breakup of the Faraday waves

Калиниченко В.А., Рожков А.Н.

Институт проблем механики РАН им. А.Ю. Ишлинского

119526 Москва, проспект Вернадского д. 101 корп. 1

Изучено влияние различных факторов на эффект подавления всплесков в поверхностных волнах Фарадея (рис. 1) при помощи добавок полимера. Предложена простейшая модель явления, на основе которой возможна формулировка критерия перехода от течения с разбрызгиванием к течению с сохранением сплошности жидкости.

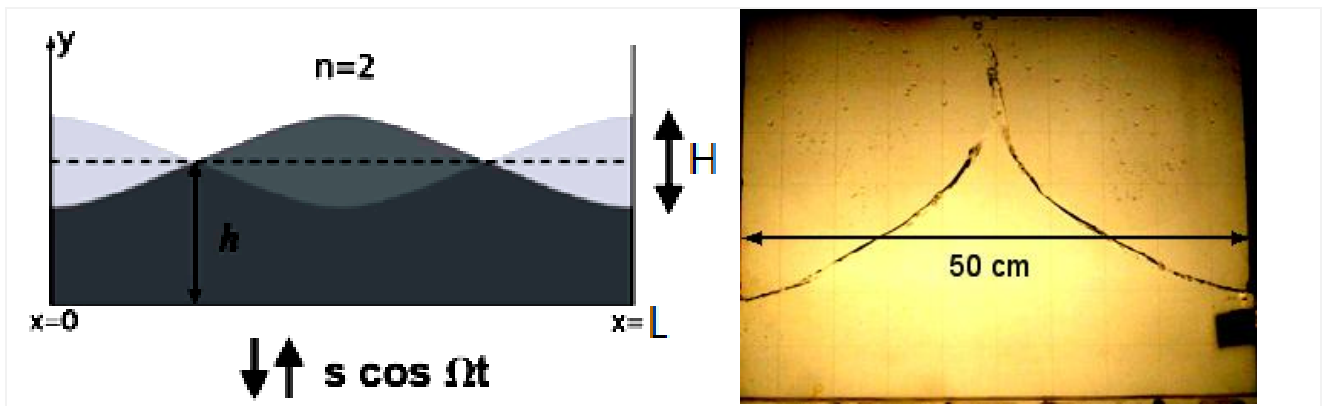


Рис. 1. Волны Фарадея в вертикально колеблющемся сосуде

В экспериментах наблюдались регулярные и разрушающие волны. Для регулярных волн Фарадея профиль периодичен во времени и симметричен относительно вертикальной плоскости, проведенной через пучность волны. Их предельная крутизна $\Gamma = H/L$ достигает величины $\Gamma = 0.255$, где H - высота волны, L - длина волны. Волны, у которых со свободной поверхности срываются отдельные капли, - разрушающиеся волны Фарадея

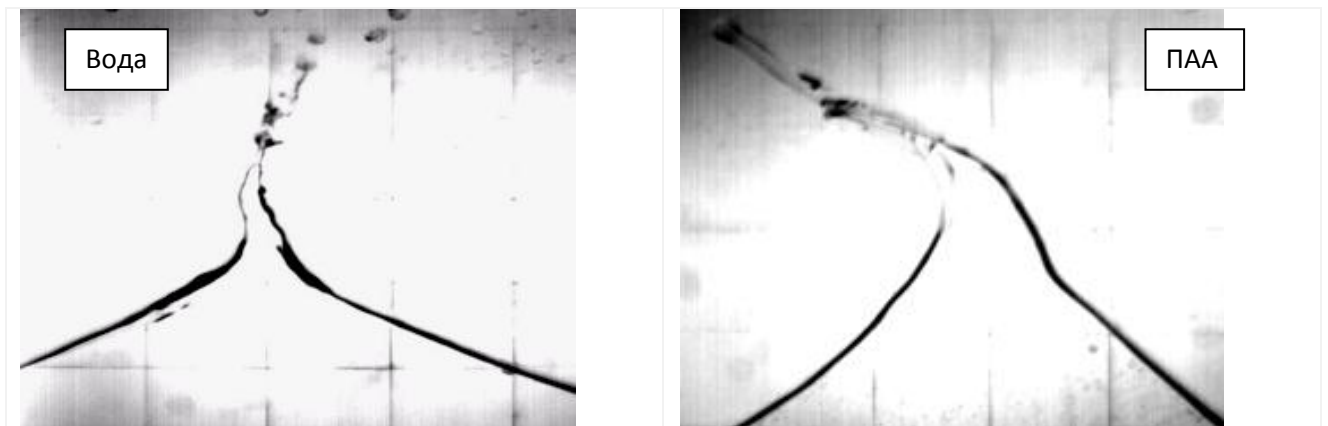


Рис. 2. Разрушающиеся волны Фарадея в воде и растворе полиакриламида (ПАА) концентрации 50 ppm (сетка 5x5 см, видеосъемка 300 к/с). Капли отрываются от гребня водной волны, но не могут оторваться от гребня полимерной волны

Эксперименты показали, что малые добавки полимера значительно увеличивают предельную крутизну регулярных волн и подавляют развитие всплесков жидкости с гребней разрушающихся волн. В случае обычных жидкостей развитие неустойчивости на растущем

гребне волны приводит к формированию высокоскоростной струи и последующему ее разрушению. В случае полимерного раствора происходит накопление обратимых деформаций и формирование высоких упругих напряжений в интенсивных потоках растяжения, которые замедляют истечение струи с гребня и подавляют отрыв капель (рис. 2).

Использование полимерных добавок увеличивает предельную крутизну регулярной волны в зависимости от концентрации полимера так, как это показано на рис. 3.

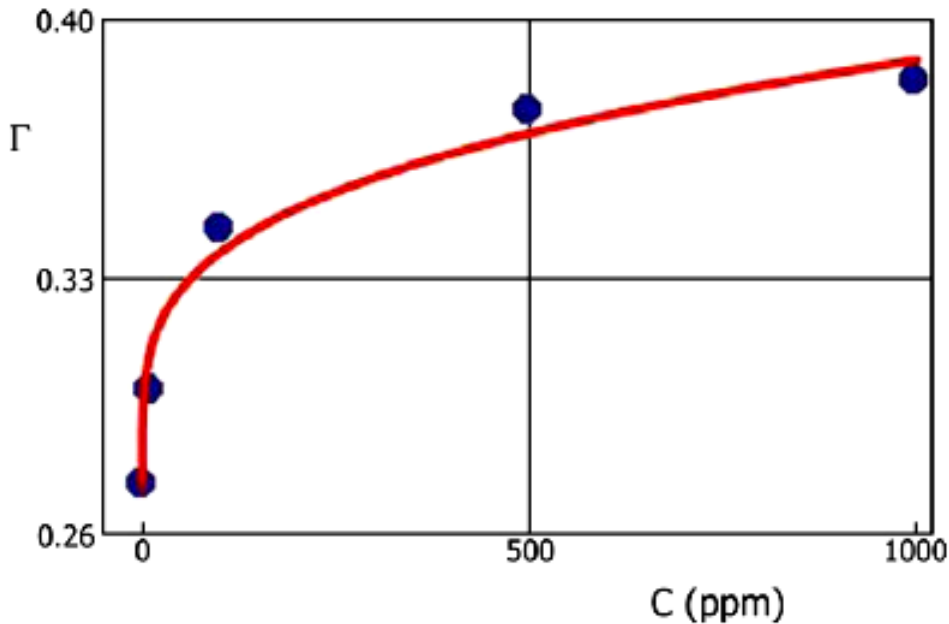


Рис. 3. Зависимость предельной крутизны регулярных волн Фарадея от концентрации полиакриламида в воде

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 12-08-00067.

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
ПОВЕРХНОСТНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ**
Polymer composites based on surface-modified silica nanoparticles

Карпухина Е.А., Ильин С.О., Макарова В.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук

Функционализация поверхности наночастиц является перспективным способом повышения сродства наполнителя к полимерной матрице. Поскольку обеспечение хорошего взаимодействия между частицами и полимером позволит повысить жесткость полимера благодаря его адсорбции на поверхности наночастиц, снизить уровень внутренних напряжений на межфазной границе и предотвратить агломерацию наночастиц.

В работе были исследованы наночастицы оксида кремния с функционализированной неполярными группами поверхностью и нанокомпозиты на их основе. В качестве полимерной матрицы были выбраны полидиметилсилоксан и полиизобутилен, как среды, комплементарные ядру и органической периферии соответственно.

Совместимость частиц с полимерами исследовали методом оптической интерферометрии по диффузии компонентов на границе раздела фаз. Фазовое поведение этих систем отвечает аморфному равновесию и описывается бинадалью с ВКТС. С увеличением размера наночастиц и молекулярной массы полимера область несовместимости компонентов расширяется.

Реологические свойства исследовали методом ротационной реометрии. Оказалось, что деформирование сдвигает положение линий фазового равновесия в направлении, зависящем от размера частиц. Улучшение совместимости наблюдается для композиций с очень малыми частицами благодаря увеличению энтропии системы вследствие распределения частиц в полимере. Для частиц с большим диаметром совместимость, наоборот, ухудшается из-за снижения энтропии за счет гибкости индивидуальных цепей полимера в результате их ориентации при сдвиге. Вязкоупругость композитов зависит от доли и размера модифицированных наночастиц, а также фазового состояния образцов, что позволяет направленно регулировать реологические характеристики таких систем.

Авторы выражают благодарность лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН им. Ениколопова за предоставление образцов модифицированных кремнеземных частиц и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект 14-03-31810_мол_а)

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ И УПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Structural model of viscosity and elasticity of polymer systems

Курсанов 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

На основе обобщённой модели течения [1,2] предлагается структурный подход к описанию вязких и упругих свойств полимерных систем в условиях стационарного сдвигового течения. В растворах и расплавах полимеров пространственная структура обусловлена зацеплениями макромолекул и их различной взаимной ориентацией. Разрушение структуры под действием сдвигового течения приводит к уменьшению вязкости системы, что описывается обобщённым уравнением течения:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (1)$$

где коэффициент $\tau_c^{1/2}$ характеризует степень агрегации системы, коэффициент $\eta_c^{1/2}$ описывает вязкость при обтекании отдельных частиц (макромолекул) окружающей вязкой средой, коэффициент χ выражает соотношение между скоростью спонтанного разрушения агрегата (или ассоциата макромолекул) и скоростью разрушения агрегата (ассоциата) в сдвиговом течении под действием растягивающих гидродинамических сил. В то же время коэффициент компактности χ связан с характером упаковки частиц в отдельном агрегате и стремится к нулю, если возникает сплошная сетка частиц.

Аналогичное уравнение можно ввести для параметра упругости, а именно для первой разности нормальных напряжений $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$, предполагая прямую аналогию между осевой упругой силой N_1 и напряжением сдвига τ :

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{st}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{st}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь n_{st} является «структурным» коэффициентом упругости, n_{∞} – «молекулярным» коэффициентом упругости. Первое слагаемое представляет собой структурную часть упругости, обусловленную ассоциатами макромолекул; вторая часть описывает собственную упругость отдельных макромолекул. Величина коэффициента χ_{st} указывает на компактность или

рыхлость упругих ассоциатов макромолекул и, в общем, должна быть близка к аналогичному коэффициенту в обобщённом уравнении течения (2).

Уравнения (1) и (2) хорошо описывают экспериментальные данные в районе высоких скоростей сдвига, где происходит разрушение ассоциатов макромолекул. В районе низких скоростей сдвига, где гидродинамические разрывающие силы слишком малы для разрыва зацеплений, вязкость остаётся постоянной величиной, и проявляется ньютоновское течение:

$\tau = \eta_N \dot{\gamma}$. Кривая упругости $N_1(\dot{\gamma})$ в области низких скоростей сдвига описывается зависимостью $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$. Подобное сходство уравнений в рамках структурной реологической модели вполне понятно: упругость системы, выраженная коэффициентом n_0 , не изменяется, поскольку не изменяется структура системы. В этом случае величина ΔN_1 является следствием систематической ошибки при измерении осевой упругой силы. Тенденция к квадратичной зависимости вида $N_1 = \Psi_1(0) \dot{\gamma}^2$ появляется только при переходе от линейных координат к двойным логарифмическим координатам, т.е. является артефактом.

Для проверки предложенных соотношений достаточно построить кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ и кривые упругости $N_1(\dot{\gamma})$ в корневых координатах $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ и $N_1^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$, а также представить реологические данные в линейных координатах в области низких скоростей сдвига. Мы рассмотрели растворы полиакриламида, полиэтиленоксида, полистирола, одну из «жидкостей Боджера». Наши предположения также подтвердились при анализе реологического поведения расплавов полиэтилена низкой плотности и полипропилена.

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

2. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243-276.

3. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. V. Возможность универсального реологического уравнения. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3 (45). С. 35-44.

ФЕНОМЕН РАСТЕКАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ НА ИНТЕРФЕЙСЕ ГАЗ -РАСТВОРИТЕЛЬ

Кондратьева М.В., Шабеко А.А., Семаков А.В.

г. Москва, ИХХС РАН

e-mail: mariya.kondrateva@mail.ru

В настоящее время достаточно хорошо изучена гидродинамика растекания жидкости по твердой поверхности, тогда как феномен растекания жидкости по жидкости остается своеобразным “белым пятном” – со времен Рейнольдса, изучавшего растекание нефтяных пятен, по этому явлению в литературе крайне мало публикаций. В данной работе изучается процесс растекания таких сложных жидкостей как растворы полимеров по растворителю. Вопрос о растекании растворов по родственной субфазе - растворителю не тривиален, т.к. невозможно заранее сказать, что будет ли при контакте капли раствора с интерфейсом: она растворится или она растечется по поверхности, подобно ПАВ? Экспериментально показано, что при нанесении капель разбавленных полимерных растворов на родственную растворителю субфазу, полимер не диффундирует в объем, а растекается по поверхности, образуя пленку. Данный эффект наблюдается только для растворов полимеров с концентрацией ниже точки кроссовера, выше кроссовера растекания не происходит - полимер растворяется, т.е. уходит в объем. Для визуализации растекания использовали метод трэйсеров – до начала опыта на поверхность растворителя напылением наносили частички алюминиевой пудры.

На примере растекания водных растворов полиэтиленоксида (ПЭО) разной концентрации с различной ММ путем измерения площади пятна и сопоставления полученных толщин с радиусом инерции полимерных клубков было показано, что на поверхности образуются монослои полимера. Монослои ПЭО достаточно устойчивы во времени – их время жизни составляет десятки минут. Со временем граница круглого пятна начинает деформироваться по контуру, демонстрируя случай одномерной релеевской неустойчивости на границе монослой – жидкая субфаза. В результате неустойчивости исходное единичное пятно начинает дробиться на более мелкие пятна. Время жизни монослоев, образующихся при растекании разбавленных растворов полимеров, ограничено характерным временем *одномерной* релеевской неустойчивости. По крайней мере, за это время диффузия не уничтожает монослой, при этом остается непонятным механизм устойчивости полимерных монослоев по отношению к тепловому движению.

Для измерения вязкоупругих свойств адсорбированных полимерных пленок был разработан прибор – поверхностный дилатационный Фурье-реометр. Принцип действия этого нового прибора основан на периодическом сжатии-растяжении адсорбированного слоя с помощью подвижного барьера и измерении его реакции – механических напряжений, действующих *непосредственно* в плоскости слоя. Показано, что кинетика растекания и

последующее формирование полимерной пленки обусловлены молекулярной массой полимера и концентрацией раствора. Время достижения равновесных (постоянных во времени) значений вязкости и упругости для всего диапазона концентраций составляет около 1000 с. Наибольшие значения упругости и вязкости полимерного слоя соответствуют наибольшим концентрациям и ММ исходных растворов.

Работа поддержана грантом РФФ №14-23-00003

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОТЕКУЧИХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Temperature Dependence of Rheological Characteristics and Heat Conduction Coefficients of Fluid Food Products

Коробко Е. В., Виланская С. В., Журавский Н. А.

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

В пищевой промышленности с каждым годом повышается перечень и количество выпускаемых новых изделий. Кроме больших прямых затрат на переработку пищевых продуктов на них затрачивается значительное количество энергии, в частности, тепловой. Следовательно, обоснованный выбор и эффективное использование энергетического оборудования, систем переработки и транспортировки реологически сложных текучих сред представляются с энергетической точки зрения важной народнохозяйственной проблемой. Надежность и повышение эффективности современного пищевого производства напрямую зависит от всесторонних исследований и инженерных разработок по реодинамике и тепломассообмену жидкотекучих пищевых продуктов. Знание реологических и теплофизических свойств пищевых продуктов и закономерностей их изменения может облегчить разработку методов контроля и автоматизации процессов их производства и транспортировки, а также отыскание правильного решения при проектировании нового оборудования и модернизации существующего, позволит организовать эффективный и объективный контроль и управление технологическим циклом производства.

В современной литературе сведения о реологических и тепловых свойствах пищевых продуктов, в частности, о коэффициенте теплопроводности и их температурной зависимости, представлены фрагментарно и лишь для некоторых определенных продуктов. В связи с этим изучение реологии и теплообмена пищевых продуктов является весьма актуальным.

Целью работы является экспериментальное исследование температурной зависимости реологических характеристик и коэффициентов теплопроводности жидкотекучих пищевых продуктов. В качестве исследуемых сред выбраны пищевые продукты белорусского производства: соус томатный «Острый» стерилизованный (массовая доля сухих растворимых веществ не менее 27%); молоко концентрированное стерилизованное (массовая доля жира 8.6 %).

Реологические характеристики образцов соуса томатного исследованы на ротационном соосно-цилиндрическом вискозиметре Rheotest 2.1 при непрерывной деформации в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma} = 3.0\text{--}437.4 \text{ c}^{-1}$ и интервале температур $t = 25\text{--}50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Реологические свойства соуса томатного могут быть описаны с достаточной степенью точности моделью

Гершеля – Балкли: $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$, где τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па; K – коэффициент консистенции, Па·сⁿ; n – индекс течения. В изученном интервале температур температурные зависимости параметров модели аппроксимированы линейными функциями: $\tau_0 = 9 - 0.06t$ Па; $K = 16.15 - 0.12t$, Па·с^{0.21}; $n = 0.21$. Значения параметров модели: $\tau_0 = 6 - 7.5$ Па; $K = 10.2 - 13.2$ Па·с^{0.21}.

Зависимости вязкости образцов молока концентрированного стерилизованного от скорости сдвига в интервале температур $t = 20 - 45^\circ\text{C}$ и диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma} = 7.5 - 82.5$ с⁻¹ исследованы на вискозиметре Brookfield LVDV-III Ultra CP. Реологические свойства молока концентрированного стерилизованного описаны степенной реологической моделью: $\tau(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^n$. Температурные зависимости параметров модели аппроксимированы степенной функцией: $K = 2.4t^{-1.4}$ Па·сⁿ, $n = 0.72t^{0.07}$. Зависимость вязкости молока концентрированного стерилизованного от температуры при разных скоростях сдвига можно также аппроксимировать степенной функцией: $\eta(t) = 1.04 t^{-1.17}$ Па·с при $\dot{\gamma} = 15$ с⁻¹; $\eta(t) = 0.95 t^{-1.15}$ Па·с при $\dot{\gamma} = 30$ с⁻¹; $\eta(t) = 0.79 t^{-1.11}$ Па·с при $\dot{\gamma} = 45$ с⁻¹. В заданном диапазоне температур диапазоны значений параметров модели: $K = 0.04 - 0.01$ Па·сⁿ, $n = 0.89 - 0.94$.

Определена теплопроводность жидкотекучих пищевых продуктов отечественного производства (соус томатный, концентрированное молоко) и ее температурная зависимость в диапазоне температур $(19 - 52)^\circ\text{C}$ стационарным методом неограниченного плоского слоя. Коэффициент теплопроводности соуса томатного в диапазоне температур $(25 - 52)^\circ\text{C}$ имеет тенденцию к снижению с ростом температуры и изменяется в пределах $0.7 - 0.4$ Вт/(м·К). Его температурная зависимость может быть аппроксимирована степенной функцией: $\lambda = 10.5t^{-0.85}$, где t – температура, $^\circ\text{C}$. Коэффициент теплопроводности молока концентрированного стерилизованного в диапазоне температур $(19 - 49)^\circ\text{C}$ увеличивается с ростом температуры и изменяется в пределах $0.49 - 0.52$ Вт/(м·К), а его температурная зависимость может быть аппроксимирована линейной функцией: $\lambda = 0.001t + 0.471$.

Полученные зависимости могут быть использованы для расчета расходно-напорных характеристик течения данных пищевых продуктов в технологических трубопроводах и элементах аппаратов для определения оптимальных режимов транспортировки.

ПРОФИЛИ СКОРОСТИ ТЕЧЕНИЯ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ В ЗАЗОРЕ ДЕТАЛЬ - ИНСТРУМЕНТ ПРИ ФИНИШНОЙ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ

Magnetorheological fluid-flow rate profiles in the gap of detail - tool at final polishing of optical material surfaces

Коробко Е.В., Мокеев А.А., Голубев В.П.

Институт тепло - и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси

15 ул. Петруся Бровки, Минск, 220072, Беларусь

Магнитоареологическая жидкость (МРЖ) в устройстве финишного полирования течет вместе с вращающимся инструментом в виде лентообразного слоя, прижатого к инструменту за счет воздействия объемных сил магнитном взаимодействии частиц дисперсной фазы МРЖ и градиентного магнитном поля, созданного постоянным магнитом. Ее свободная поверхность формируется в результате баланса объемных и поверхностных сил максвелловских натяжений в неоднородном магнитном поле.

МРЖ является неньютоновской жидкостью, сдвиговое поведение которой, обычно упрощенно описывается линейном бингамовской реологической моделью. Однако данная модель не позволяет в полной мере описать полную кривую течения применительно к реальным МРЖ. Для используемых на практике МРЖ средней и высокой концентрации дисперсной фазы линейная зависимость Шведова-Бингама справедлива лишь в узком начальном диапазоне скоростей сдвига или при больших скоростях сдвига, для которых нивелируется вклад магнитного взаимодействия частиц и отсутствует неньютоновость в их поведении.

Для описания реологического поведения высоко концентрированных МРЖ использована оптимизационная экспоненциальная зависимость напряжения сопротивления сдвиговому течению от скорости сдвига. Данная вязко-пластичная модель содержит коэффициенты, зависящие от интенсивности приложенного магнитного поля. Настоящая работа посвящена определению особенностей формирования профилей скорости МРЖ, текущей в промежутке деталь-инструмент с учетом экспоненциального реологического закона. Проведено решение уравнения движения МРЖ, которое базируется на применении приближения тонкого слоя. Это позволило провести его параболизацию подобно уравнениям пограничного слоя, для которых сохраняются слагаемые, выражающие действие сил инерции.

Расчет профилей скорости течения МРС в сужающемся зазоре деталь - инструмент с учетом инерционных сил и постоянства расхода при решении параболизированного уравнения движения Навье - Стокса показал, что при напряженностях магнитного поля, при которых энергия связи агрегатов частиц больше энергии их квазиброуновского движения, эти профили имеют два плоских участка. Один - бингамовское ядро у поверхности инструмента, второй -

ядро, относительно медленно движущееся вблизи детали. Между ними возникают прослойки градиентных потоков, создающих положительный, тормозящий перепад давления во входном участке зазора и отрицательный (ускоряющий) в области выходного участка. Максимум давления смещен к входному поперечному сечению зазора вследствие действия сил инерции (аналогично явлению глиссирования).

К ВОПРОСУ О КОЭФФИЦИЕНТЕ БОКОВОГО ДАВЛЕНИЯ КОНДИТЕРСКИХ НАЧИНОК

Корячкин В.П., Гончаровский Д.А.

ФГБОУ ВПО «Госунверситет-УПНК»

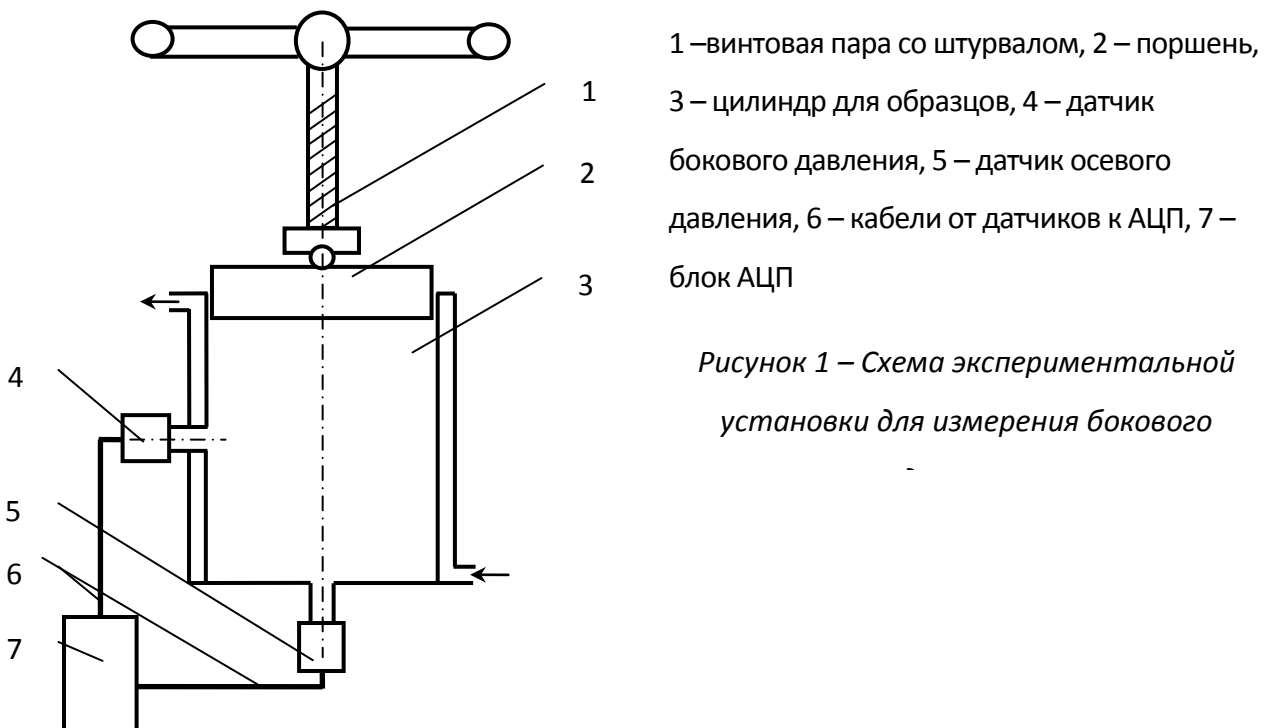
302026, г.Орел, Наугорское шоссе, 29

Коэффициент бокового давления является одним из важных реологических параметров кондитерских начинок, поскольку в процессах нагнетания начинок на технологическом оборудовании они проявляют неньютоновское поведение, например давление в объеме начинки, в отличие от закона Паскаля, неравномерно передается по осевому и боковому направлениям. Это необходимо учитывать в технологических процессах переработки начинок под давлением, например при транспортировании начинки в сквозных каналах материалопровода, где они подвергаются всестороннему сжатию. Поэтому определение коэффициента бокового давления является важной прикладной задачей.

Коэффициент бокового давления $k_{бд}$ определяют отношением к осевому давлению p_1 бокового давления p_2 :

$$k_{бд} = \frac{p_2}{p_1}$$

Исследование бокового давления проводили на установке, представленной на рисунке 1.



*Рисунок 1 – Схема экспериментальной
установки для измерения бокового*

Установка измерения бокового давления содержит винтовую пару 1 со штурвалом, стойки 2, термостатируемый цилиндр 3 с поршнем для образцов объекта исследования,

датчики измерения бокового 4 и осевого 5 давлений, основание 6, раму с регуляторами уровня 7 и шину подключения датчиков давления к компьютеру 9.

Сигналы измерения осевого p_1 и бокового p_2 давлений регистрировали с использованием виртуального прибора экспериментальной установки при помощи среды графического программирования системы LabVIEW.

Определили коэффициент бокового давления яблочной начинки, содержащей виноградный порошок в количестве 0 (контроль), 5, 10, 15 и 20%. Эксперименты проводили при температуре $21,7 \pm 0,5$ °С, устанавливая начальное осевое давление p_{oc} величиной от 200 до 700 кПа. Фиксировали осевое и боковое давления.

После чего рассчитали коэффициент бокового давления каждого исследованного образца и построили зависимость коэффициент бокового давления от содержания виноградного порошка и начального осевого давления (рис. 2).

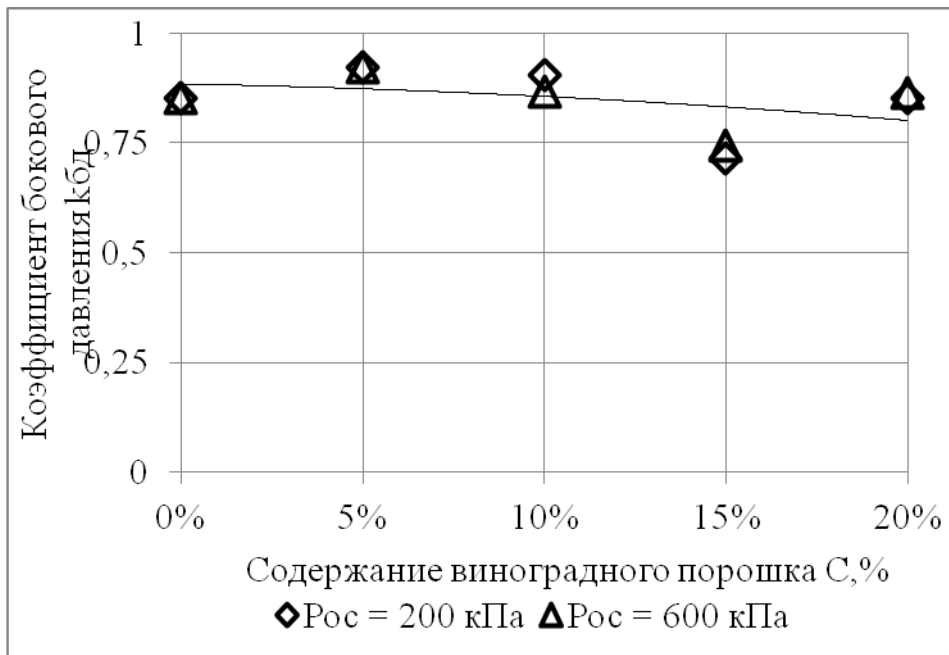


Рисунок 2 График зависимости коэффициента бокового давления $k_{бд}$ от содержания виноградного порошка $C(\%)$ при начальных значениях осевого давления равных 200 и 600 кПа.

Таким образом, на основании анализа результатов исследований и математической обработки экспериментальных данных можно сделать следующее заключение. Проведенные исследования коэффициента бокового давления начинки для кондитерских изделий показали, что яблочная начинка с виноградным порошком проявляет неньютоновское поведение передачи давления в своем объеме, отличное от закона Паскаля. Коэффициент бокового давления начинки находится в диапазоне от 0,75 до 0,93.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРОВИ БОЛЬНЫХ САХАРНЫМ ДИАБЕТОМ II ТИПА.

Rheological studies of blood of patients with diabetes type II.

Костова В.К.¹, Фокина А.С.³, Строков И.А.³, Ионова В.Г.², Фирсов Н.Н.⁴, Антонова Н.¹.

1) Институт Биомеханики, Болгария

2) ФГБУ НЦН РАМН, Москва

3) МГМУ им. И.М. Сеченова, Москва

4) РНИМУ им. Н.И.Пирогова, Москва

Введение. Сахарный диабет 2-го типа (инсулиннезависимый диабет) — метаболическое заболевание, характеризующееся хронической гипергликемией, развивающейся в результате нарушения взаимодействия инсулина с клетками тканей (ВОЗ, 1999 г.). Диабет 2 типа составляет 85—90% от всех типов сахарного диабета и наиболее часто развивается у людей старше 40 лет, и, как правило, ассоциирован с ожирением. Заболевание прогрессирует медленно. Для него характерны второстепенные симптомы, кетоацидоз развивается редко. С течением времени развиваются осложнения: микро- и макроангиопатия, нефро- и нейропатия, ретинопатия и другие [1, 2]. Известно, что в условиях гипергликемии у больных сахарным диабетом II типа может осуществляться неферментативная модификация белков глюкозой — реакция Мейяра. Это ведет к структурной и функциональной перестройке белковых молекул. Неферментативное гликозилирование белков при сахарном диабете может быть связано с развитием осложнений, а так же оказывать влияние на эффективность терапевтических методов их коррекции. Поиск способов предупреждения влияния гликозилирования на долгоживущие белки с помощью фармакологических воздействий является актуальной задачей. Одним из лабораторных тестов для диагностики сахарного диабета II типа является глюкозотолерантный тест и определение гликозилированного гемоглобина. Однако существуют определенные трудности в воспроизводимости глюкозотолерантного теста с одной стороны, а различия в уровнях гликозилированного гемоглобина, которые связаны с погрешностями (особенностями) в диете усложняет его использование с другой стороны. Кроме того, исследование посттрансляционных модификаций белкового профиля плазмы крови в клинической лабораторной диагностике практически не проводится.

Таким образом, весьма актуален поиск более чувствительных и специфических маркеров риска развития осложнений таких как полиневропатия, ангиопатия, энцефалопатия на ранней стадии диабета в совокупности с изучением реологических свойств крови и эритроцитов.

Материал и методы исследования.

В исследование были включены 12 пациентов в возрасте от 38-74 лет с сахарным диабетом II типа, находящихся на различных видах терапии. Пациенты проходили лечение в отделении эндокринологии МГМУ им. И.М. Сеченова.

Для исследования агрегации эритроцитов взятие крови проводилось натошак из кубитальной вены в вакуумные пробирки обработанные цитратом натрия по 5 мл. крови. Для протеомных исследований использовали плазму крови

Кровь - это неньютоновская жидкость, т.е. ее вязкость зависит от скорости сдвига. Поэтому в работе для измерения кессоновской вязкости крови доноров был использован ротационный вискозиметр Брукфилда [L. Dintenfass, 1992]. Показатели вязкости крови выводились автоматически на электронной панели прибора LoRRCa Нидерланды.

Измерения агрегации эритроцитов производились на лазерном агрегометре в диапазоне скоростей деформации (скоростей сдвига) от 2,5 с⁻¹ до 130 с⁻¹ при температуре 25°C. Агрегометрию полученных проб осуществляли через один час после забора крови. Нативный гематокрит (Hct нат.) определяли центрифугированием крови в гематокритных капиллярах при скорости 12000 g и выражали в условных единицах. Затем нативный гематокрит стандартизировали до 0,40 (Hct кор.) и проводили измерения. Кинетику агрегации и дезагрегации эритроцитов в крови контрольных доноров и пациентов сахарным диабетом II типа, находящихся на различных видах терапии (инсулин, таблетированные сахароснижающие препараты) исследовали в соосно-цилиндрическом эритроагрегометре [Фирсов Н.Н.]. Образец крови объемом 2,4 мл помещали в реологический зазор толщиной 1 мм.

Измеряли следующие показатели:

К- кессоновская вязкость;

T₁- время образования двумерных агрегатов;

β- гидродинамическая прочность агрегатов;

I_a- прочность самых крупных агрегатов;

ID_{max} - индекс предела деформации эритроцитов;

τ₀ - текучесть мембраны (граница течения);

S₁ – площадь гистерезиса

Результаты исследования агрегации эритроцитов выявили следующие изменения: время формирования линейных агрегатов уменьшено (у мужчин 5,83 с и женщин 5,69 с) по сравнению с контролем. Это свидетельствуют о повышенной агрегации, в данном случае это свидетельствует о том, что концентрация таких макромолекул как фибриноген и т.д., могут существенно влиять на процесс агрегации. Известно, что агрегация эритроцитов зависит от электрических свойств мембраны и белкового состава плазмы крови. В норме эритроциты

несут отрицательный заряд, который обусловлен наличием сиаловых кислот. Увеличена и скорость разрушения агрегатов при $t = -40,15$ и $-36,09$ в г (стандарт $28,5$) с^{-1} соответственно.

Индексы агрегации получены с использованием селектограмм в результате интенсивности отраженного света ($\lambda = 0,63$ нм, мощность лазера = 3 мВт) образца крови в диапазоне скоростей деформации (скорости сдвига) $2,5 \text{ с}^{-1}$ до 130 с^{-1} (рис. 3 кривая слева) после резко остановки мотора (при скорости сдвига = 200 с^{-1}) и снижение интенсивности записан в обратного рассеяния (I_a), чтобы времени $T = 2$ мин. Рассчитано время спонтанной агрегации $T = t / \ln(I_a)$, (два процесса спонтанной агрегации эритроцитов- T_1 -время для формирования линейных агрегатов и T_2 -время для формирования 3D агрегатов). Устройство анализирует гидродинамическую силу агрегатов эритроцитов (т.е. скорость разрушения компонентов) через обнаружение изменения интенсивности рассеяния назад излучения для изменения скорости деформации (скорости сдвига) 2 с^{-1} до 130 с^{-1} . Этот показатель определяется как $\beta = \text{скорости сдвига} / \ln(I_d)$. Силу, разрушения более крупных агрегатов оценивали по параметру $I^{2,5}$, который описывает процент агрегатов, которые разрушаются при скорости сдвига $2,5 \text{ с}^{-1}$. Была определен скорость образования линейных агрегатов тыс. t (постоянная Smoluhovski). Полная амплитуда агрегации I_0 е пропорциональна конечному размеру агрегатов.

Агрегированное состояние крови записывается как скоростью деформации $2,5 \text{ с}^{-1}$ до 130 с^{-1} , и наоборот (130 с^{-1} до $2,5 \text{ с}^{-1}$) обеспечивает гистерезис в крови (тиксотропия). Основным показателем является подвеска стабильность-хау подвеска стабильна. На стандартных кривых, полученны одинаковые значения при патологии. Область гистерезиса (S_1) - является мерой нестабильности суспензии.

Эти результаты подтверждают наличие реологических расстройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта «Наука и Бизнес» проект BG 051P0001/3.3-05-0001 Болгария.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТЕОМНОГО ПРОФИЛЯ ПЛАЗМЫ КРОВИ ПРИ САХАРНОМ ДИАБЕТЕ II ТИПА.

Study proteomic profile of blood plasma in diabetes mellitus type II.

Костова В.К.¹, Ткач Е.Н.², Ланцова В.Б.², Фокина А.С.³, Строков И.А.³, Ионова В.Г.², Антонова Н.¹.

1) Институт Биомеханики, Болгария

2) ФГБУ НЦН РАМН, Москва

3) МГМУ им. И.М. Сеченова, Москва

4) РНИМУ им. Н.И. Пирогова, Москва

Введение. Известно, что в условиях гипергликемии у больных сахарным диабетом II типа может осуществляться неферментативная модификация белков глюкозой – реакция Мейяра. Это ведет к структурной и функциональной перестройке белковых молекул. Конечные продукты реакции Мейяра, так называемые продукты Амадори, труднорастворимы, устойчивы к протеолитическому расщеплению, химически активны и способны образовывать внутримолекулярные связи (Кудинов Ю.Г, 1994). Д-глюкоза запускают цепь биохимических событий, в результате которых появляются метаболиты, способные создавать ковалентные связи внутри белковых молекул и связывать различные белки между собой, например коллаген. Гипергликемия способствует также образованию активных форм кислорода (Facchini F.S., et al., 2000). Снижение концентрации глюкозы приводит к снижению как гликозилирования белков, так и продуктов перекисного окисления липидов. Поиск способов предупреждения влияния гликозилирования на долгоживущие белки с помощью фармакологических воздействий является актуальной задачей. Гликозилированный гемоглобин сосредоточен в эритроцитах. Вероятно, что и другие белки эритроцитов как внутриклеточные, так и мембранные также могут подвергаться неферментативному гликозилированию. Такие посттрансляционные модификации белков эритроцитов вероятно могут оказывать влияние на агрегационные характеристики, способность к деформации и т.п. При усилении агрегации кровь превращается из взвеси эритроцитов с высокой текучестью в сетчатую суспензию, полностью лишенную этой способности. При активном слипании эритроцитов агрегаты закупоривают просветы сосудов, вызывая нарушение в них кровотока (Н.Н.Фирсов, П.Х.Джанашия, 2004). Такая картина наблюдается не только системно, но и местно, в микрососудах отдельных органов, в которых вследствие этого нарушаются реологические свойства текущей крови до такой степени, что кровоток в капиллярах, мелких артериях и венах замедляется или останавливается полностью — возникает стаз. Снижение деформационной способности и изменение морфологии эритроцитов влечёт за собой недостаточную оксигенацию тканей и в совокупности с ростом агрегационной способности провоцирует развитие локальной ишемии, что особо опасно для таких органов как мозг,

сердце, почки (Фирсов Н.Н., 2004; Ионова В.Г. и соавт. 2010). Поскольку агрегация эритроцитов зависит как от электрических свойств мембран, так и от состава белков плазмы крови, - протеомные исследования плазмы крови являются актуальной задачей данной работы.

Материал и методы исследования.

На первом этапе работы пилотные исследования протеома плазмы крови были проведены методом 1D-электрофореза по Леммли. Подобный подход позволяет относительно экономичным способом выявить отличия между разными пациентами и контрольными донорами без сахарного диабета.

Изучение белкового спектра плазмы крови 12 пациентов с сахарным диабетом II типа и 3 контрольных доноров проводили методом 1D-электрофореза в 8% и 14% ПААГ по Леммли. Электрофорез белков проводили в течение 60 минут при силе тока 200mA и напряжении 200V 80Wt используя электрофоретическую ячейку Mini-Protean Tetra System фирмы Bio-Rad с источником питания “Эльф-8”, ДНК-Технология, Россия. Плазму центрифугировали 15 минут, $18000 \times g$ при 4°C на Centrifuge 5810R фирмы Eppendorf Германия. Надосадочную жидкость разбавляли 1:2.5 (0.25 мл плазмы + 0.375 мл буфера) буфером: 10 mM Tris-HCl, pH 7.4, 0.15 M NaCl. Далее частицы и агрегаты отделяли центрифугированием (15 минут, $18000 \times g$ при 4°C). К 20 мкл надосадочной жидкости добавляли 20 мкл TES (50 mM Tris-HCl, pH 6.8, 1 mM EDTA, 2% SDS) и 40 мкл краски для образцов (100 mM Tris-HCl, pH 6.8, 20% glycerol, 8% SDS, 0.002% BrPh). Прогревали 5 минут при 95°C Термостат “Тном”, ДНК-Технология, Россия. Прогревали 20 минут при 37°C Thermo-Shaker TS 100C, BioSan, Евросоюз. На рисунке 1 – 2 представлены представлены отсканированные ПААГ 14%, на рисунке 3 – 4 представлены ПААГ 8 %. Зеленым цветом обозначены номера проб, красным цветом – номера дорожек. Маркерные белки с м.м. от 116 до 18,4 кДа наносили как на 14, так и 8 % ПААГ. При анализе гелей были выявлены следующие особенности: у двух пациенток визуализируются 2 дополнительных белковых полосы располагающиеся на уровне маркера с MW 116 кДа у пациента (6) которые видны как на 14% , так и на 8 % ПААГ. У пациентки (13) визуализируется окрашенная белковая полоса на уровне маркера с MW 66 кДа, которые предстоит идентифицировать. Обращает на себя внимание тот факт, что окрашенная белковая полоса в геле «размыта», вероятно, это может быть обусловлено посттрансляционной модификацией, например гликозилированием. У этих больных уровень гликозилированного гемоглобина был выше 7%. Кроме того, агрегация эритроцитов также была повышена. По данным клинического осмотра, стойкого повышения артериального давления один пациент страдает артериальной гипертонией, и еще один пациент имеет осложнения в виде ретино- и нефропатии.

На основании клинических данных, результатов лабораторных исследований, анализа агрегации эритроцитов и 1D-электрофореза пациенты были разделены на следующие группы:

Первая группа состояла из N=3 контрольных доноров. Вторую группу N=7 составили пациенты имеющие осложнения в виде ангио-ретино- и невропатии. Параметры глюкозы в крови натощак составили $8,14 \pm$ ммоль/л, уровень гликозилированного гемоглобина – 8,38%. Во вторую группу N=5 были включены пациенты не имеющие осложнений. Параметры глюкозы в крови натощак составили $7,3 \pm$ ммоль/л, уровень гликозилированного гемоглобина – 7,42%. Кроме разделения пациентов на группы по клиническим данным пациентов разделили на группы по уровню гликозилированного гемоглобина: первая группа (уровень HbA1c до 6,8 %; глюкоза натощак – 6,8 ммоль/л) состояла из N=3 пациентов, вторая группа (уровень HbA1c 8,38%, глюкоза натощак – 8,09 ммоль/л) – N= 9 пациентов. Предполагается, что такое разделение больных вероятно позволит изучить отличия в протеиновом спектре между группами и выявить прогностически важные протеины. В дальнейшем предполагается провести сравнительное исследование плазмы крови методом двумерного электрофореза с дифференциальным окрашиванием флуоресцентными красителями.

Заключение. В результате проведенного исследования установлено, что у пациентов с сахарным диабетом 2 типа выявляются реологические расстройства. У 2 пациентов с уровнем гликозилированного гемоглобина более 7% , наличием артериальной гипертензии III степени, ретинопатии и нефропатии визуализируются две белковых полосы с м.м. 116 и 66 кДа которые отсутствуют у контрольных доноров без сахарного диабета и других пациентов, находящихся в стадии компенсации. Идентификация белков будет осуществляться методом масс-спектрометрии, Проведение дальнейших исследований методом двумерного электрофореза с последующей идентификацией белков позволит более точно установить значение этих белков и их возможных посттрансляционных модификаций в патогенезе сахарного диабета 2 типа а также оценить их прогностическую значимость в отношении риска развития осложнений. Подробное описание методов исследования агрегации эритроцитов, 1D-электрофореза по Леммли, 2D-электрофореза представлено в приложениях 1, 2 и 3 соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта «Наука и Бизнес» проект BG 051P0001/3.3-05-0001 Болгария.

АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ

Котомин С.В. , Соллогуб К.***

ИНХС РАН Москва, Россия, CNAM-PIMM ParisTech, Париж, Франция

Многослойные полимерные пленки из термопластов представляют практический интерес благодаря уникальной возможности создания оптимальных оптических и барьерных свойств. Многослойные пленки, содержащие несколько тысяч чередующихся слоев толщиной порядка десятка нанометров, получают экструзионным способом с использованием технологии мультипликации исходных трехслойных пленок. Для достижения высоких физико-механических свойств таких пленок необходимо обеспечить достаточную адгезию слоев из несовместимых полимеров между собой. Перспективным способом повышения прочности связи между слоями является разработка сополимеров, а также создание переплетения между слоями (нарушение параллельности расположения). Наиболее широко применяемым способом оценки адгезии является расслоение пленки (метод pull-out). При низкой адгезии между слоями и в случае хрупких полимеров (например ПММА и ПС) испытание этим методом осложняется, поэтому нами предложено оценивать прочность между слоями испытанием пленок на кручение, что возможно на вискозиметре ANTON PAAR RHISICA, снабженным торсионным зажимом. При кручении образца возникают касательные напряжения, приводящие к сдвиговому межслоевому разрушению многослойных пленок. Данным методом исследовались как трехслойные, так и многослойные пленки ПММА-ПС. Нами предложено также дополнительно исследовать поверхность расслоения методом фрикционной микроскопии с помощью АСМ. В случае трехслойных пленок ПММА-ПС обнаружить следы одного полимера на поверхности другого не удалось, что свидетельствует о низкой адгезии полимеров между собой. Для многослойных пленок прочность межслойной связи возрастает за счет частичного переплетения слоев между собой.

РЕОМЕТРИЯ ТЕСТА ПОВЫШЕННОЙ ПИТАТЕЛЬНОЙ ЦЕННОСТИ

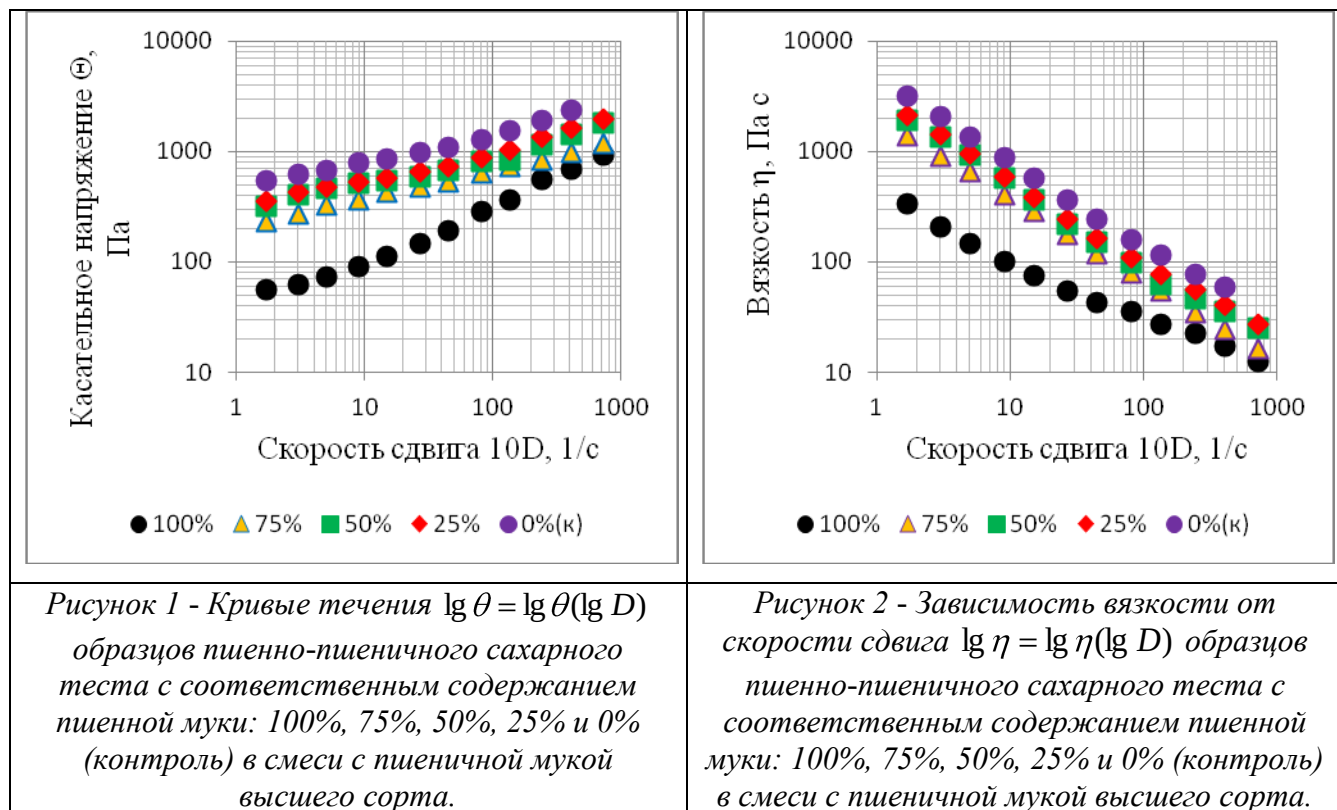
Корячкин В.П.

ФГБОУ ВПО «Госунверситет-УПНК»

302026, г.Орел, Наугорское шоссе, 29

Исследовали реологические характеристики новых видов хлебопекарного, бисквитного, крекерного, сахарного теста, а также теста для кексов и пряников, образцы которого содержали пшеничную, овсяную, рисовую и кукурузную муку в определенном сочетании с пшеничной мукой высшего сорта.

На рисунках 1 и 2, в качестве примера, изображены экспериментальные кривые течения $\lg \theta = \lg \theta(\lg D)$ и зависимости вязкости от скорости сдвига $\lg \eta = \lg \eta(\lg D)$ образцов пшенно-пшеничного сахарного теста с соответственным содержанием пшеничной муки в смеси с пшеничной мукой высшего сорта: 100%, – 75%, 50%, 25% и 0% (контроль).

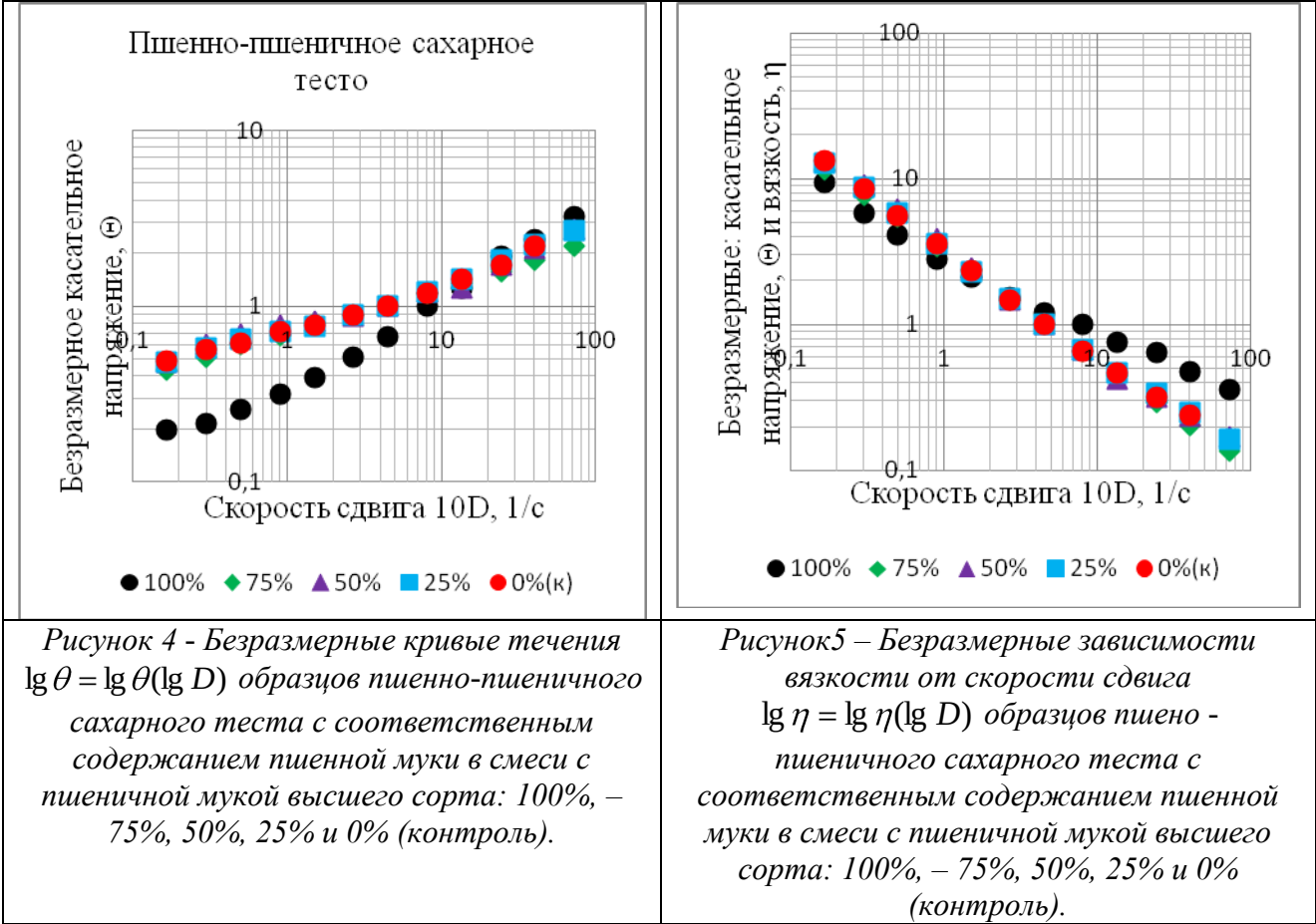


Для описания кривых течения новых видов теста повышенной питательной ценности предложены трехпараметрические реологические уравнения состояния:

$$\theta = \mp \frac{\theta_0^2}{\theta} + kD^n, \quad \theta = \pm \frac{\theta_0^2}{\theta} + kD^n \quad (1)$$

На рисунках. 4 и 5 изображены безразмерные инвариантные кривые течения $\lg \theta = \lg \theta(\lg D)$ и безразмерные зависимости вязкости от скорости сдвига $\lg \eta = \lg \eta(\lg D)$ исследованных образцов пшенно-пшеничного сахарного теста, относительно содержания

пшениной муки в смеси с пшеничной мукой высшего сорта: 100%, – 75%, 50%, 25% и 0% (контроль).



Безразмерные кривые течения и зависимости вязкости от скорости сдвига получены делением значений касательного напряжения и вязкости на соответствующие их значения в точке перегиба графиков.

Таким образом, образцы теста с клейковинным каркасом образуют общую кривую течения и общую зависимость вязкости от скорости сдвига образцов пшенно-пшеничного сахарного теста, отличные от соответствующих кривых течения образцов теста, полностью состоящих из пшениной муки, которая имеет свой характер кривизны из-за отсутствия в образце пшеничного теста клейковинного каркаса.

СКАНИРУЮЩАЯ ТЕНЗИОМЕТРИЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Scanning tensiometry and surface activity of microbial oxidation products

Кожевников И. С., Богословский А. В., Филатов Д. А.

ИХН СО РАН, г. Томск, пр. Академический, 4.

При микробиологическом окислении углеводов возрастает средний молекулярный вес и появляются кислородсодержащие соединения. Их поверхностная активность в настоящее время еще недостаточно изучена. В какой-то мере это связано с недостатками измерительной техники. Доступные тензиометры, основанные на отрыве пробного тела от поверхности раздела фаз, как правило, не предусматривают возможности проведения сканирующих измерений с изменением направления движения. То есть дают меньший потенциально возможный объем информации.

Мы предлагаем сканирующий тензиометр, созданный на базе соединенных с компьютером аналитических весов и вертикального сканера вискозиметра «Виброскан», разработанного в ИХН СО РАН. Схема устройства представлена на рис.1.

Пробное тело в виде горизонтально натянутой проволоки в процессе измерения перемещается по маршруту воздух – углеводородная фаза – вода и обратно. Соответствующие графики изменения веса приведены на рис.2.

Смесь индустриальных масел взбалтывали с водной суспензией культуры микробов и отстаивали в течение 2 недель. При этом наблюдалось разделение фаз. Верхнюю (масляную) фазу отделяли и разбавляли деканом для уменьшения вязкости. Такой же процедуре подвергали исходный образец и оба объекта подвергали сканирующей тензиометрии.

На графиках рис.2 можно выделить характерные участки – пробное тело находится в воздухе (1–2 и 14–15); происходит смачивание пробного тела и вытягивание мениска в углеводород (2–4); движение в углеводороде (4–5 и 11–12); вытягивание мениска из углеводорода в воду (5–6) и его обрыв (6–7); движение в воде (7–8 и 8–9); смена направления движения (точка 8); вытягивание мениска из воды в углеводород и его обрыв (9–11); и вытягивание мениска из углеводорода в воздух (12–13). По амплитуде участка 5–6 можно оценить значение межфазного натяжения σ . Микробиологическое окисление привело к уменьшению амплитуды этого фрагмента. Для исходного масла изменение веса (5–6) было 0,23г. Для обработанного – 0,12г. Соответствующие значения σ , полученные с помощью калибровки устройства по индивидуальному углеводороду, составляют 28,99 мН/м и 15,13 мН/м. Наблюдаемое изменение межфазного натяжения связано с поверхностной активностью продуктов окисления.

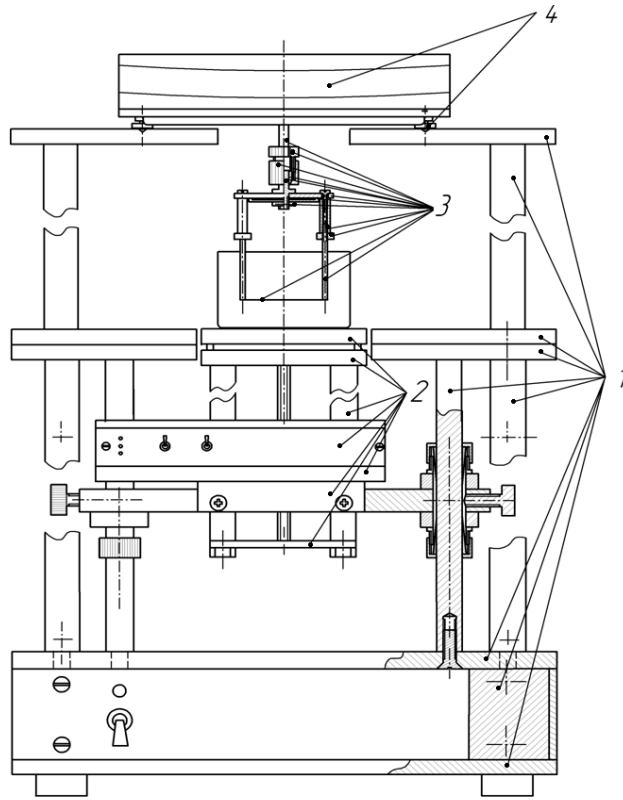


Рис.1. Сканирующий тензиометр.

1 -штатив, 2 -вертикальный сканер, 3 -зонд с пробным телом, 4 -аналитические весы.

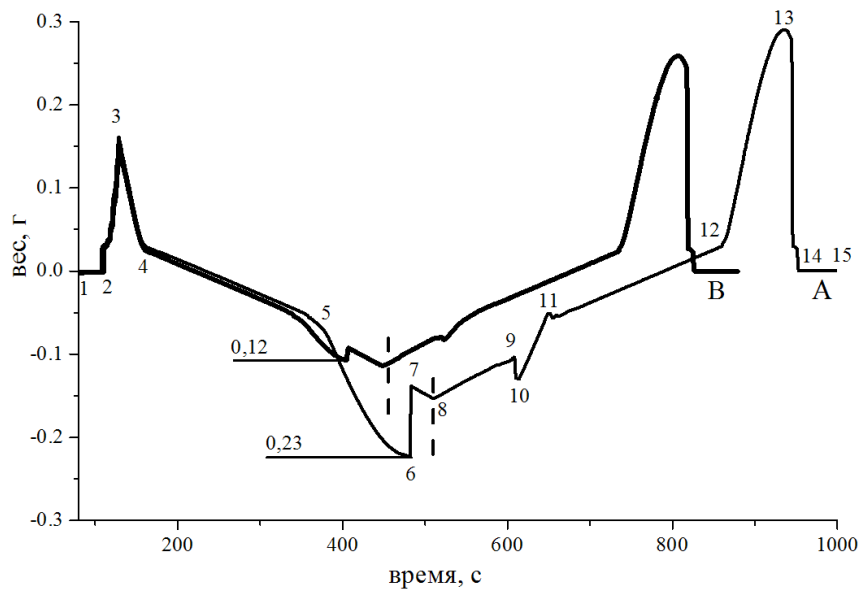


Рис.2. Изменение веса пробного тела при измерении поверхностного натяжения исходного (1) и биодegradированного (2) масел.

МОДЕЛИРОВАНИЕ 3D ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО РАСПЛАВА В СХОДЯЩЕМСЯ КАНАЛЕ С ПРЯМОУГОЛЬНЫМ СЕЧЕНИЕМ

3d modeling flow of polymer melt into converging channel with a rectangular cross section

Кошелев К.Б.¹, Пышнограй И.Г.², Толстых М.Ю.³

¹Институт водных и экологических проблем СОРАН

²Алтайская государственная педагогическая академия

³Алтайский государственный технический университет

Математическое моделирование двух и трехмерных течений нелинейных вязкоупругих сред является одной из важнейших задач в реологии растворов и расплавов полимеров. Это обусловлено тем, что промышленная переработка полимеров производится в вязкотекучем состоянии и тем, что большинство процессов переработки (например, экструзия, литье, выдувание и др.) осуществляются в областях со сложной геометрией. Само математическое моделирование при этом включает в себя два взаимосвязанных этапа. Во – первых, выбор и обоснование реологической модели и, во-вторых, алгоритмическая реализация полученных уравнений и численный эксперимент. Что касается первого этапа, то в настоящее время нет недостатка в реологических моделях различной сложности. Все современные модели описывают основные наблюдаемые в вискозиметрических экспериментах эффекты: градиентную зависимость сдвиговой и элонгационной вязкости, первую и вторую разности нормальных напряжений, немонотонное установление сдвиговых и растягивающих напряжений. Все вискозиметрические течения имеют достаточно простую структуру, так как тензор градиентов скорости известен, и все перечисленные модели демонстрируют похожую точность при описании этих течений. Поэтому вопрос об адекватности реологических моделей решается при расчетах двух и трехмерных течений в областях со сложной геометрией. На этом этапе математическая проблема сводится к решению систем дифференциальных или интегрально-дифференциальных уравнений в частных производных, что является достаточно сложной проблемой. Применение различных методов дискретизации приводит к нелинейным системам алгебраических уравнений большой размерности, и их решение требует или привлечения дополнительных предположений, что не всегда обосновано, или применения современных компьютерных технологий, например, параллельных вычислений, что не всегда приводит к приемлемым результатам.

В данной работе для решения задачи математического моделирования трехмерных течений нелинейной вязкоупругой жидкости в плоскопараллельном канале с внезапным сужением использована модифицированная реологическая модель Виноградова-Покровского. Для получения дискретных аналогов будет использован метод контрольного объема с разделением по физическим процессам, а численная реализация будет проведена с

использованием графических процессоров на основе технологии параллельных вычислений CUDA.

В работе были рассчитаны поля скоростей и напряжений для двух образцов расплавов полиэтилена LDPE и LLDPE. Течение исследовалось в области, состоящей из резервуара 14×14 и щелевого канала 14×1 . Параметры реологической модели подбирались из условия наилучшего совпадения экспериментальных и теоретических зависимостей для стационарной сдвиговой вязкости расплава. В расчетах отмечается наличие циркуляционного течения в области входа в щелевой канал. При этом размеры вихря существенно зависят от реологических характеристик расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-01-00033).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОРМОВОЧНЫХ МАСС НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ СМЕШАННОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА ДЛЯ ЭКСТРУЗИОННОГО ФОРМОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ, НОСИТЕЛЕЙ И СОРБЕНТОВ

Research of properties a forming mass on a basis hydroxide aluminium of the mixed phase structure for extrusion blow molding of catalysts, supports and sorbents

Кругляков В.Ю., Исупова Л.А., Глазырин А.В., Данилевич В.В., Харина И.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск
krugl@catalysis.ru*

Оксид алюминия широко используется в качестве катализаторов (процессы Клауса и Сульфрен) [1], носителей катализаторов (процессы риформинга, гидроочистки, дегидрирования, паровой конверсии и др.) [2] и сорбентов (процессы осушки природного газа, технологических потоков и очистки газов) [3]. Разнообразные условия применения обуславливают и различные требования к форме, текстуре, прочности и функциональным свойствам гранул. Из всех методов формования наиболее оптимальным является метод экструзионной формовки, так как он технологически прост и позволяет получать гранулы различного размера и формы при минимальном количестве технологического брака. Кроме того, метод экструзионного формования позволяет формовать пасты, состоящие из нескольких компонентов (композитные пасты), что позволяет широко варьировать свойства получаемого продукта. Способ экструзионного формования имеет, как правило, две стадии: стадию приготовления формуемой массы и стадию экструзии (например, в одно- или двухшнековом экструдере). Далее экструдаты сушат и прокаливают.

В литературных источниках практически отсутствуют данные о реологических и структурно-механических свойствах пластичных масс на основе гидроксидов алюминия смешанного фазового состава, получаемых по технологии термоактивации, без стадий переосаждения. В данной работе приведены результаты исследования свойств формовочных масс на основе гидроксидов алюминия смешанного фазового состава, получаемых гидратацией продуктов термоактивации гидраргиллита - флаш-продукта (ФП) и продукта центробежно-термической активации (ЦТА) - в растворах различных электролитов (NaOH, H₂O, HNO₃). Формовочные массы (пасты) готовили пептизацией продуктов гидратации раствором азотной кислоты без добавления ПАВ. Структурно-механические свойства паст определяли с использованием пенетрометрического метода, основанного на проникновении рабочего органа (конуса) в исследуемую систему и прибора с плоскопараллельным зазором, принцип действия которого заключается в измерении развития тангенциального смещения во времени.

Показано, что формуемые экструзией пасты относятся к 1 и 2 структурно - механическому типу с преимущественным развитием медленных эластических деформаций. Определены интервалы значений эластичности ($\lambda = 0,6 \div 0,61$), пластичности ($P_c = (2 \div 5,6) \cdot 10^{-6} \text{ с}$)

и периода релаксации ($\Theta=1700\div3350$ с). Значения пластической прочности и оптимальной влажности паст зависят от условий приготовления гидроксидов и изменяются в интервалах: $\varphi = 25,98 \div 30,83$ масс. % и $P_m = 11,71 \div 71,44 \cdot 10^4$ Па. Полученные результаты согласуются с литературными данными, полученными для керамических масс. По сравнению с пастами на основе псевдобемита исследуемые нами массы характеризуются меньшей оптимальной влажностью и преобладанием эластических деформаций, что делает их привлекательными для формирования гранул сложной формы (например, блоков сотовой структуры).

Показано, что условия термоактивации и гидратации продуктов термоактивации оказывают влияние на реологические характеристики паст.

Так пасты на основе ЦТА ГГ формуются при меньшей (на 3-4%) оптимальной влажности, чем на основе ФП и характеризуются более высокой пластической прочностью ($\sim$ в 2 раза). Уменьшение рН электролита на стадии гидратации продуктов термоактивации приводит к увеличению пластической прочности паст (с $11,71 \cdot 10^4$ Па для пасты из ФП, гидратированного при $pH = 10 \div 10,5$ до $71,94 \cdot 10^4$ Па для пасты из продукта ЦТА, гидратированного при $pH = 5 \div 5,5$).

Наблюдается корреляция между пластической прочностью паст, содержанием в пасте псевдобемита и механической прочностью полученных гранул.

1.Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. - 272 с.

2.Технология катализаторов; под ред. И.П. Мухлёнова.-Л.: Химия, 1989.- 272 с.

3.Пуассон Режи. Оксид алюминия / Режи Пуассон, Жан-Пьер Брюнель, Патрик Нортъе // Носители и нанесенные катализаторы : теория и практика / Элвин Б.Стайлз; перевод с английского Л.А. Абрамовой; под редакцией А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – Гл. 2. – С. 24-58

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ

The chromatographic column for molecular-mass analysis of polymers

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

ИНХС РАН, Москва

Как известно, ключевым элементом любой хроматографической системы является хроматографическая колонка, ответственная за разделение анализируемого образца.

На основе неполярного мономера – дивинилбензола (ДВБ) были приготовлены и изучены монолитные капиллярные колонки [1,2], пористая структура которых позволяет проводить анализ полимерных образцов (в частности полистирольных стандартов) неадсорбционным хроматографическим методом: эксклюзионная и гидродинамическая хроматография. Была сделана попытка оптимизировать структуру монолитного сорбента, сделав ее пригодной для молекулярно-массового анализа полимеров, изменяя один из параметров синтеза – состав порогена. Так, используемый ранее в качестве хорошего растворителя толуол, был заменен мезитилом с целью увеличения размера непроходных пор и, соответственно, улучшения разделения, наряду с высокомолекулярными и низкомолекулярными сорбатами. Однако, поставленная цель не была достигнута. Не дало желаемых результатов и небольшое увеличение содержания мономера в полимеризационной смеси с 35% до 38%. Как показали исследования чаще всего необходимо использование двух колонок с использованием двух различных линейных скоростей. Для разделения сорбатов (рис.1) с большей молекулярной массой была использована монолитная капиллярная колонка (длиной 100 см, с внутренним диаметром 100 мкм) на основе полидивинилбензола, приготовленная при следующих условиях полимеризации: содержание мономера – дивинилбензола - 38%; температура полимеризации 78° С; продолжительность полимеризации – 60 мин; состав порогена (двухкомпонентная смесь) – толуол (хороший растворитель) и алканол C₉ (плохой растворитель); инициатор радикальной полимеризации – 2,2'-азодиизобутиронитрил. Приготовленная колонка имела наибольший рабочий объем ($\Delta V_{\text{раб}}$ - 58%), достаточно хорошее значение доли проходных пор в свободном пространстве монолита (θ – 0,81) и полной пористости (ϵ_T – 0,72), а также приемлимое сопротивление потоку подвижной фазы - метиленхлорид (ограничение по давлению 350 атм, максимально).

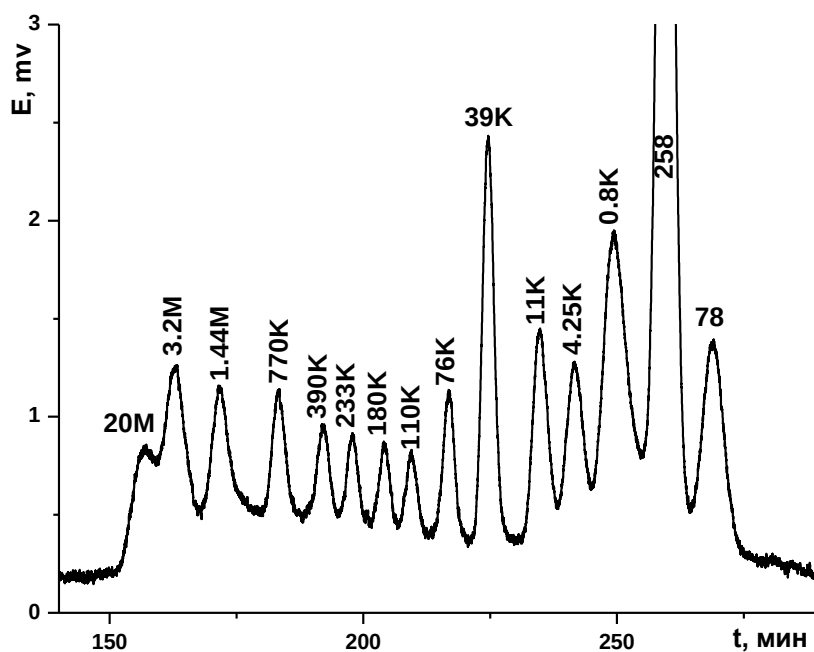


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси полистирольных стандартов. Условия анализа: элюент – метиленхлорид, давление 114 атм, объемный расход элюента 0,25 мл/мин, деление потока 1:60, цифры над пиками указывают молекулярную массу полистирольного стандарта.

Для разделения сорбатов с меньшей молекулярной массой была использована колонка, полученная при 35% -ном содержании мономера – дивинилбензола и при меньшей температуре полимеризации – 75°C (рис. 2), рабочий объем колонки ($\Delta V_{\text{раб}} - 49\%$), хорошее значение доли проходных пор в свободном пространстве монолита ($\theta - 0,90$) и полной пористости ($\varepsilon_{\text{T}} - 0,75$). При этом проницаемость ($B_0 \times 10^{-10} \text{ см}^2$) колонки более, чем в два раза выше, нежели у первой колонки.

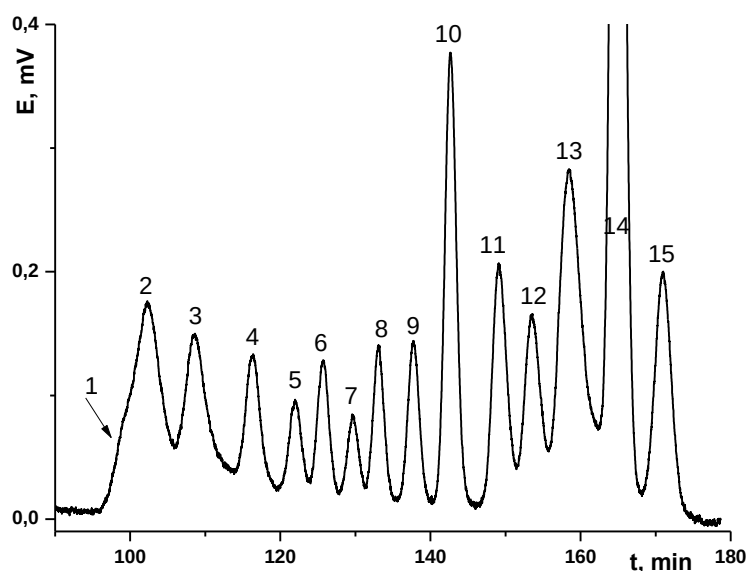


Рис. 2. Хроматограмма разделения той же смеси полистирольных стандартов на монолитной колонке при следующих условиях анализа: элюент – метиленхлорид, давление на входе в колонку 162 атм, объемный расход элюента 0,35 мл/мин.

Таким образом, на хроматограмме (рис.2) при большей скорости потока подвижной фазы лучше разрешаются сорбаты с малой молекулярной массой, а на хроматограмме (рис.1) при более низкой скорости потока элюента – лучше разделены сорбаты с большей молекулярной массой. В то же время сорбаты со средней молекулярной массой (от 30К Да до ~1М Да) одинаково хорошо разделены на обеих хроматограммах.

1.Ибрагимов Т.Р.,Викторова Е.Н.,Королев А.А.,Курганов А.А.// Высокомолекулярные соединения, серия А. 2012. Т. 54. № 5.- С.745-753.

2.Ибрагимов Т.Р., Королев А.А., Викторова Е.Н., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.// Сборник тезисов «26 Симпозиум по реологии».- Тверь, 12-15 сентября 2012. – С.91.

МОНОЛИТНЫЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАЭРИТРИТА

Monolithic columns based on acrylic derivates of pentaerythritol

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

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.

Топчиева Российской академии наук

На ряду с монолитными капиллярными колонками на основе полидивинилбензола (ДВБ) и полиэтиленгликольдиметакрилата (ЭДМА), довольно хорошо изученными и используемыми как в газовой, так и в жидкостной хроматографии [1-3], был получен и изучен новый тип монолитных капиллярных колонок на основе три- и тетра акрилатпентаэритрита (ПЭ-3А и ПЭ-4А, соответственно).

На свойства получаемых монолитов, среди прочих, особенно влияет состав порогена, а также содержание мономера в полимеризационной смеси. Двухкомпонентный пороген состоял из алканола и метилэтилкетона (МЭК). Для всех колонок были измерены калибровочные кривые и определены характеристики пористости и проницаемости. Как видно из таблицы в полимеризационной смеси содержание мономера менялось от 32% до 37% для ПЭ-3А и от 33% до 40% для ПЭ-4А, а содержание алканола в порогене от C_8 до C_{12} . Из данных таблицы видно, что увеличение длины алкильной цепи спирта от октанола до додеканола оказывает заметное влияние на величину рабочего объема ($\Delta V_{\text{раб}}$) и вызывает его постепенное снижение, увеличивая при этом одновременно проницаемость колонок (B_0). Уменьшение содержания мономера в полимеризационной смеси приводит к росту полной пористости монолитов (ε_T). При этом следует отметить, что, если для монолита на основе ПЭ-3А полная пористость (ε_T), во всем диапазоне концентраций мономера остается выше, чем это можно было ожидать на основании содержания порогена, то для монолита на основе ПЭ-4А, при содержании мономера выше 35%, полная пористость (ε_T) падает ниже теоретической величины (табл. колонки 17, 18 и 20). По-видимому это связано с образованием в структуре монолита на основе ПЭ-4А закрытых пор, недоступных при измерении пористости. Влияние содержания мономера в полимеризационной смеси на долю рабочего объема ($\Delta V_{\text{раб}}$) (в табл. колонки 5,6,7 на основе ПЭ-3А и колонки 15,16 17 на основе ПЭ-4А) несколько слабее, чем ранее было замечено на колонках на основе ДВБ и ДМЭГ [3-5]. Доля проходных пор (ϑ) в общем объеме свободного пространства монолитной колонки незначительно меняется при изменении состава порогена и находится в пределах 73-90% для ПЭ-4А и 72-93% для ПЭ-3А, напротив доля непроходных пор (ϕ) с увеличением длины цепи молекулы спирта уменьшается. Это свидетельствует о важной роли плохого растворителя (спирта) в составе порогена в формировании пористой структуры монолита.

Список литературы:

1.Козин А.В., Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А. //ЖФХ, 2007, т. 81, № 3, с. 552-557.

2.А.В. Козин, А.А. Королев, В.Е. Ширяева, Т.П. Попова, А.А. Курганов.//ЖФХ, 2008, т. 82, № 2, с. 344-350.

3. Ибрагимов Т.Р., Викторова Е.Н., Королев А.А., Курганов А.А. //Высокомолекулярные соединения, серия А. 2012, т. 54, №5, с. 745-753

4.Ибрагимов Т.Р., Королев А.А., Викторова Е.Н., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.//26 Симпозиум по реологии: Программа. Сборник тезисов. Тверь, 10-15 сентября 2012г. С. 91

5.Ибрагимов Т.Р., Викторова Е.Н., Королев А.А., Канатьева А.Ю., Курганов А.А.//Высокомолекулярные соединения, серия А. 2013, т. 53, № 3, с. 312-320.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, № 9П.

Таблица. Характеристики пористости монолитных капиллярных колонок

№ ко ло нк и	Условия синтеза сорбента		Характеристики пористости монолитных колонок на основе ПЭЗА (колонок 1-10) и на основе ПЭ4А (колонок 11-20)										
	Ал - ка- но л	% мо - но ме ра	ε_T	ϑ	ε_S	ε_S	Δ $V_{\text{раб}}$	$B_o \times 10^{-11},$ см^2	ϑ	φ	C	R_n , МКМ	R_o , нм
1	C ₈	32	0,83	0,74	0,61	0,17	0,44	0,28	0,78 (2)	0,56	2,5 (5)	0,35 (8)	4,79 (6)
2	C ₈	33	0,61	0,75	0,46	0,39	0,43	0,13	0,78 (2)	0,28	2,9 (3)	0,42 (6)	10,0 (1)
3	C ₉	30	0,87	0,82	0,71	0,13	0,40	1,58	0,85 (1)	0,54	2,2 (2)	0,32 (3)	4,8 (6)
4	C ₉	32	0,64	0,79	0,51	0,36	0,41	0,63	0,81 (1)	0,27	2,4 (2)	0,34 (3)	11,0 (1)
5	C ₉	30	0,72	0,72	0,52	0,28	0,37	0,20	0,74 (1)	0,42	4,8 (9)	0,80 (2)	11,0 (1)
6	C ₉	35	0,67	0,72	0,48	0,33	0,36	0,12	0,73 (1)	0,36	7,0 (1)	1,2 (1)	11,0 (1)
7	C ₉	37	0,61	0,78	0,84	0,39	0,36	0,11	0,83 (2)	0,26	2,8 (4)	0,41 (6)	25,0 (6)
8	C ₁₀	33	0,87	0,78	0,68	0,13	0,41	0,90	0,82 (1)	0,59	2,5 (2)	0,34 (3)	5,1 (5)
9	C ₁₂	33	0,86	0,93	0,80	0,14	0,22	14,09	0,94 (3)	0,30	4,9 (2)	0,83 (5)	2,4 (4)
10	C ₁₂	35	0,75	0,88	0,66	0,25	0,24	11,22	0,89 (1)	0,27	4,7 (5)	0,68 (8)	7,0 (2)
11	C ₈	35	0,53	0,73	0,39	0,47	0,33	0,12	0,75 (2)	0,23	6,2 (2)	0,5 (1)	11,0 (1)
12	C ₉	35	0,78	0,76	0,59	0,22	0,47	0,26	0,80 (1)	0,46	2,6 (2)	0,38 (4)	6,5 (4)
13	C ₉	37	0,58	0,75	0,44	0,42	0,36	0,21	0,77 (1)	0,25	3,5 (6)	0,47 (9)	11,0 (1)
14	C ₁₀	30	0,85	0,90	0,77	0,15	0,31	10,4	0,91 (1)	0,36	2,3 (2)	0,37 (3)	5,0 (1)
15	C ₁₀	33	0,82	0,82	0,67	0,18	0,39	1,45	0,84 (1)	0,44	3,0 (2)	0,47 (5)	6,9 (8)
16	C ₁₀	35	0,79	0,78	0,62	0,21	0,42	0,41	0,82 (1)	0,45	2,1 (1)	0,29 (2)	5,9 (5)
17	C ₁₀	37	0,56	0,75	0,42	0,44	0,43	0,25	0,79 (1)	0,25	2,3 (2)	0,36 (4)	12,0 (1)
18	C ₁₀	40	0,47	0,74	0,35	0,53	0,29	0,08	0,76 (2)	0,19	14 (7)	1,6 (7)	5,0 (6)
19	C ₁₂	37	0,78	0,90	0,70	0,22	0,33	10,2	0,92 (1)	0,26	3,0 (2)	0,53 (6)	4,0 (1)
20	C ₁₂	40	0,50	0,80	0,40	0,50	0,44	0,15	0,83 (1)	0,50	2,0 (2)	0,16 (2)	3,0 (4)

Особенности реологического поведения водных растворов ПВС

The peculiarities of rheological behavior of aqueous solutions of polyvinyl alcohol

Кухтенкова А.А., Ломовской В.А.

МИТХТ им. Ломоносова (Москва, проспект Вернадского 86)

Рассмотрены кривые течения водного раствора поливинилового спирта (ПВС) различной концентрации, различной молекулярной массы в интервале температур от 20 °С до 50 °С и диапазоне скорости сдвига от 10^{-3} до 10^3 с $^{-1}$.

Установлено, что кривые течения водных растворов ПВС характеризуются двумя типами неньютоновского течения. Эти типы неньютоновского течения присущи всем водным растворам ПВС, вне зависимости от их концентрации. Для всех рассмотренных растворов смена неньютоновского режима течения происходит при одной температуре ($T=40$ °С), кроме того переход к ньютоновскому течению наблюдается при скоростях сдвига примерно 10^0 с $^{-1}$. Проведен возможный анализ причин неньютоновского течения на базе смены водородных связей водных растворах при изменении их температуры и высушивании.

Известно, что ПВС является активным гидрофильным полимером, поэтому в его структуре всегда в той или иной степени присутствует определенное количество молекулярной или объемной жидкой воды. Наличие возможности сорбирования различного количества воды приводит к образованию различия в механизмах связи между молекулами $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$ и H_2O , что подтверждается данными по ИК – спектроскопии. При этом просматривается определенная связь между концентрацией H_2O в водном растворе $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$ и образованием определенного вида локальных структур в данном растворе. Для всех образующихся структур в системе « $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]_n + \text{H}_2\text{O}$ ». Характерными являются водородные межмолекулярные связи.

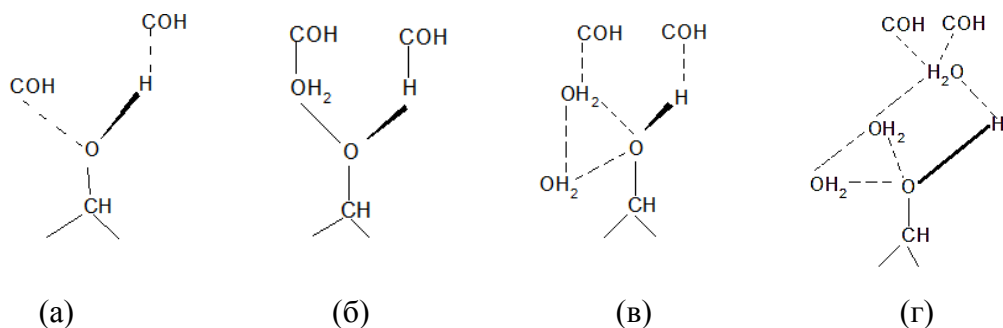


Рис.1. Структурообразование в водных растворах $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$ в зависимости от содержания H_2O по данным ИК – спектров.

Гидроксильные группы входят как в структуру $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$, так и в структуру H_2O раствора. Таким образом, группы OH в водном растворе ПВС могут иметь вид $\text{C} - \text{O} - \text{H}$ (для ПВС) и $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ (для воды).

Согласно данным ИК – спектроскопии частоты деформационных колебаний группировок $\text{C} - \text{O} - \text{H}$ и $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ различаются при сушке ПВС полосы поглощения соответствующие колебаниям $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ полностью исчезают. Если рассматривать структурно – концентрационную зависимость, образующихся за счет наличия групп OH , то можно отметить, что в «сухих» образцах ПВС, используемых при исследованиях спектров внутреннего трения, нет водородных связей образующихся в результате ассоциации групп OH соседних мономерных звеньев полимерной цепи $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$. Повышение содержания H_2O в

системе « $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n + \text{H}_2\text{O}$ » (или уменьшение концентрации ПВС в водном растворе) приводит к образованию новых структурных единиц за счет групп OH (рис.1).

Таким образом, в 4% растворах при исследованиях реологических кривых течения $\eta = f(\dot{\gamma})$ систем « $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n + \text{H}_2\text{O}$ » преобладающими структурно – кинетическими единицами являются соединения типа (рис.1-г), а при исследованиях локальных диссипативных процессов в высушенных образцах $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$ соединения типа (а). В этом случае при исследованиях спектров $\lambda = f(T)$ проявление слабо интенсивного размытого диссипативного процесса при $T \approx -30^\circ \text{C}$ может быть связана с разрывом и переключения межмолекулярных водородных связей в относительно однородных областях структур раствора. Данный процесс имеет релаксационный механизм внутреннего трения и характеризуется энергией активации порядка $U_{\mu_{\text{OH}}} \approx 35 \text{ кДж/моль}$.

ВЛИЯНИЕ ИНСУЛИНА И С-ПЕПТИДА НА МИКРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРОВИ В ПРОБАХ КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С САХАРНЫМ ДИАБЕТОМ

Insulin and C-peptide influence on blood microrheological properties at patients with diabetes mellitus

Лин М.Д., Ковалева Ю.А. , Дедов И.И.* , Гаврилова С.А., Кошелев В.Б., Куликов Д.А.**

ФФМ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ломоносовский просп., 31, корп.5,

** - ГБУЗ МО МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского, Москва, ул. Щепкина, 61/2*

Серьезной проблемой больных сахарным диабетом (СД) является нарушение реологических свойств крови и, как результат, кровоснабжения органов. Одним из методов коррекции основного проявления СД – гипергликемии – является инсулинотерапия. При эндогенном синтезе инсулина в кровь также выделяется фрагмент проинсулина – С-пептид. В модельных опытах показано, что С-пептид обладает самостоятельными протекторными свойствами по отношению к диабетическим изменениям органов и тканей животных-диабетиков. Целью данного исследования явилась оценка влияния С-пептида на реологические свойства крови при сахарном диабете 1 (СД1) и 2 (СД2) типов.

В работе анализировали микрореологические свойства эритроцитов больных СД1 и СД2 в пробах крови (цитрат натрия 3,8%) со стандартизированным показателем гематокрита – 40%. С помощью лазерного агрегометра-деформометра (LADE, RheoMedLab, Россия) оценивали способность эритроцитов образовывать агрегаты и кинетику их дезагрегации. Регистрировали время формирования линейных (T1) и трехмерных (T2) агрегатов, их общую гидродинамическую прочность (β), а также прочность самых крупных ($I_{2,5}$) агрегатов. Деформируемость эритроцитов изучали методом лазерной эктацитометрии и регистрировали параметры, характеризующие максимальную деформируемость эритроцитов (ID_{max}), внутреннюю вязкость клетки ($tg\alpha$) и жесткость мембраны эритроцитов ($ln\gamma$). Всего обследовано 34 человека (20 женщин и 14 мужчин): из них с СД1 - 12 человек и СД2 - 22 человека. Диагноз клинически подтвержден, все пациенты на момент исследования находились в стационаре. До измерения параметров микрореологии пробу крови делили на 4 части: 1 контрольную, а 3 из них инкубировали с веществами. Инкубацию проводили в течение 30 минут либо с инсулином (Ринсулин НПХ, ОАО «Национальные биотехнологии») в концентрации 0,23 нмоль/мл, либо с С-пептидом (рекомбинантный С-пептид проинсулина человека, ООО «БиоКлонТек» (г.Пушино, Моск. обл.)) в концентрации 0,23 нмоль/мл, либо совместно С-пептид+инсулин в концентрации 0,23 нмоль/мл каждый. Исходный средний уровень инсулина в крови у больных СД2 составлял 187,8 пмоль/л, С-пептида - 1,89 нг/мл и был значимо выше, чем в группе СД1 - 52,8 пмоль/л и 0,54 нг/мл, соответственно ($p < 0,05$). Уровни глюкозы и гликозилированного гемоглобина в группе СД1 (8,7 ммоль/л и 8,9%, соответственно) и в группе СД2 (8,9 ммоль/л и 9,0%, соответственно) статистически не

различались. В контрольных измерениях в пробах крови больных СД1 и СД2 выявлены значимые различия по показателям агрегации и дезагрегации. Так, в группе СД2 скорость образования монетных столбиков эритроцитов ($T_1=7,75\text{с}$), а также общая гидродинамическая прочность агрегатов ($\beta=43,11$) существенно выше, чем в группе СД1 ($T_1=11,56\text{с}$, $\beta=34,33$). Образование крупных агрегатов и их максимальная гидродинамическая прочность одинаковы у людей с обоими типами СД. Фоновые значения деформируемости эритроцитов также различались: в группе СД2 значимо ниже оказалась внутренняя вязкость эритроцита, а жесткость мембраны выше, чем в группе СД1. При этом максимальный индекс деформируемости эритроцитов был одинаковым в обеих группах. Инкубация проб крови с инсулином, С-пептидом, а также с инсулин+С-пептид в течение 30 мин не привела к изменению показателей агрегации и дезагрегации в группе СД2. Однако, инкубация проб с инсулином+С-пептид привела к снижению общей гидродинамической прочности агрегатов эритроцитов в пробах этой группы пациентов. У больных СД1 был отмечен принципиально другой эффект препаратов: инкубация проб с инсулином вызывала значимое повышение общей гидродинамической прочности агрегатов эритроцитов без влияния на показатель их максимальной гидродинамической прочности; С-пептид приводил к значимому снижению скорости образования монетных столбиков и повышению общей гидродинамической прочности агрегатов; а совместное применение инсулин+С-пептид вызывало только повышение общей гидродинамической прочности агрегатов. Исследование свойств деформируемости эритроцитов показало, что инсулин не влиял на вязкость внутреннего содержимого в обеих группах пациентов, но значимо увеличил жесткость мембраны эритроцита в группе СД1. Самостоятельного действия С-пептида на показатели деформируемости эритроцита не было выявлено в обеих группах. Совместная инкубация проб с инсулином+С-пептид у группы СД1 приводила к значимому увеличению внутренней вязкости клетки по сравнению со значениями после инкубации с инсулином и значимое снижение жесткости мембраны эритроцита по сравнению с инкубацией как с инсулином, так и с С-пептидом.

Таким образом, изменение микрореологических свойств эритроцитов двух типов СД различно: при СД2 выше скорость и прочность образования агрегатов эритроцитов, ниже внутренняя вязкость и выше жесткость мембраны отдельных эритроцитов, чем у больных СД1. Интересно, что инсулин+С-пептид нормализует микрореологические свойства эритроцитов в обеих группах пациентов, раздельное применение препаратов не дает такого эффекта. Полученные результаты могут служить основой для разработки новых терапевтических подходов коррекции гемореологических нарушений у больных СД.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИСАДОК-ДЕПРЕССОРОВ ДЛЯ ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

Study of the effectiveness of additives-depressants for paraffin-Base Crude Oil

Лоскутова Ю.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук,
634021, Россия, Томск, проспект Академический, 4*

Вязкостно-температурные свойства высокозастывающих парафинистых нефтей можно значительно улучшить депрессорными присадками (ДП), эффективность которых во многом зависит от состава нефти и химического строения присадки. Подбор ДП проводится индивидуально путем исследования вязкостно-температурных свойств нефти. Разработка критериев эффективности присадок является актуальной задачей [1].

Целью работы являлось исследование окислительно-восстановительных свойств высокозастывающей парафинистой нефти с добавкой полимерных присадок-депрессоров «Champion Technologies» (USA) для прогнозирования их эффективности. Окислительно-восстановительные свойства нефти и присадок определялись на анализаторе АОО (ООО НПП «Полиант», г. Томск) вольтамперометрическим методом катодного восстановления кислорода

с использованием ртутного пленочного электрода [2]. Фоновым электролитом (ФЭ) являлся раствор 0,1М NaClO₄ в смеси толуол:этанол (1:1). Концентрация анализируемого вещества С (присадки или нефти) в ФЭ в ходе эксперимента составила 0,1, 0,15 и 0,2 г/л.

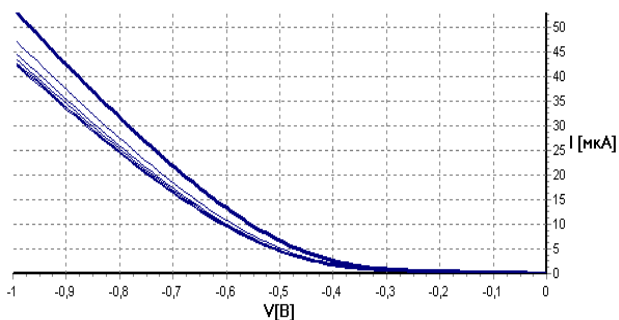


Рисунок – Вольтамперограмма фоновой электролитной системы с 0,5 г/л присадки ДП1

По результатам вольтамперограмм рассчитывался кинетический критерий антиоксидантной активности K образцов (табл. 1).

Таблица 1 – Значения кинетического критерия K исследуемых образцов

Концентрация образца в ФЭ, г/л	Кинетический критерий K , мкмоль/л·мин					
	присадки			нефть с 0,05%мас. ДП		
	ДП1	ДП2	ДП3	ДП1	ДП2	ДП3
0,10	51,5	20,9	22,6	30,5	35,9	25,9
0,15	74,2	5,1	14,2	24,7	17,4	19,3
0,20	47,9	5,7	13,0	17,3	9,8	9,1

Величина кинетического критерия K зависит как от типа, так и концентрации присадки в ФЭ. Наибольшей антиоксидантной активностью обладает присадка ДП1 (0,15 г/л – 74,2 мкмоль/л·мин). С ростом концентрации образца в ФЭ значения K присадок и нефти с добавкой ДП снижается. Значения K образцов ДП сильно отличаются от соответствующих значений K

нефти с добавками ДП из-за наличия в обработанной присадкой нефти новообразованных ассоциатов с большей и меньшей реакционной активностью [3].

В таблице 2 приведены данные по депрессорным свойствам исследуемых присадок – изменению вязкости μ , температуры застывания ΔT_3 , а также рассчитанный индекс антиоксидантной активности I_{AO} . Наибольшим депрессорным эффектом обладает присадка ДП2, которая максимально снижает вязкость и температуру застывания нефти. Присадке соответствует максимальное значение индекса антиоксидантной активности I_{AO} (0,42). После добавки в нефть присадки ДП1 вязкостно-температурные показатели нефти ухудшились, что соответствует отрицательному значению индекса I_{AO} (-1,3). Присадка ДП3 с незначительной депрессорной эффективностью имеет невысокий индекс I_{AO} (0,06).

Таблица 2 – Депрессорные свойства исследуемых образцов присадок

Образец	$\Delta\mu = \mu_0 - \mu$, мПа·с	$\Delta T_3 = T_0 - T$, °C	I_{AO}
ДП1	-104	-2,6	-1,3
ДП2	225	22,6	0,42
ДП3	30	1,3	0,06

$\Delta\mu$ – относительная вязкость при минус 10 °C; индекс антиоксидантной активности – $I_{AO} = (K_{ндп} - K_{дп})/K_n$, где $K^{ндп}(ср)$ – ср.арифм. критерия K нефти с добавкой присадки, $K^{дп}(ср)$ – ср.арифм. K присадки, $K^n(ср)$ – ср.арифм. K нефти

Из-за сложности состава нефти, наличия в ее смолисто-асфальтеновой части значительного количества функциональных групп, способных выполнять в определенных условиях роль ингибиторов или инициаторов процесса электро-восстановления кислорода, требуется более детальное изучение влияния ряда факторов на окислительно-восстановительные свойства исследуемых нефтяных систем.

В результате проведенных исследований было показано, что изучение с помощью анализатора «АОА» окислительно-восстановительных свойств полимерных присадок и нефтей возможно использовать для прогнозирования эффективности действия различных типов присадок для снижения вязкостно-температурных свойств нефтей.

Литература

1. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 237с.
2. Короткова Е.И. Вольтамперометрический метод определения суммарной активности антиоксидантов в объектах искусственного и природного происхождения: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Томск, 2002. – 44с.
3. Лоскутова Ю.В., Сизова Н.В., Юдина Н.В. Влияние магнитной обработки на антиоксидантные и парамагнитные свойства смолисто-асфальтеновых компонентов нефти //Нефтехимия, 2005. – Т.45. – №2. – С. 1 - 5.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ И МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

The effect of ultrasonic and magnetic treatment on the rheological properties of heavy crude oil

Лоскутова Ю.В., Волкова Г.И., Ануфриев Р.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук,

634021, Россия, Томск, проспект Академический, 4

В настоящее время большинство высокопродуктивных месторождений России находится на поздних стадиях разработки. Добыча нефти на таких месторождениях осложнена высокой обводненностью и коррозионной активностью продукции скважин, повышенными вязкостно-температурными параметрами нефти и образовавшихся стойких эмульсий, отложением нефтяных осадков и неорганических солей. Для предотвращения осложнений используются различные физико-химические методы воздействия: ввод химических реагентов (депрессоров, ингибиторов, деэмульгаторов и др.), обработка добываемой продукции магнитным, электромагнитным, акустическим, ультразвуковым, пульсационными полями и их комбинациями.

Физические методы находят все более широкое применение в нефтяной промышленности при откачке нефти и нефтепродуктов из нефтехранилищ, пуске нефтепроводов после длительных остановок, для уменьшения парафинизации трубопроводов, а также при разжижении, удалении и переработке донных отложений (нефтяных осадков) в резервуарах и нефтехранилищах из-за их эффективности, экономичности и доступности.

В Институте химии нефти СО РАН в течение ряда лет проводятся работы по изучению влиянию различных типа физических полей – вибрационной, магнитной и ультразвуковой обработки, на нефтесодержащие системы различного вида [1 - 3]. Было показано, что для достижения максимального эффекта применения того или иного вида воздействия на практике необходимо в лабораторных условиях отработать оптимальные параметры обработки.

В ходе лабораторных экспериментов было изучено влияние магнитной (МО), ультразвуковой (УЗО) обработки и их совместного действия на эффективную вязкость (η) и температуру застывания (T_z) тяжелой высокосмолистой нефти Боровского месторождения (рис. 1 и 2).

Установлено, что ультразвуковое воздействие практически не влияет, а магнитное поле, напротив, в 2 – 3 раза понижает вязкость исследуемой нефти. При различных вариантах последовательной обработки (МО + УЗО или УЗО + МО) не отмечено синергетического эффекта комплексного физического воздействия.

Рис. 1.

Обработка ультразвуковым полем нефти на 9,8 °С снижает температуру застывания T_z тяжелой нефти (рис. 2). При этом магнитная обработка несколько ухудшает температуру застывания нефти, сдвигая ее в высокотемпературную область. Однако при комплексной обработке депрессорный эффект УЗО практически не уменьшается.

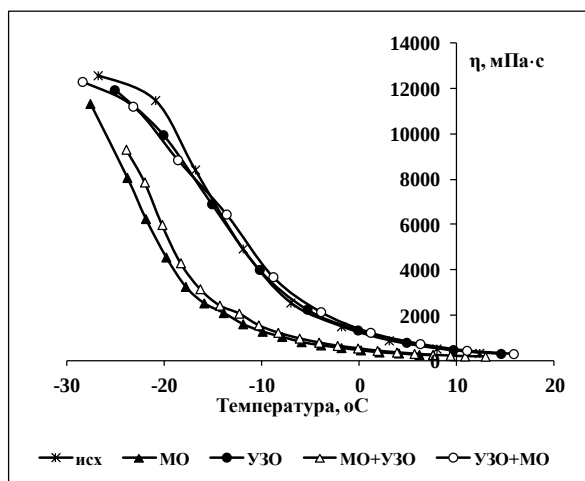
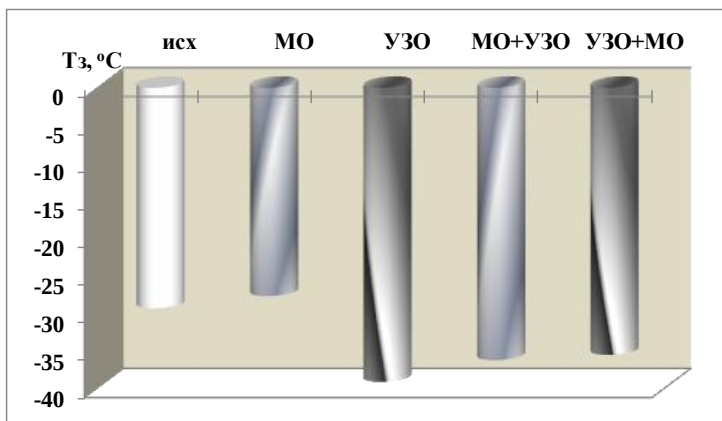


Рис. 2

Таким образом, было показано, что применение комплексного воздействия физическими полями не сопровождается синергетическими эффектами, как при снижении вязкости, так и температуры застывания тяжелой высоковязкой нефти Боровского месторождения.

Список литературы

1. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние постоянного магнитного поля на реологические свойства высокопарафинистых нефтей // Коллоидный журнал, 2003. – Т. 65. – №4 – С.510 - 515.
2. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В., Рикконен С.В. Изменение реологических свойств нефтяных дисперсных систем при вибрационной обработке // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67. – № 5. – С. 663 - 667.
3. Волкова Г.И., Прозорова И.В., Ануфриев Р.В., Юдина Н.В., Муллакаев М.С., Абрамов В.О. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – №2. – С. 3 - 6.



КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Макаров И.С., Голова Л.К., Куличихин В.Г.

Установлено, что N-метилморфолин-N-оксид (ММО), полярный растворитель донорного типа обладает высокой растворяющей способностью не только по отношению к целлюлозе, но и к ряду гидрофобных синтетических полимеров, таких как алкилен-ароматические сополиэфиры (СПЭ), ароматические полиамиды (АПА), сегментированные полиуретаны (СПУ) и полиакрилонитрил (ПАН), что открывает реальные возможности создания в результате совместного растворения нового класса композиционных материалов.

Разработана методология получения макро- и нанокомпозитов на основе целлюлозы, синтетических полимеров и/или слоистых алюмосиликатов из растворов в ММО, позволяющая регулировать фазовое состояние, характер структурных и морфологических особенностей смесевых растворов в широком интервале концентраций сокомпонентов.

Анализ особенностей процессов перераспределения водородных связей, протекающих в результате активных донорно-акцепторных взаимодействий в системах целлюлоза-ММО-добавка, позволил установить, что введение в целлюлозные растворы добавок полярных синтетических полимеров, таких как СПЭ, АПА, СПУ а также наночастиц гидрофильных алюмосиликатов вызывают резкое изменение структуры целлюлозы, останавливая ее на стадии 2D упорядочения (мезофазы), что приводит к высоким механическим показателям получаемых композитных волокон.

В случае системы целлюлоза-ММО-ПАН, чрезвычайно низкие значения энергии взаимодействия между полимерами приводят в зависимости от фазового состава системы к реализации ситуации, предусматривающей инверсию фаз, т.е. целлюлозная фаза может быть или матричной дисперсионной средой, наполненной ПАН или, дисперсной фазой, интеркалирующей своими наноразмерными волокнами матрицу ПАН.

Подбором соответствующих пар компонентов композиционного материала можно осуществлять направленное регулирование свойств композиций в целом.

Работа поддержана грантом РНФ №14-23-00003

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ АНТИТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА НЕФТИ.

Comparative study of commercial antiturbulent additives to oil pipeline transportation.

Манжай В.Н. Абдусалямов А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти СО РАН, Россия, 634021 г. Томск,

пр. Академический, 4, mang@ipc.tsc.ru

Известно, что транспортировка нефти и нефтепродуктов по трубопроводам требует значительных затрат энергии для преодоления сопротивления внутреннего трения жидкости. Введение небольших количеств полимеров с высокой молекулярной массой (противотурбулентных добавок) в жидкости, перекачиваемые по трубопроводам, приводит к ламинаризации потока. Появляется возможность значительно снизить энергозатраты при сохранении производительности трубопровода за счет существенного снижения гидродинамического сопротивления потока при турбулентном режиме течения (эффект Томса). Большинство используемых в настоящее время антитурбулентных добавок представляют собой композиции суспензионно-эмульсионного типа, в основу которых составляет высокомолекулярный полимер, обеспечивающий эффект, и дисперсионная среда углеводородной природы, а также другие компоненты. Присадки данного типа содержат в своем составе высокую долю полимерного вещества (до 40%) и, одновременно с этим, имеют меньшую вязкость по сравнению с композициями растворного типа.

Сравнительному гидродинамическому тестированию на турбулентном реометре были подвергнуты четыре импортных присадки суспензионно-эмульсионного типа (Baker, Necadd, X-Pand и Liquid Power). На рисунке 1 показаны зависимости величины эффекта Томса от концентрации растворенных образцов. Следует отметить, что "оптимальные" концентрации, при которых наблюдаются максимальные значения эффектов для растворов всех образцов примерно одинаковы $DR_{max} \approx 60 \%$ и находятся в интервале $C_{опт} = 5 - 10 \text{ ppm}$. Наибольшей противотурбулентной эффективностью из исследованных агентов снижения гидродинамического сопротивления зарубежного производства обладает нефтерастворимая присадка Baker.

Численное значение "оптимальной" концентрации ($C_{опт}$) является критерием эффективности той или иной присадки. Чем меньше значение "оптимальной" концентрации, при которой достигается максимальный эффект, тем более эффективной является полимерная присадка. Выявлено, что величина "оптимальной" концентрации не зависит от приложенного напряжения сдвига, которое влияет только на величину эффекта. Также установлено, что величина "оптимальной" концентрации одного и того же полимерного образца зависит от физико-химической природы растворителя. Чем хуже термодинамическое качество

растворителя, тем большая концентрация полимера требуется для достижения максимального эффекта.

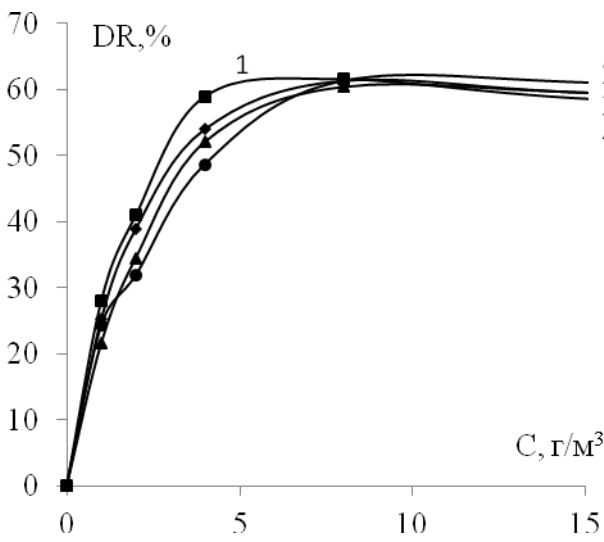


Рисунок 1 – Зависимость величины эффекта от концентрации различных АТП в бензине:

1- Baker; 2 - Liquid Power;
3 - Necadd; 4 - X-rand

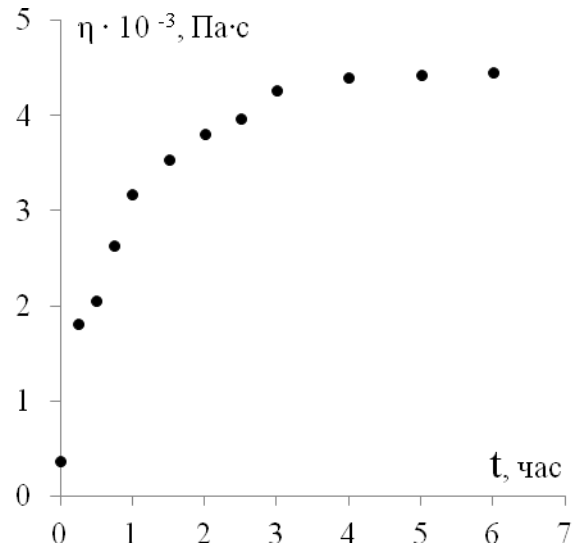


Рисунок 2 – Зависимость динамической вязкости бензина от времени полного растворения в нем суспензионной присадки Baker до гомогенного раствора

Недостатком суспензионно-эмульсионных присадок по сравнению с присадками растворного типа является их медленное растворение. Экспериментально установлено (рисунок 2), что полное растворение присадки, например Baker, до гомогенного раствора происходит в течение 4 часов. Необходимо отметить, что коэффициент гидравлического сопротивления во время растворения такой присадки практически не снижается, поэтому их целесообразно использовать в достаточно протяженных трубопроводах.

ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СУСПЕНЗИЙ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Correlation between rheological properties of carbon black suspensions and of polymer composites based on them

Маратканова Е.А., Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем
переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск,
Нефтезаводская 54*

Полимерные криогели – перспективные материалы для строительства гидротехнических сооружений и нефтедобычи в условиях Крайнего Севера. Композиционные криогели, содержащие в своем составе технический углерод обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками, обусловленными повышенной прочностью и гидрофобностью [1]. Технология их изготовления предполагает введение в них технического углерода в виде суспензий, реологические характеристики которых могут оказывать влияние на прочность получаемых криогелей. Характер влияния морфологии (размера и формы) агрегатов на реологические свойства суспензий не известен.

Целью данной работы является установление взаимосвязи между реологическими характеристиками суспензий технического углерода, полимерных гидрогелей и криогелей на их основе. Объектами исследования являются образцы технического углерода разных марок, отличающиеся морфологическими параметрами (табл. 1), определенными по методике ASTM D3849-07 с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100.

Таблица 1 – Морфологические параметры образцов технического углерода

Марка образца технического углерода	Морфологические параметры первичных агрегатов	
	Диаметр M , нм	Коэффициент сферичности H
П161	133	1,21
П145	139	1,23
П245	160	1,41
П514	177	1,48
N339	166	1,52

Водные суспензии технического углерода с концентрацией 5% изготавливали диспергированием в механическом бисерном измельчителе, контролируя дисперсный состав частиц методом лазерной дифракции на анализаторе SALD 2101. Композиционные гидрогели на основе поливинилового спирта содержали 5% технического углерода, введенного в виде суспензии, приготовленной вышеописанным способом, 5% поливинилового спирта (ПВС) со средней молекулярной массой 57000 г/моль, 1% борной кислоты в качестве структурообразователя, остальное - вода. Однородность гидрогеля обеспечивали путём перемешивания в течение 30 мин при 70⁰С. Композиционные криогели синтезировали из полученных гидрогелей в процессе семикратной «криогенной» обработки гидрогелей в

криостате FP 45 HP, контролируя криопараметры (температуру и скорость) встроенным в криостат микропроцессором.

Сравнивали реологические характеристики: коэффициент Эйнштейна (K_E), полученный экстраполяцией приведенной вязкости суспензий, определенной с помощью вискозиметра ВПЖ-4 с диаметром капилляра 0,82 мм при температуре 20⁰С к нулевому значению объемной доли наполнителя; кинематическую вязкость (μ) гидрогелей, оцененную с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2»; модуль упругости (G) криогелей, определенный методом одноосного сжатия (рис.1).

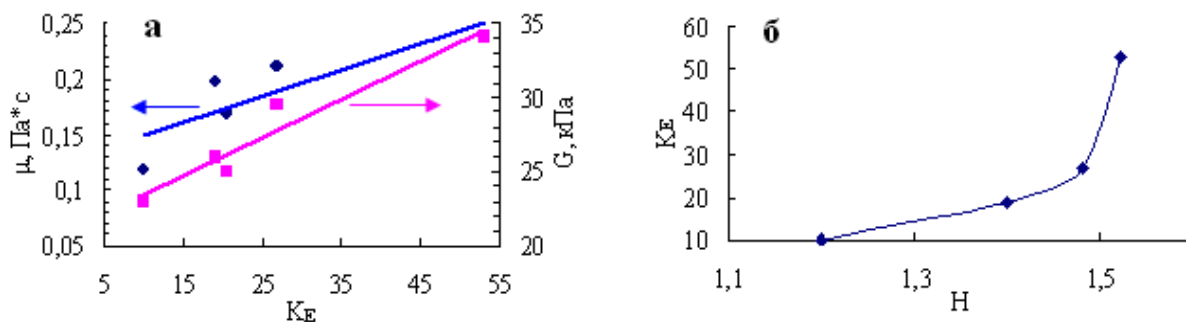


Рис.1 – Зависимость кинематической вязкости композиционных гидрогелей и модуля упругости композиционных криогелей от K_E суспензий технического углерода (а), и K_E от коэффициента сферичности H его агрегатов (б)

На рис. 1а прослеживаются прямолинейные взаимозависимости реологических характеристик суспензий, гидро- и криогелей на их основе. Таким образом, вязкостью суспензий технического углерода можно прогнозировать прочность криокомпозиатов. На рис. 1б показана эмпирическая зависимость коэффициента Эйнштейна суспензий от сферичности агрегатов технического углерода. Корреляции K_E от размера M агрегата не обнаружено, однако при примерно одинаковых коэффициентах сферичности агрегатов технического углерода с уменьшением их размера наблюдается увеличение коэффициента Эйнштейна. Таким образом, для получения вязких суспензий (с высоким коэффициентом Эйнштейна) и высокопрочных композиатов на их основе предпочтительнее использование технического углерода с высоким коэффициентом сферичности его агрегатов и одновременно их малым размером.

Библиографический список

1. Патент РФ № 2382138. Состав для создания противofильтрационного экрана в низкотемпературных грунтах и породах и способ получения этого состава / Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А.[и др.] / Заяв. 21 июля 2008, опубл. 20 февр. 2010. Бюл. № 5.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОИЛГУАНИДИН
ГИДРОХЛОРИДА С ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДОМ И ИЗУЧЕНИЕ
БИОЦИДНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ.**

**Investigation of methacryloyl guanidine hydrochloride copolymerization with
diallyldimethylammonium chloride and testing of biocidal properties of the obtained
copolymers.**

Меняшев М. Р., Сивов Н. А., Мартыненко А. И., Клещева Н.А., Попова Н. И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Ордена Трудового Красного
Знамени*

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

Создание полимерных биоцидных соединений является весьма актуальной задачей современной химии ВМС, при этом к строению и молекулярной массе новых полимеров для такого использования предъявляется ряд специальных требований.

В данной работе исследованы некоторые особенности радикальной сополимеризации метакрилоилгуанидин гидрохлорида (МГГХ) с диаллилдиметиламмонийхлоридом (ДАДМАХ) в воде в различных условиях, с целью регулирования строения и некоторых других свойств получающихся сополимеров. Радикальная полимеризация выполнялась в воде под действием персульфата аммония в течение 1 – 12 часов при температуре 60⁰С, концентрации сомономеров 0.1 – 1.0 моль/л, концентрации инициатора 5×10^{-3} моль/л. Была установлена константа сополимеризации, зависимость характеристической вязкости от условий синтеза сополимера, а также проверено наличие влияния состава и молекулярной массы сополимера на его биоцидные свойства. Также методом ЯМР Н¹ спектроскопии были изучены некоторые кинетические особенности сополимеризации МГГХ с ДАДМАХ, в том числе на высоких степенях превращения.

Исследование сополимеризации МГГХ и ДАДМАХ ($[M]_{\text{сумм}} = 0.8$ моль/л, $[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л) в воде показали, что во всем интервале соотношений сополимер обогащен звеньями МГГХ. Состав определен методом ЯМР спектроскопии и были определены константы сополимеризации: $r_1 = 2.87 \pm 0.62$ (МГГХ) и $r_2 = 0.21 \pm 0.04$ (ДАДМАХ).

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект №12-03-00636-а

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТИТАНА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШИХТОВОЙ ЗАГОТОВКИ И ФОРМУЕМОСТЬ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА

Effect of titanium on the rheological properties of charge billets formability of the material based on MoSi₂

Мухеев М.В., Бажин П.М., Столин А.М

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, mixeev777@rambler.ru

При расширении технологических возможностей СВС – экструзии обнаружилась острая необходимость в дополнении уже накопленных знаний из механики и реологии порошковых дисперсных сред. Реализация этого способа получения изделий базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Поэтому все секреты получения изделий необходимой формы и размеров следует открывать на основе знаний реологического поведения исходной шихты и продуктов СВС. Отметим, что СВС-материал - объект особый, его реологические свойства и формуемость еще мало изучены, хотя эти проблемы весьма важны при разработке технологического процесса получения изделий различных функциональных назначений.

В настоящей работе на основе реологического подхода поставлена задача по нахождению оптимальных условий предварительного прессования заготовок и формуемости СВС-материала на основе дисилицида молибдена. Этот материал используется для получения высокотемпературных нагревателей (ВНЭ). Применение СВС-экструзии является одним из перспективных направлений в организации технологического процесса получения ВНЭ.

Эксперимент по деформированию порошковых смесей проводился на испытательной машине "ИНСТРОН". Опыты проводились для разных составов исходной шихты при трех постоянных скоростях нагружения 5мм/с, 10мм/с и 20мм/с. На основании полученных диаграмм построены компрессионные кривые «давление прессования – относительная плотность», по которым можно судить о выборе давления прессования, позволяющего получать необходимое значение плотности шихтовой заготовки.

Другим важным вопросом в технологии СВС-экструзии является изучение формуемости синтезированного материала. В процессе формования материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого основывается на способности еще горячей и пластичной массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Под формуемостью СВС-материала следует подразумевать способность его увеличивать площадь заданной формы в условиях деформации сжатия со сдвигом без нарушения сплошности. Для материалов, получаемых по технологии СВС, формование может быть осуществимо только в характерном температурном диапазоне, именуемом интервалом переработки, от температуры

живучести материала, выше которой материал имеет возможность к пластическому деформированию, а ниже затвердевает, до температуры горения материала. Если этот температурный интервал узкий, то процесс формования является «жестким», что означает низкую воспроизводимость процесса и жесткие технологические требования к оборудованию. Для расширения интервала переработки возможно добавление металла «связки», в данной работе это Ti, малые добавки (до 5%) которого улучшают формуемость материала

С целью улучшения формуемости материала исследуется влияние добавок металла – связки Ti в материал $\text{MoSi}_2 + 5, 10, 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoSi}_2 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1, 2, 3, 4, 5\% \text{Ti}$ (содержание в конечном продукте. Было установлено, что данные материалы обладают способностью к формуемости и получению компактных материалов. Отдельно было выделено влияние добавок Ti и предварительного нагрева заготовок. Найденные зависимости степени деформации материала от времени выдержки и давления (рис.1) позволяют получить оптимальные условия для формуемости изучаемого материала и дальнейшего получения высокотемпературных нагревательных элементов методом СВС-экструзии.

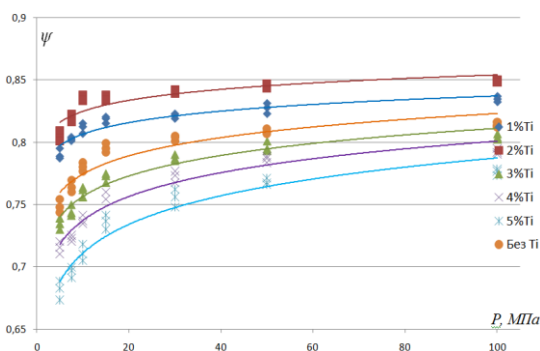


Рис. 1. Зависимости степени деформации от давления.

После добавления титана в исходную шихту, при СВС он расплавляется и при последующем деформировании распределяется по границам зерен дисилицида молибдена. Это приводит к улучшению скольжения зерен дисилицида молибдена друг относительно друга, что увеличивает пластичность и формуемость синтезированного материала. В результате расширяется температурный интервал переработки материала, что очень важно при экструзии нагревательных элементов.

Работа выполнена в рамках проекта Программы РАН № 70X "Разработка научных основ твердофазной технологии для получения изделий из новых наномодифицированных полимерных композиционных материалов конструкционного и функционального назначения".

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТЕКАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ПО ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ФАЗ.

Physico-chemical mechanisms spreading of liquids on the surface of the solid phases.

проф., д.х.н. Новосадов В.С.

Московский государственный университет пищевых производств. Волоколамское ш. д.11

При построении многих технологических процессов необходимо определение движущих сил смачивания, капиллярного течения и растекания жидкости по поверхности твердых и жидких фаз. Рассмотрены условия корректного использования уравнений Юнга и Дюпре при необратимых процессах взаимодействия твердых и жидких конденсированных фаз. Юнгом (1804 г.) получены уравнения:

$$\cos\theta = 2 \frac{W_A}{W_K} - 1; \text{ при } W_K = 2\sigma_{жг} \text{ имеем } W_A = \sigma_{жг}(1 + \cos\theta) \quad (1)$$

$$\text{и } \cos \theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}; \text{ или } K = \cos \theta, \quad (2)$$

где K – коэффициент смачивания, характеризующий интенсивность смачивания в равновесных условиях, $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{жг}$ поверхностные натяжения твердых и жидких фаз на границе с газом (или другой жидкостью, что не принципиально), $\sigma_{тж}$ межфазное натяжение, θ – краевой угол смачивания, W_A и W_K – работа адгезии и когезии жидкости. Из (1) и (2) также следует выражение для определения $F_{дв}$ – движущей силы растекания:

$$F_{дв} = \sigma_{тг} - \sigma_{тж} = \sigma_{жг} \cos \theta \quad (3)$$

В соответствии с формализмом уравнения (2) коэффициент смачивания $K = \cos \theta$ имеет разрешение для θ только в случае, если $-1 \leq K \leq 1$ при $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$.

Дюпре (1869 г.) вывел уравнение для работы обратимого отделения жидкости от поверхности твердого тела W_A – работы адгезии

$$W_A = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - \sigma_{тж} = \sigma_{жг}(1 + \cos\theta) \quad (4)$$

Уравнения Юнга, Дюпре и Лапласа выведены в условиях обратимого изотермического процесса и определяются действием межмолекулярных сил, когда $W_K > W_A$ и $\theta > 90^\circ$. Формулы Юнга (1) и (2) получены как проекция на ось ОХ общего суммарного вектора поверхностных натяжений σ_{ij} в равновесных условиях и не отражают вертикальную составляющую этого вектора. Из рассмотрения векторов сил следует, что три поверхностных натяжения ни при какой форме капли не могут прийти в равновесие, так как $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{тж}$ лежат в одной плоскости и направлены одна против другой, а третья $\sigma_{жг}$ расположена под углом. Поэтому имеется нескомпенсированная сила, приложенная к контуру капли и направленная вертикально вверх. Выпуклая поверхность капли создает капиллярное давление Лапласа, которое прижимает ее к плоской поверхности. Для того, чтобы капиллярное давление было уравновешено по всей поверхности, ограничивающей каплю, необходимо формирование лунки под ней таким образом, чтобы все три силы вдоль контура были скомпенсированы.

Как уже отмечалось, в равновесных обратимых системах $W_A < W_K$ ($\theta > 90^\circ$) и $K = \cos \theta < 1$, а $\sigma_{\Gamma} - \sigma_{\Gamma\Gamma} < \sigma_{\Gamma\Gamma}$ или $\sigma_{\Gamma} < \sigma_{\Gamma\Gamma} + \sigma_{\Gamma\Gamma}$ и $S = \sigma_{\Gamma} - (\sigma_{\Gamma\Gamma} + \sigma_{\Gamma\Gamma}) < 0$, т.е. равновесный коэффициент растекания имеет отрицательную величину, а $\sigma_{\Gamma\Gamma}$ может быть только больше нуля. В неравновесных необратимых системах при смачивании $W_A > W_K$ и $F_{дв}^d = \sigma_{\Gamma} - \sigma_{\Gamma\Gamma}^d > \sigma_{\Gamma\Gamma} > 0$, а неравновесный коэффициент растекания $S^d = \sigma_{\Gamma} - (\sigma_{\Gamma\Gamma} + \sigma_{\Gamma\Gamma}^d)$ имеет положительное значение. В этом случае величина $\sigma_{\Gamma\Gamma}^d$ может принимать значения $0 < \sigma_{\Gamma\Gamma}^d \leq 0$. Для разрешения этого противоречия предлагается вместо уравнения (2) записать

$$N^d = \frac{\sigma_{\Gamma\Gamma}^d - \sigma_{\Gamma\Gamma}^d}{\sigma_{\Gamma\Gamma}^d}, \quad (5)$$

где N^d - неизвестная функция, включающая в себя необходимые уравнения и учитывающая принципиальные различия физики обратимых и необратимых процессов, а σ_{ij}^d - динамические значения межфазных натяжений.

Причем в неравновесных условиях $N^d \geq 1$. В рамках статической молекулярной модели ($W_A < W_K$ и $90^\circ < \theta < 180^\circ$) N^d принимает значения $-1 < \cos \theta = N^d \leq 0$, а при необратимых процессах ($W_A > W_K$, $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$) в условиях далеких от равновесия $N^d \geq 1$. В отличие от поверхностных натяжений σ_{Γ} и $\sigma_{\Gamma\Gamma}$, имеющих положительные значения как устойчивые фазы, величина $\sigma_{\Gamma\Gamma}^d \equiv \sigma_{\Gamma\Gamma}(\tau)$ может принимать как отрицательные, так и положительные значения, приводя к изменению динамических значений величин: $F_{дв}^d = \sigma_{\Gamma} - \sigma_{\Gamma\Gamma}(\tau)$, $W_A^d = \sigma_{\Gamma} + \sigma_{\Gamma\Gamma} - \sigma_{\Gamma\Gamma}(\tau)$ и $S^d = \sigma_{\Gamma} - (\sigma_{\Gamma\Gamma} + \sigma_{\Gamma\Gamma}(\tau))$.

Заключение 1. Уравнения Юнга могут быть использованы только в рамках молекулярной теории капиллярности при отсутствии смачивания: $W_A < W_K$ и $\theta > 90^\circ$. **2.** Формула Юнга получена как проекция на ось ОХ общего суммарного вектора поверхностных натяжений σ_{ij} в равновесных условиях и не отражает вертикальную составляющую этого вектора. **3.** При необратимых процессах смачивания и растекания, когда $W_A > W_K$ и $\theta \leq 90^\circ$, уравнение Юнга не может быть использовано, так как $\cos \theta$ не может быть больше единицы. **4.** Для разрешения этого противоречия предлагается новая запись уравнения Юнга

$$N^d = \frac{\sigma_{\Gamma\Gamma}^d - \sigma_{\Gamma\Gamma}^d}{\sigma_{\Gamma\Gamma}^d}, \text{ где } N^d - \text{неизвестная функция, включающая в себя необходимые уравнения}$$

для описания особенностей растекания в неравновесных условиях. **5.** Приведена новая запись уравнения для динамических значений W_A^d , $F_{дв}^d$, S^d и N^d в зависимости от динамических значений $\sigma_{\Gamma\Gamma}(\tau)$.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ КОМПОЗИТОВ АНОМАЛЬНОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ И ТВЕРДОСТИ

Rheological features of the formation of the colloidal system in the liquid phase technology for antifrictional composites anomalous wear resistance and hardness

Новосадов В.С., Колужный О.Ю.

Московский государственный университет пищевых производств, Волоколамское ш. 11

Разработана и исследована технология получения антифрикционного композита (АКМ), состоящего из сферических гранул ($d=0,5...1,5\text{мм}$) стали ШХ-15 и бронзовой матрицы, обладающего аномальными значениями износостойкости (в $3...100$ раз выше по сравнению с традиционной бронзой), твердостью (выше твердого сплава ВК6) и ударной вязкостью на уровне стали 45. Композит получается методом пропитки пористого каркаса сферических гранул расплавами бронзы.

Установлена зависимость интенсивности диспергирования гранул стали ШХ-15 от температуры, времени и количества жидкой фазы, которое определяется расстоянием между гранулами. Проанализирован вклад диспергирования поверхностного слоя стальных гранул в кинетику жидкофазного спекания частиц. Обнаружено формирование двухслойной структуры в поверхностном слое гранул: слоя, получаемого в процессе проникновения расплава по границам зерен гранул под действием давления миграции Π , и слоя науглероженной стали высокой твердости. Установлена зависимость появления этих слоев от режима спекания.

Показана возможность полного разрушения гранул при 1200°C , 15 мин в процессе миграции расплава и формирования коллоидной системы, состоящей из мелкодисперсных частиц (менее $2...10\text{ мкм}$) и пересыщенного железом твердого раствора бронзы. Установлено, что большая величина капиллярного давления P_k в зазорах между гранулами менее $0,05\text{ мм}$ исключает диспергирование, т.к. давление миграции Π меньше капиллярного давления ($\Pi < P_k$). Установлено, что наличие участков с высокой активностью диспергирования связано с повышенной деформацией отдельных участков гранул в процессе их изготовления. Отжиг в водороде приводит к существенному уменьшению интенсивности диспергирования за счет снижения концентрации кислорода на границах зерен гранул.

На основании анализа схемы распределения нормальных и тангенциальных напряжений в поверхностном слое гранул и кинетики диспергирования получено выражение для движущей силы проникновения: $F_{\text{пр}} = \sigma_{\text{ср}} + \sigma_{\text{ср}} + \sigma_{\text{ср}} (\Pi, \sigma_{\text{ср}}(R^{-1})) - 2\sigma_{\text{ср}}^*$, в котором составляющая $\sigma_{\text{ср}}(\Pi, \sigma_{\text{ср}}(R^{-1}))$ учитывает вклад упругих касательных напряжений, возникающих при миграции расплава в объем гранулы, а $\sigma_{\text{ср}}$ и $\sigma_{\text{ср}}$ - поверхностные натяжения границ зерен в исходном состоянии и после деформации и нагрева, $\sigma_{\text{ср}}^*$ - межфазное натяжение после растворения кислорода с границ зерен. Показана возможность (в зависимости от режимов пропитки)

формирования коллоидной системы в процессе миграции расплава по границам зерен стали ШХ-15 и частичная или полная потеря сферической формы стальных гранул.

Выводы

1) Выявлена зависимость повышения износостойкости втулки из АКМ от 3 до 113 раз (по сравнению бронзой) при одновременном снижении износа вала из стали 12Х18Н10Т от 3 до 85 раз, а также снижение коэффициента трения на 10...30% по мере увеличения числа оборотов вала от 70 до 100 об/мин, что свидетельствует об безыносном механизме терния.

2) Установлено, что после охлаждения на воздухе, композиционный материал обладает высокой твердостью (не поддается обработке резанием твердым сплавом ВК8 с твердостью 80 HRC), но обладает высокой вязкостью при ударных нагрузках (предел текучести АКМ близок к стали 40), что расширяет сферу его практического применения.

3) Показано, что в зависимости от режимов спекания и количества жидкой фазы можно регулировать форму гранул и интенсивность процесса их разрушения при диспергировании вплоть до получения коллоидной системы с размерами частиц менее 1..5 мкм.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛА-СВЯЗКИ НА КИНЕТИКУ УПЛОТНЕНИЯ ПРИ СВС-КОМПАКТИРОВАНИИ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ

Influence of dispersion of linking metal on consolidation kinetics at shs-compaction of refractory materials

Паришин Д.А., Стельмах Л.С., Столин А.М.

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

(ИСМАН), Московская обл., г. Черноголовка, Россия

(Тел. 8(905)531 55 27 e-mail: ink-shtil@mail.ru)

На основе математического моделирования СВС-компактирования (прессования и экструзии) тугоплавких материалов в цилиндрической пресс-форме исследовано влияние дисперсности металла-связки на основные характеристики материала: плотность и разнотекучность по высоте, получаемого изделия. Показано, что при использовании в качестве металла-связки ультра- и нанодисперсных порошков образцы получают лучшего качества: стержни уплотняются до предельной плотности по всей длине (за исключением малой части стержня находящейся у отверстия профилирующей матрицы).

Известно, что при переходе к наноразмерным частицам имеет место понижение температуры плавления металлов на несколько сотен градусов и снижение коэффициента теплопроводности с уменьшением размера частиц порошков [1]. При применении наноматериалов в качестве металлической связки в процессе СВС-компактирования требуются провести численные сопоставительные расчеты при разных значениях размеров частиц металлической связки, и, как следствие, разных значениях ее температуры плавления. При СВС-компактировании способность продуктов горения к вязко-пластическому деформированию возможна лишь в определенном температурном интервале переработки, определяемом разностью между температурой горения и температурой живучести (формования) материала. Обычно, величина температуры живучести составляет 0.7-0.9 температуры плавления металла-связки [2]. Специальные исследования показывают, что при достаточно большом содержании связующего материала нижний предел этого интервала определяется температурой плавления именно металла – связки, а не температурой плавления всей композиции или износостойкой составляющей.

Для теоретического описания процесса использовалась неизотермическая реодинамическая модель [3-4], которая позволяет проводить анализ плотности, температуры и напряженно-деформированного состояния материала в процессе его прессования и экструзии в зависимости от давления, а также от начального распределения температуры и плотности по объему образца.

Численные исследования показали, что использование наноразмерных частиц металла-связки приводит к заметному увеличению качества электрода за счет равномерности

распределения плотности. В случае увеличения размера частиц связки распределение плотности является неравномерным, торцы электрода оказываются недопрессованными и это неблагоприятно сказывается на качестве изделия.

Библиографический список

1. Азаренков Н.А., Веревкин А.А., Ковтун Г.П. Основы нанотехнологий и наноматериалов: Учеб. пособ.- Харьков, 2009.- 69 с.
2. Подлесов В.В., Радугин А.В., Столин А.М., Мержанов А.Г. Технологические основы СВС-экструзии.// ИФЖ. 1992. Т.63. , №5. С. 525-537.
3. А.М. Stolin and L.S. Stel'makh «Mathematical Modeling of SHS compaction/Extrusion: An Autoreview». //J. SHS, 2008. Vol. 13, No. 1. P. 53–70.
4. Стельмах Л.С., Столин А.М., Паршин Д.А. Особенности СВС-компактирования при использовании наноматериалов в качестве металлической связки.//Инженерная физика. 2010. №7. С.30-36.

РЕОЛОГИЧЕСКИЙ СТАТУС ПАЦИЕНТОВ С ИШЕМИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНЬЮ СЕРДЦА ПРИ КОРРЕКЦИИ ГИПЕРЛИПИДЕМИИ МЕТОДАМИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛИПАФЕРЕЗА.

Плющ М.Г., Самсонова Н.Н., Абрамян М.В., Ярустовский М.Б.

ФГБУ "Научный центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева", Москва, Россия

(директор - академик РАН Л.А. Бокерия)

Повышение содержания атерогенных липопротеидов у пациентов с сердечно-сосудистыми заболеваниями приводит к прогрессированию атеросклеротического процесса, нарушению гемореологического потенциала, развитию ишемических повреждений. Наряду с проводимой гиполипидемической терапией для коррекции липидного профиля больных, используются методы селективного липафереза.

Материалы и методы: Обследовано 13 пациентов с мультифокальным атеросклерозом до и после процедур ревакуляризации миокарда (ангиопластика и стентирование). В комплекс лечения больных была включена гиполипидемическая терапия, а также процедуры селективного липафереза. Показанием для этих процедур явились: толерантная к консервативной терапии гиперлипидемия с высоким индексом атерогенности, гиперЛп(а)емия, выраженная гиперфибриногенемия, синдром гипервязкости.

Результаты: Анализ клинических и лабораторных результатов показал, что у обследуемых больных при проведении процедур липафереза наблюдалось повышение порога толерантности к физической нагрузке, сократились приступы стенокардии.

При проведении процедур уровень фибриногена снижался на 50-65%. Положительная динамика содержания атерогенных и неатерогенных фракций липидов была отмечена при анализе денситограммы липопротеидов, концентрация общего холестерина и холестерина липопротеидов низкой плотности уменьшалась на 60-70%. Снижение уровня липопротеина (а) за одну процедуру составляло 65-75%. После процедур селективного липафереза отмечалось изменение гемореологических данных пациентов: снижение вязкости крови, особенно на уровне микроциркуляторного русла, плазмы. Отмечалось изменение микрореологических параметров: индекса агрегации эритроцитов на 27% и индекса деформируемости эритроцитов.

Таким образом, реологический статус пациентов с мультифокальными атеросклеротическими поражениями сосудов и дислипидемией положительно изменяется при включение в комплексную терапию селективных методов липафереза.

ПРИРОДА УВЕЛИЧЕНИЯ РЕЖУЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВОДНО-ПОЛИМЕРНОЙ СТРУИ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

The nature of increased water-jet cutting power with polymer additions when cutting foodstuff

Погребняк А.В., канд. техн. наук., доц, докторант

Донецкий национальный университет экономики и торговли

имени Михаила Туган-Барановского

83050, Украина, г. Донецк, ул. Щорса, 31. pogrebnyak.av@mail.ru

Опыты поставлены нами с целью выяснения природы механизма «аномально» высокой разрушающей способности высокоскоростной струи полимерного раствора. Исследование влияния концентрации полиэтиленоксида (ПЭО) на производительность резки глубоководнозамороженных пищевых продуктов водно-полимерной струей с давлением истечения 100МПа и диаметром сопла $0,35 \cdot 10^{-3}$ м показало, что скорость резки возрастает с увеличением концентрации ПЭО в воде и достигает максимума при некоторой оптимальной величине. Для ПЭО молекулярной массы $6 \cdot 10^6$ оптимальная концентрация оказалась равной 0,007%. Экспериментально было получено повышение режущей способности высокоскоростной струей воды за счет добавок в неё полимера при резке замороженного до -25°C мяса более чем на порядок, а для костей животных - в 2-3 раза.

Полученные экспериментальные данные объясняются с точки зрения сильного деформационного воздействия гидродинамического поля на молекулярные клубки. В конфузорной области струеформирующей головки продольный градиент скорости при средней скорости жидкости 250м/с оказался порядка $2 \cdot 10^3 \text{с}^{-1}$, что вполне достаточно для того, чтобы макромолекулы могли претерпевать конформационный переход «клубок–развернутая цепь». При этом было получено, что степень развернутости при таких градиента в условиях сходящегося течения может достигать 60% и выше.

С позиции термодинамики и физической кинетики опыты, поставленные нами, согласуются с теорией диссипативных структур и бифуркаций Пригожина. Макромолекулы в струеформирующей головке гидрорежущей установки подвергаются сильному деформационному воздействию продольного гидродинамического поля и поэтому выходящая струя воды оказывается «армированной» развернутыми макромолекулярными цепями. Часть энергии идет на структурную перестройку струи, что и обуславливает увеличение компактности гидроструи (см. рисунок) с полимерными добавками, а, следовательно, увеличение ее режущей способности.

С помощью специально поставленных опытов было доказано наличие динамического структурообразования при сходящемся течении водных растворов ПЭО. Этот же вывод следует и из анализа времен релаксации развернутых в условиях сходящегося потока макромолекул. Для определения времени сворачивания развернутых гидродинамическим

полем цепей ПЭО использовали метод, основанный на измерении времени исчезновения двулучепреломления раствора на входе в модельный канал струеформирующей головки гидрорежущей установки после "выключения" гидродинамического поля. Время релаксации θ_0 определяли по формуле Зимма, а для определения θ_c растворов ПЭО использовали критерий Деборы, который имеет вид $\theta_c = 0,5/\dot{\epsilon}_{кр}$.

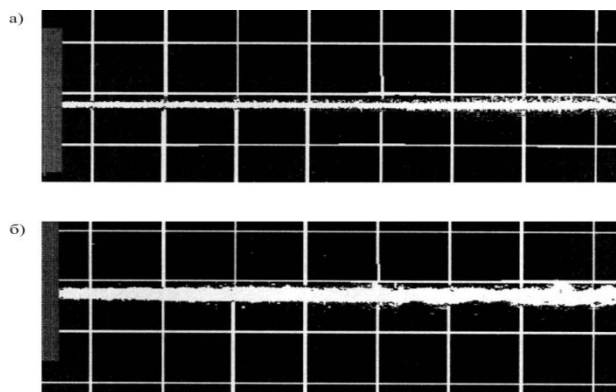


Рисунок – Фотография струи раствора ПЭО (а) и воды (б), истекающих из струеформирующей головки гидрорежущей пищевые продукты установки

Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае полуразбавленных водных растворов ПЭО (имеющих $0,75 > C[\eta]_0 \geq 0,15$) при относительно небольших деформациях молекулярных цепей наблюдаемые различия между временем сворачивания $\theta_{св}$ и θ_c незначительны. В то же время значительное деформационное воздействие гидродинамического поля на макромолекулярные клубки приводит к большим различиям в значениях рассматриваемых времен релаксаций, что уже не может быть объяснено в рамках модели изолированных макромолекул. В умеренно концентрированных растворах ПЭО ($C[\eta]_0 \sim 1$) даже при относительно низком деформационном факторе $\theta_{св}$ значительно больше (до 2-х порядков) θ_c , а тем более θ_0 .

Причиной столь больших экспериментально полученных $\theta_{св}$ являются генерируемые в растворе надмолекулярные структуры. Природа этих структур выяснена с помощью анализа фазовых равновесий в системе вода-ПЭО. Полученные данные подтверждают концепцию о смещении кривых фазового разделения под действием гидродинамического поля. Образующиеся при этом в растворе надмолекулярные структуры в большинстве случаев при снятии гидродинамического поля "растворяются" за время их структурной релаксации, но иногда время их растворения может быть довольно значительным.

Понимание природы увеличения режущей способности водно-полимерной гидроструи позволило разработать рекомендации по выбору оптимальных режимов гидроструйной обработки пищевых продуктов резанием.

**РАЗВОРАЧИВАНИЕ ГИБКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В УСЛОВИЯХ
ТУРБУЛЕНТНОГО И ЛАМИНАРНОГО ПОТОКОВ**

The distortions of flexible-chain macromolecules under wall-adjacent turbulent and laminar flows

Pogrebnyak A.V., Perkun I.V., Pogrebnyak V.G.

Ecological Center of scientific and applied research,

Donetsk National University of Economics and Trade named

after M.Tugan-Baranovsky,

31, Shorsa Street, Donetsk, 83050, Ukraine, VGPogrebnyak@gmail.com

It is known that near-the-wall turbulent flows possess quasi-regular space-and-time structure, accompanied by big longitudinal gradients of speed. And this must cause considerable effects of elastic deformation. The same also refers to the problem of non-linear filtration, because filtration flow may also be reduced to the superposition of two kinds of flow - that with stretching and that being out of phase. Strong deformation action of filtration flow on molecular coils is yet to be proven.

It is possible to hope, that the way to understanding and describing phenomena - reduction of turbulent friction by polymer additions and abrupt increase of hydrodynamic drag during the flow of polymer solution through porous media - lies through the study of hydrodynamic effects of big reversible (as well as non-reversible) deformations of molecular coils in flows with stretching.

The considered experimental data of polarizatin-optical study of wall-adjacent turbulence of polymer solutions reducing turbulent friction give a convincing confirmation of a strong deformation effect of a hydrodynamic field on macromolecules under wall-adjacent turbulence. The obtained results support the idea that the mechanism of drag reduction is uniquely related to the process of complete unrolling of macromolecules which cause nonlinear elasticity effects.

Velocity and velocity gradient fields arising at the entrance of a small capillary during the free-converging flow (in conditions of wall-adjacent turbulence and of filtration flow) of aqueous solution of polyethyleneoxide, as well as the degree of the coil-stretch transition of the macromolecule were experimentally studied. The hydrodynamic field arising under the converging flow conditions resulted in a considerable (~60%) degree of polymer stretching which, in turn, led to a readjustment of the hydrodynamic field itself.

The clarified main regularities of macromolecular behaviour in conditions of a current with a longitudinal gradient of speed and the effects of elastic deformations manifested in this case were applied for the solution of many technological problems, connected with protection of environment.

КВАЗИМИЦЕЛЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Quasimicellar model of dissolution of strong crystal substances

Потапова М.А., д.т.н. Стрелюхина А.Н., к.т.н. Михайленко В.Г., д.т.н. Мачихин С.А.

ФГБОУ ВПО «МГУПП»

Процесс растворения кристаллических веществ широко используется в ряде отраслей промышленности, в том числе и в пищевой. Изучением этого процесса занимались многие ученые, разработаны различные теории. Но, как отметил еще Ф. Стренк*, практически безразлично, какая теория применяется, в каждой из них имеется величина, которую нужно определить экспериментально. Это приводит к значительным затруднениям при использовании методик расчета собственно процесса и аппаратов для его осуществления. Изучая процесс растворения кристаллов сахара в воде, мы создали модель растворения с целью устранения отмеченных выше недостатков. Введем понятие квазимицеллы. Она состоит из ядра – кристалла сахара, имеющего кубическую форму, и пограничного адсорбционного слоя биполярных молекул воды. В основе возникновения квазимицеллы лежит явление гидратации, состоящее в связывании дипольных молекул воды полярными группами высокополимеров (сахарозы) с образованием гидратных слоев. Квазимицелла движется в потоке жидкости единым комплексом, состоящим из ядра и адсорбционного слоя. Это обстоятельство дает возможность рассматривать квазимицеллу как элементарный, условно сферический объект растворения. Этот объект будет подвергаться силовому воздействию, развиваемому потоком жидкости, организованным с помощью нагнетающего устройства. Понятно, что в первую очередь силовую нагрузку будет испытывать оболочка квазимицеллы, т.е. ее адсорбционный пограничный слой. Строение квазимицеллы дает возможность изучить поведение пограничного адсорбционного слоя при различных режимах обтекания квазимицеллы растворителем. Пограничный слой является главным звеном в процессе массопереноса.

Предлагается следующая модель процесса растворения. Кристалл (сахара) в окружении растворителя (воды) принудительно перемещается внутри аппарата, в котором установлено устройство, обеспечивающее в определенные промежутки времени заданный градиент скорости между кристаллом и окружающим растворителем. В результате процесса гидратации на поверхности кристалла в течение определенного времени образуется пограничный адсорбционный слой некоторой рассчитываемой толщины. Под воздействием потока растворителя происходит мгновенный срыв пограничного слоя.

* Ф. Стренк. Перемешивание и аппараты с мешалками. Л. «Химия», 1975.

Поверхность кристалла очищается, становясь ювенильной, в этот момент начинает образовываться новый пограничный слой в течение определенного времени. Определенная масса сахара переходит в растворитель, что приводит к изменению концентрации раствора. Размеры кристалла после срыва слоя уменьшаются, поэтому нарастание нового слоя происходит при новых граничных условиях, что должно быть учтено при расчетах.

Таким образом предложена новая квазимицеллярная модель процесса растворения твердых кристаллических тел, использующая в качестве основного эффекта массопереноса явление срыва пограничного слоя с поверхности квазимицеллы при движении последней в режиме наличия градиента скорости.

Для описания кинетики растворения разработан алгоритм расчета процесса растворения кристалла сахара, взятого как вещество, наиболее широко применяемое в пищевой промышленности.

Полученные результаты позволили проследить изменение массопереноса в ходе процесса растворения (табл.1), а также влияние градиента скорости потока обтекания на интенсивность массопереноса.

Таблица 1

Значение массы сахара (в условных единицах **), перешедшего в раствор за один срыв пограничного слоя.

Порядковый номер срыва слоя									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,00	0,55	0,42	0,32	0,26	0,22	0,18	0,15	0,13	0,12

** За 1,0 принята масса сахара, перешедшая в раствор за первый срыв. т.е. при максимальном начальном размере кристалла.

Из полученных расчетных результатов следует: процесс растворения нелинеен, что вызвано уменьшением объема квазимицеллы в ходе растворения; увеличение градиента скорости срыва пограничного слоя приводит к резкому сокращению полного времени растворения; толщина пограничного слоя незначительно уменьшается в течение процесса.

Результаты предварительных экспериментов показали, что предложенная теоретическая модель растворения позволяет описать кинетику процесса массопереноса кристаллического вещества в жидкость.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ДЕФОРМАЦИЮ ЦЕЛЛОФАНА И ПОЛИАМИДА-6

Influence of aqueous electrolyte solutions on deformation properties of cellophane and nylon 6

А.И. Путьина^а, Е.В. Порожденко^а, З.Н. Скворцова^а, А.С. Кечекьян^б

^аХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

^бИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова

Влияние среды на прочностные и реологические свойства твердых тел (известное как эффект Ребиндера) проявляется на различных типах материалов, в том числе на полимерах [1]. Необходимое условие проявления эффекта – родственность материала и контактирующей с ним жидкости, что приводит к сильному снижению межфазной энергии твердого тела на границе со средой. Для гидрофильных полимеров такими средами являются прежде всего вода и водные растворы различного состава [2]. Изучение возможных механизмов влияния воды на свойства полимеров с различной степенью гидрофильности важно в первую очередь потому, что эксплуатация изделий на их основе часто протекает в контакте с водными средами. Влияние жидких сред на механические свойства полимеров может проявляться в различных формах: жидкость может пластифицировать полимер или, снижая его межфазную энергию, облегчать развитие новой поверхности как в процессе деформации, так и при разрушении. В настоящей работе изучалось действие водных растворов электролитов на механические свойства полиамида-6 (ПА-6) и целлофана.

Перед механическими испытаниями образцы целлофана и ПА-6 пропитывались водой или водными растворами хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов. Содержание воды в образцах определялось по предварительно полученным кривым кинетики набухания. Для ПА-6 по методу Зисмана была определена его поверхностная энергия, которая составила 45 ± 2 мДж/м². Межфазная энергия на границе полимера с водой и водными растворами солей рассчитывалась из измеренных значений краевых углов смачивания и поверхностных натяжений соответствующих жидкостей. Была найдена корреляция между относительным изменением массы образцов при их насыщении в водных средах и межфазной энергией полимера на границе с этими средами (рис. 1). Для целлофана такой корреляции обнаружено не было; в этом случае скорость проникновения жидкости в образец определяется ее вязкостью.

Образцы целлофана и ПА-6 испытывали на одноосное растяжение в диапазоне скоростей от 10 до 500 мм/мин. ПА-6 выдерживали в жидкости до насыщения и растягивали на воздухе; целлофан растягивали в жидкости после контакта с ней в течение различного времени. Механические испытания показали, что в случае ПА-6 наблюдаются 3 возможных варианта деформации образцов: хрупкое разрушение, пластическая деформация и автоколебательное распространение шейки. При влагосодержании образцов от 0 до 1,5 % (выдержанные в

растворах LiCl) модуль упругости и предел текучести изменяются незначительно, при повышении содержания воды до 5% происходит резкое падение этих величин, и для более влажных образцов, (растворы NaCl и KCl), механические характеристики соответствуют полностью пластифицированным образцам (рис. 2а). Аналогичные данные получены для целлофана: модуль упругости, соответствующий хрупкому разрушению практически сухих образцов, падает при пропитке раствором LiCl (рис. 2б), при полном насыщении деформация до разрушения достигает 120%. Однако если образцы содержат одинаковые количества растворов различного состава, их механическое поведение определяется подвижностью молекул воды, зависящей от природы растворенной соли: модуль упругости E резко падает с увеличением коэффициента самодиффузии воды в растворах. Резкое повышение величины E (вплоть до значения, соответствующего сухому целлофану) при увеличении скорости растяжения образцов с одинаковым содержанием раствора LiCl также свидетельствует об определяющей роли подвижности молекул воды в процессе деформации.

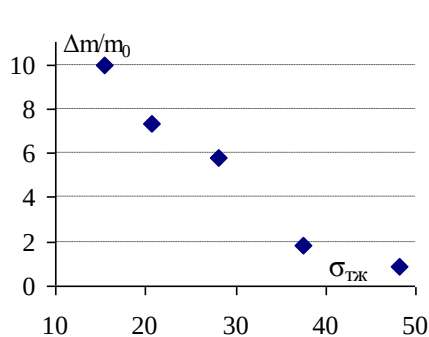


Рис. 1. Зависимость степени набухания ПА-6 от межфазной энергии на границе полимер – жидкость

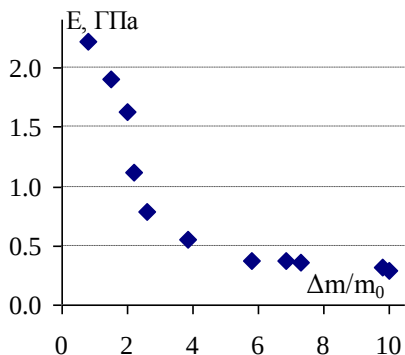
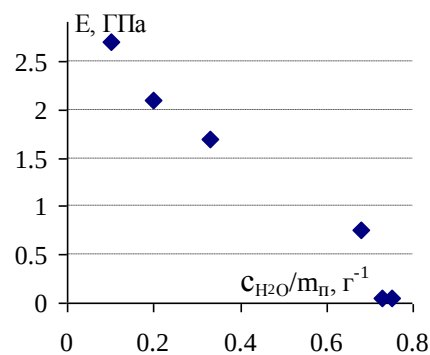


Рис. 2. Зависимость модуля упругости от степени набухания:

а) ПА-6 в различных растворах



б) целлофана в растворе LiCl

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 5. С. 451-548.

2. Анкудинова А.М., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Перцов А.В. // Докл. РАН. 2004. Т.397. №5. С. 633-637.

СРАВНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРНОГО И РАСПЛАВНОГО ФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Comparison of mathematical models of solution and melt forming of polymer films

Пышиноград Г.В., Трегубова Ю.Б.

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, пр-т
Ленина, 46, Шиповская А.Б., Саратовский государственный университет, г. Саратов, ул.*

Астраханская, 83

Существуют два основных способа получения полимерных пленок из растворов или расплавов. Растворный способ является одним из старейших и применяется с полимерами, которые могут не выдержать высокотемпературных процессов. Экструзия полимерного расплава – более современный, экономически выгодный и технологически целесообразный способ производства полимерных пленок. Но на сегодняшний день он не может полностью заменить растворную технологию из-за значительного нагревания полимерного сырья для получения расплава. При этом математическое моделирование этих процессов является актуальной задачей. Ранее были получены математические модели процессов формования пленок указанными способами, которые оказались очень похожими. В настоящей работе проведено сравнение математических моделей процессов растворного и расплавного формования полимерных пленок.

В ходе сравнения были выявлены аналогии, в частности, в модели получения пленок из растворов полимеров коэффициент диффузии играет роль, аналогичную коэффициенту теплопроводности в модели расплавного формования пленок. То же можно сказать и про коэффициент теплообмена и диффузионный массообмен с окружающей средой. Число Вейсберга не существенно влияет на результаты расчетов.

Также были обнаружены различия:

1. В модели расплавной технологии зависимость числа Нуссельта от температуры показательного типа, у растворной – зависимость диффузионного числа Нуссельта от концентрации степенная.

2. Граничные условия для температуры в модели расплавной технологии первого рода, так как известны температуры на выходе из экструдера и на барабане. В случае растворного способа необходимо использование смешанных граничных условий. На выходе из фильеры концентрация известна (условия первого рода), на намоточном барабане же известна только установившаяся концентрация (условия второго рода).

3. Наличие в модели расплавного получения пленок дополнительного слагаемого, связанного с диссипацией энергии при интенсивном растяжении пленки. Последнее различие представляется существенным, поэтому в дальнейшем планируется исследование влияния этого слагаемого на вид получаемых зависимостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №01-12-00033).

**МНОГОМОДОВАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ В ДИНАМИКЕ ТЕКУЧИХ
ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД И ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ТЕЧЕНИЯ НА ЕЕ ОСНОВЕ
MULTIMODE RHEOLOGICAL MODEL IN DYNAMIC POLYMERIC FLUID AND
VISCOMETRIC FLOWS BASED ON ITS**

Пышинограй Г.В., Мерзликина Д.А., Толстых М.Ю.

*Алтайская государственная педагогическая академия, 656031, Барнаул, Молодежная, 55,
pyshnograï@mail.ru*

Экспериментальные исследования демонстрируют нелинейное вязкоупругое поведение полимерных систем. Для описания такого рода поведения были предложены разнообразные модели, примерами которых являются модифицированная модель Прокунина-Леонова, рот-рот модель и расширенная рот-рот модель. Перечисленные модели основаны на представлении о релаксирующих макромолекулах, описываемых единственным (для простоты) релаксационным уравнением. Можно сказать, что модели являются одномодовыми.

Многомодовый характер динамики текучих полимерных сред или множественность релаксационных процессов проявляется уже в случае моделирования разбавленных растворов гибкоцепных монодисперсных полимеров. Это в первую очередь связано с цепным характером строения полимерных молекул. Получаемые при этом зависимости величины времен релаксации от номера моды носят затухающий, обратно пропорциональный квадрату номера моды, или «фраузовский» характер. Увеличение концентрации полимера в системе приводит к возникновению зацеплений макромолекул, их динамика становится более сложной, между частями макромолекулы возникают «длинномасштабные» взаимодействия. Это приводит к дополнительным слагаемым в тензоре напряжений полимерной системы или к учету новых релаксационных процессов со «сверхмедленными» временами релаксации. Полученные в этих работах реологические соотношения достаточно точно описывают соотношения линейной вязкоупругости, частотные зависимости динамического модуля сдвига и модуля потерь. Другой важной задачей в динамике полимерных жидкостей является описание нелинейных, градиентных эффектов.

Очевидно, что в случае описания динамики полидисперсного образца или в случае, когда макромолекула имеет разветвленную структуру, множественность релаксационных процессов играет все более важную роль. При этом зависимость характеристик релаксационного процесса (его время релаксации и его вес в тензоре напряжений) уже не будут иметь «фраузоподобного» вида и требуют обобщения, которые носят феноменологический характер.

Несмотря на это, в основу описания динамики концентрированных полимерных систем должна быть положена достаточно надежная реологическая модель, полученная с использованием мезоскопического подхода. При этом подходе для описания достаточно

медленных тепловых движений макромолекулы используют модельные представления, например модель «бусинок-пружинок». Помимо Раузовских параметров (коэффициент трения бусинок, равновесный размер макромолекулярного клубка и др.), в модель для концентрированных систем нужно ввести параметры, которые учитывают наличие зацеплений в полимерной системе. В данной работе для построения реологического определяющего соотношения используется реологическая модель, 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 для получения реологического определяющего соотношения в случае одной моды был использован микроструктурный подход, позволяющий проследить связь между макро- и микрохарактеристиками полимерной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-01-00033).

ОСОБЕННОСТИ МИКРО- И МАКРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕН / ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Features of micro- and macrorheological properties of mixture melts polypropylene / polivinil alcohol

Резанова Н.М., Цебренько М.В., Мельник И.А., Коршун А.В., Цебренько И.А., Данилова Г.П.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

ул. Немировича-Данченко 2, 01011 Киев, Украина, E-mail:mfibers@ukr.net

Перспективным направлением модификации полимерных волокнистых материалов является уменьшение диаметра филаментов до микро- и наноразмеров. Ультратонкие синтетические волокна с диаметрами от нескольких до десятых долей микрометра получают путем переработки расплавов смесей полимеров. Формование микроволокон одного полимера в среде другого (матричного) – это принципиально новый процесс, в котором количество филаментов и их диаметры не зависят от числа отверстий фильеры, как в классических методах, а определяются химической природой и реологическими свойствами расплавов компонентов смеси.

Цель работы – исследование закономерностей течения и процессов структурообразования в расплавах смесей полипропилен/пластифицированный поливиниловый спирт (ПП/ПВС).

Объекты исследования: смеси ПП/ПВС, содержащие (20÷50) масс. % волокнообразующего полимера (ПП); матричный компонент – ПВС со степенью гидролиза 88,7 %, пластифицированный 7,0 масс. % глицерина. Компоненты смешивали на комбинированном червячно-дисковом экструдере марки ЛГП-25. Реологические свойства расплавов исследовали методом капиллярной вискозиметрии. Эластичность расплавов определяли по величине равновесного разбухания «В» экструдатов. Процессы структурообразования в экструдатах смесей характеризовали средним диаметром микроволокон, дисперсией их распределения по диаметрам и массовой долей каждого типа типов структур (волокон, пленок, частиц).

Полученные результаты свидетельствуют, что отличительной особенностью структурообразования ПП в матрице ПВС является образование жидких струй (микроволокон) во всем исследуемом диапазоне составов, включая область, в которой для других смесей происходит инверсия фаз и имеет место слоистая структура. Известно, что существует конкурирующее влияние реологических свойств расплавов компонентов и концентрации полимера дисперсной фазы на степень диспергирования последнего. В экструдатах исследованных смесей средний диаметр ПП микроволокон составляет (3÷4) мкм, а массовая доля – (66,0÷72,4) %, что свидетельствует о преобладании процесса диспергирования над коалесценцией. Реализацию волокнообразования в смесях ПП/ПВС с

соотношением компонентов близким к области смены фаз можно объяснить тем, что глицерин играет роль не только пластификатора ПВС, а и компатибилизатора данной смеси. В результате улучшается сродства между компонентами на границе их раздела. Снижение межфазного натяжения способствует деформации капель полимера дисперсной фазы, повышению стабильности дисперсии, что приводит к уменьшению среднего диаметра микроволокон и увеличению их однородности по размерам.

Величины вязкости (η) расплавов смесей ПП/ПВС значительно ниже η исходных полимеров: при введении в ПВС 20 масс.% ПП вязкость снижается $\sim$ в 2,4 раза. Повышение концентрации ПП не влияет на величину эффективной вязкости. Установленная закономерность резкого падения η расплавов ПП/ПВС характерна для бинарных смесей полимеров и может быть результатом деформации капель в струи и их ориентации в направлении течения.

В ранее выполненных нами исследованиях было показано, что равновесные величины разбухания экструдатов смесей полимеров, при течении которых образуются микроволокна, в несколько раз превышают этот показатель для индивидуальных полимеров и косвенно характеризуют процесс волокнообразования. Жидкие струи компонента дисперсной фазы накапливают существенные высокоэластические деформации и вносят основной вклад в общую величину разбухания: рост показателя «В» свидетельствует об увеличении доли ПП, которая образует микроволокна, и об уменьшении их диаметра. Установлено, что для экструдатов смесей ПП/ПВС разбухание в несколько раз ниже по сравнению другими смесями, мало зависит от концентрации полимера дисперсной фазы и не коррелирует с результатами их микроструктуры. Это, очевидно, связано с образованием водородных связей между компонентами, что осложняет релаксацию накопленных деформаций.

Таким образом, важной особенностью процессов структурообразования в смесях ПП/ПВС является то, что даже при соотношении компонентов 50:50 не происходит инверсия фаз, а имеет место четкое волокнообразование ПП в матрице ПВС. Ранее установленная закономерность, согласно которой равновесные величины разбухания косвенно характеризуют процесс волокнообразования, не подтверждается для смесей полипропилен/пластифицированный поливиниловый спирт.

ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛЕБОПЕКАРНОГО ТЕСТА ПРИ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИИ И ОБРАБОТКЕ

The change in the rheological properties of baking dough in its preparation and processing

Рогальская Т.С., д.т.н., проф. Стрелюхина А.Н., д.т.н. проф. Мачихин С.А.

ФГБОУ ВПО «МГУПП»

При изучении свойств хлебопекарного теста следует учитывать, что качественные характеристики хлебопекарного теста зависят не только от химического состава входящих в него компонентов, но в значительной мере обуславливаются непрерывно протекающими процессами жизнедеятельности живых организмов – дрожжей и молочнокислых бактерий. В связи с этим свойства пшеничного хлебопекарного теста постоянно изменяются.

Пшеничное хлебопекарное тесто представляет собой систему, обладающую упругостью, пластичностью, вязкостью, способностью к релаксации напряжений и упругому последействию. Реологические свойства хлебопекарного теста зависят от свойств исходного сырья, параметров проведения процесса приготовления. Кроме того, значительное влияние на их формирование оказывают длительность и интенсивность механического воздействия рабочих органов машин во время его обработки: замеса, деления, формования.

Для изучения совместного механического воздействия рабочих органов технологических машин и биохимических процессов на изменение реологических свойств пшеничного теста нами проведены экспериментальные исследования в производственных условиях. Объектом исследования являлось тесто для нарезных батонов, вырабатываемых по ГОСТ 27844-88. Для замеса теста использовали сырье одной партии. Приготовление теста на большой густой опаре осуществляли при параметрах, определяемых технологическими инструкциями предприятия. Дозирование муки и жидких компонентов проводили на дозировочных станциях фирмы «Esteve» (Франция). На тестомесильной машине фирмы «VMI» (Франция) с двумя спиральными рабочими органами осуществляли двухстадийный замес теста: 1 мин при скорости движения рабочих органов 120 об/мин и 9 мин при 240 об/мин. Для деления теста использовали поршневой делитель с пятью мерными карманами типа Doughexpert фирмы «Benier» (Нидерланды). Округление осуществляли на конусном округлителе модели CR 59 фирмы «Werner & Pfleiderer» (Германия). Для закатки тестовых заготовок применяли тестозакаточную машину модели «BM 54B» фирмы «Werner & Pfleiderer-Haton» (Германия) с регулируемой прижимной доской с ограничителями. Выпекали готовые изделия в печи марки ХП1-3,0/63 (Россия).

Исследуемые образцы имели разное время брожения ($\tau_{бр}$) до операции деления: 180 мин и 210 мин. При помощи прибора «Структурометр СТ-1М» контролировали изменение реологических свойств теста после замеса до деления, после деления и формования тестовых

заготовок. Определяли общую, пластическую и упругую деформации, время релаксации и адгезионное напряжение после каждой технологической операции.

При брожении теста в нем интенсивно протекают коллоидные и биохимические процессы. Набухание коллоидов, которое начинается сразу при замесе теста и продолжается во время брожения, приводит к уменьшению количества жидкой фазы. Одновременно, протекает набухание и пептизация белков теста и слизи муки, увеличивая переход веществ в жидкую фазу. Эти процессы в тесте из муки разной силы имеют различную скорость и оказывают значительное влияние на реологические характеристики теста. Интенсивно протекает протеолиз. Вследствие увеличения объема теста из-за накапливающегося углекислого газа, происходит вытягивание и растягивание клейковинных пленок. В процессе механического воздействия при обработке теста эти пленки слипаются, обеспечивая создание в тесте структурного белкового каркаса, который обуславливает формо- и газодерживающую способность теста и мелкую тонкостенную пористость готовых изделий.

В результате исследований установлено, что тесто с $\tau_{бр}=180$ мин и $\tau_{бр}=210$ мин до операции деления имели разные реологические характеристики (таблица 1).

Таблица 1.

Реологические характеристики исследуемого теста

Наименование продукта	Точка отбора пробы	Вид деформации			Относительная пластическая деформация, $H_{пл}/H_0^{1)}$	Время релаксации, с	Адгезионное напряжение, Па
		$H_{общ}$, мм	$H_{пл}$, мм	$H_{упр}$, мм			
Опара	Перед замесом теста в деже	6,8	4,7	2,1	0,235	160	1000
Тесто (время брожения до операции деления $\tau_{бр}=180$)	До делителя	2,1	1,1	1,0	0,055	100	500
	После делителя	3,7	3,1	0,6	0,155	80	857
	После округлителя	3,3	2,6	0,7	0,130	70	857
Тесто (время брожения до операции деления $\tau_{бр}=210$)	До делителя	3,3	3,0	0,3	0,150	70	571
	После делителя	4,6	3,3	1,3	0,165	60	286
	После округлителя	6,3	3,7	2,6	0,185	60	-

¹⁾ H_0 – первоначальная высота пробы теста - 20 мм

Готовый продукт, выработанный из теста с временем брожения $\tau_{бр}=210$ мин, по сравнению с продуктом, выработанным из теста с $\tau_{бр}=180$ мин, обладал меньшей общей

деформацией мякиша, имел более тонкостенную и равномерно развитую пористость, что улучшило показатели качества, определяемые требованиями нормативных документов.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при одинаковом механическом воздействии рабочих органов машин на «живую систему» хлебопекарного теста реологические характеристики тестового полуфабриката изменяются по-разному. Поэтому для создания высокоэффективного оборудования и при реализации действующих технологий необходимо учитывать реологические свойства перерабатываемого продукта, которые в значительной мере влияют на получение готового изделия наилучшего качества.

НАРУШЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРОВИ ПРИ ПОЛИОРГАННОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТИ

Самсонова Н.Н., Климович Л.Г., Рогальская Е.А., Есаян Е.О., Полетаева Г.В.,

ФГБУ НЦ ССХ им. А.Н.Бакулева РАМН (Директор – академик РАН и РАМН Л.А.Бокерия)

Хирургическое лечение пациентов сердечно - сосудистого профиля, особенно при операциях с искусственным кровообращением, может осложниться в послеоперационном периоде полиорганной недостаточностью (ПОН), которая ассоциируется с нарушениями реологических свойств крови с развитием ДВС синдрома, склонностью к микротромбообразованию, потреблению тромбоцитов, факторов свёртывания, угнетению естественных антикоагулянтов и фибринолиза. Причиной острого ДВС-синдрома являются большой объём хирургического вмешательства, массивная трансфузионная терапия, инфекция, гипоксия и др. ДВС характеризуется склонностью к кровоточивости и к органной недостаточности в связи с микротромбообразованием.

Целью нашего исследования было изучение реологических изменений при различных стадиях синдрома ДВС у кардиохирургических пациентов, оперированных в условиях ИК,

Материалы и методы. Обследовано 40 пациентов, осложнённых в послеоперационном периоде инфекцией и ПОН с различными стадиями ДВС синдрома. На аппарате ACL TOP 700 Instrumentation laboratory (USA) определяли количество фибриногена, времена свёртывания, маркёры эндотелиальной дисфункции (АТ, РС, D-D, PAI-1). Количество тромбоцитов и клеток крови определяли на гематологическом анализаторе. Вязкость крови и плазмы при различных скоростях сдвига, степень агрегации эритроцитов и их деформируемость исследовали на отечественном реологическом анализаторе крови. Степень тяжести ДВС-синдрома оценивали в соответствие со шкалой японской ассоциации неотложной медицины (JAAM DIC). Критериями декомпенсированного ДВС считали снижение количества тромбоцитов менее 80 тыс/мкл, удлинение протромбинового времени более 1,2, повышение D-D димера более 400 нг/мл, повышение температуры тела, лейкоцитоз.

Результаты. Проведенные нами исследования показали, что на 3сутки после операции из 40 обследованных пациентов 16 имели декомпенсированный и 24 пациента - компенсированный синдром ДВС. На 5 сутки ещё 8 пациентов перешли в декомпенсированную форму. Группы пациентов достоверно различались по количеству тромбоцитов, по удлинению протромбинового времени и содержанию PAI-1. Показатели вязкости крови и агрегационной активности и деформируемости эритроцитов коррелировали с уровнем фибриногена, D- D, и обратная корреляция отмечалась с величиной PAI-1 и количеством тромбоцитов. Наиболее информативными в плане оценки степени тяжести и 28-дневной выживаемости явился уровень тромбоцитов - по нашим данным 63 (33;86) $p \leq 0,001$ и PAI-1 – 70 нг/мл. Смертность пациентов с декомпенсированным синдромом ДВС в 28-

дневный период превосходила смертность пациентов с компенсированным синдромом в 1,7 раз (50% vs 29%). В связи с тем, что в группах пациентов с разными стадиями синдрома ДВС мы не обнаружили статистически значимых различий тяжести состояния (APACHE II: 28 (21; 32) vs 28 (21; 30)) и степени органной дисфункции (SOFA: 13 (12; 14) vs 12 (9; 14)), мы сделали вывод о том, что синдром ДВС является независимым предиктором органной недостаточности и смертности, а диагностика его тяжести имеет клинико-диагностическую значимость, как для профилактики СПОН, так и для прогноза исхода заболевания. Наши исследования показали взаимосвязь реологических показателей крови с состоянием антитромботического потенциала эндотелия сосудов.

РОЛЬ СЕТКИ ЗАЦЕПЛЕНИЙ ПРИ МЕХАНОТРОПНОМ ФОРМОВАНИИ ВОЛОКОН*Скворцов И.Ю., Антонов С.В., Семаков А.В.**Москва, ИИХС РАН**e-mail: iskvortsov@ips.ac.ru*

Всем хорошо известна способность жидкостей образовывать нити при растяжении. Жидкая нить, как правило, неустойчива и может существовать лишь конечное время, определяемое соотношением капиллярных, инерционных и вязких сил. В этом случае принято говорить, что капиллярная (релеевская) неустойчивость ограничивает время жизни струи обычной жидкости. Однако, это правило перестает работать для растворов полимеров. По мере увеличения концентрации полимера в растворе обнаруживается, что время жизни таких нитей возрастает на несколько порядков по сравнению с характерным временем релеевской неустойчивости. Более того, при растяжении концентрированных растворов полимеров может происходить фазовый распад с образованием упругого волокна, время жизни которого не ограничено. Исследователей давно интересует феномен необычной “живучести” струй полимерных растворов и пока окончательных ответов на этот вопрос не найдено. Целью данной работы является выяснение основополагающих причин этого явления.

Было замечено, что качественное изменение свойств полимерного раствора с ростом концентрации – резкий скачок времени жизни жидких нитей наступает при достижении кроссовера, т.е. при переходе от разбавленных к полуразбавленным и концентрированным растворам. У таких растворов по сравнению с разбавленными растворами появляется новое свойство – способность к волокнуобразованию или прядомость. Это наблюдение было необходимо подтвердить экспериментально. Поэтому основная задача данного исследования заключалась в установлении корреляционной связи между концентрацией растворов, способных к волокнуобразованию, и концентрацией кроссовера ряда полимеров различной молекулярной массы.

В работе были проведены исследования на различных растворах двух десятков полимеров: сополимеров полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде, а также водных растворов полиэтиленоксида и гидроксипропилцеллюлозы (использовали полимеры в широком диапазоне молекулярных масс от 30 до 5000 кДа). Были определены концентрации растворов, при которых образуются долгоживущие струи – “мостики”, соединяющие соседние микрокапли, возникающие при растяжении исходной капли. Образование таких перемычек регистрировали с помощью скоростной видеосъемки. Методом капиллярной вискозиметрии были определены характеристические вязкости растворов и концентрации, соответствующие точке кроссовера. По этим данным построена корреляционная диаграмма в координатах “концентрация начала волокнуобразования – концентрация кроссовера”. Из диаграммы следует, что существует прямая связь между началом волокнуобразования и образованием

сетки зацеплений в растворе полимера. Основной вывод работы состоит в следующем: в разбавленных растворах волокнообразование невозможно; необходимым условием прядомости раствора при растяжении является наличие в нем сетки зацеплений.

Работа поддержана грантом РФФИ №14-23-00003.

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ТЕХНИЧЕСКОГО
УГЛЕРОДА НА СТРУКТУРНЫЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕГО
СУСПЕНЗИЙ В ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ДИСПЕРСИОННЫХ СРЕДАХ.**

**It is the influence of degree oxidation surface particles of technical carbon on structural and
rheological properties of its suspensions in polar and not polar dielectric dispersive
environments.**

Соболев А.А.

Федеральное бюджетное учреждение науки

Институт физической и электрохимии им. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) РФ

117915, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

Представлены результаты исследований структурных, реологических и электрических характеристик суспензий технического углерода с различной степенью окисления поверхности в полярной и неполярной средах, в состоянии покоя и в режиме равновесного сдвигового течения.

Целью данной работы явилось определение влияния степени лиофильности поверхности частиц технического углерода с различной степенью окисленности как модельной дисперсной фазы на структурные, реологические и электрические характеристики его дисперсий не только в неполярной, но и в полярной неводных дисперсионных средах, межчастичное взаимодействие в которых не осложнено применением ПАВ.

В качестве модельных дисперсных систем исследовались суспензии технического углерода со степенью окисления: 0,06; 0,52; 4,2; 19,7 % мас. О, в среде жидкого диэлектрика: неполярная среда — вазелиновое масло, полярная — касторовое масло.

Эксперименты проводились в двух диапазонах скоростей сдвига на двух типах приборов. В диапазоне скоростей сдвига $1,6 \cdot 10^{-1}$ — $1,48 \cdot 10^{-2}$ сек⁻¹ проводились реоэлектрические измерения на установке, описание которой, приводилось в [1]. В диапазоне скоростей сдвига 10^{-5} – 10^{-2} сек⁻¹, измерения проводились на приборе Ребиндера-Вейлера.

Исследованиями показано, что суспензии технического углерода, как в вазелиновом, так и в касторовом маслах, обладают дилатантными свойствами. Предложена трактовка возникновения и смещения дилатантных пиков в суспензиях технического углерода, в сравнении с опубликованной ранее [2], в зависимости от степени окисления поверхности его частиц и природы дисперсионной среды. Рассмотрены возможные механизмы электропроводности суспензий, как в состоянии покоя, так и в зависимости от режима динамического воздействия на них.

В зависимости от степени окисления поверхности были определены структурные характеристики отдельных частиц и первичных агрегатов технического углерода как непосредственно (по результатам электронной микроскопии), так и по [3].

Размеры вторичных агрегатов в суспензиях были определены расчётным путём (по [4]), исходя из экспериментальных значений пределов текучести суспензий. Показано, что значения пределов текучести, при одинаковой степени окисления поверхности частиц, в вазелиновых суспензиях, как правило, ниже, чем в касторовых. Это объясняется наличием сольватных оболочек на поверхности частиц ТУ в касторовых суспензиях. Рассчитанные размеры предполагаемых вторичных агрегатов в вазелиновых и касторовых суспензиях ТУ уменьшаются с ростом степени окисления поверхности частиц. При одинаковой же степени окисления поверхности частиц размеры вторичных агрегатов в вазелиновых суспензиях, как правило, больше, чем в касторовых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Бару Р.Л., Соболев А.А., Урьев Н.Б. // Коллоид. журн. 2003. Т.65. №4. С.441.
2. Соболев А.А., Свистунов Ю.С., Урьев Н.Б.// Коллоид. журн. 2007. Т.69. №5. С. 688.
3. Ключко Б.И., Орехов С.В.//Адсорбция и жидкостная хроматография эластомеров. Материалы III Всесоюзного семинара. 1992. Москва. ЦНИИТЭнефтехим. С.125.
4. Нготаи Ю., Урьев Н.Б., Баттачария С.Н. // Коллоидн. журн. 1995. Т.57. №2. С.220.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПЛУНЖЕРНОЙ
ЭКСТРУЗИИ С ДВОЙНЫМ ОБЖАТИЕМ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**
**Mathematical simulation of solid-phase plunger extrusion with double compression of
composite materials**

Стельмах Л.С., Паришин Д.А., Столин А.М.

ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

(ИСМАН), Московская обл., г. Черноголовка, Россия

(Тел. 8(905)531 55 27 e-mail: stelm@ism.ac.ru)

На основе предложенной модели твердофазной экструзии с двухступенчатым обжатием материала исследовано влияние технологических параметров (радиуса отверстия переходной матрицы, высоты заготовки) и тепловых условий (критерии Био) на длину и плотность получаемых длинномерных образцов.

Одним из перспективных и активно развивающихся вариантов СВС в настоящее время является метод СВС-экструзии для получения длинномерных изделий из хрупких и трудно деформируемых порошков тугоплавких неорганических соединений. В целях нахождения дополнительных способов управления процессом СВС-экструзии и качеством изделий представляется перспективным разработка новых технологических схем этого процесса за счет использования матриц различных конструкций: многоступенчатых, винтовых, угловых и др. В настоящей работе проведено математическое моделирование процесса СВС-экструзии с целью выявления возможностей двухступенчатого обжатия материала. Результаты исследования, представленные ниже, показали, что такая технологическая схема может иметь важные практические последствия. При изучении процесса СВС-экструзии в условиях двухступенчатого обжатия можно выделить следующие вопросы:

--есть ли эффект от двойного обжатия на распределение плотности в выдавленном материале и если есть, то в каких качественно различных режимах он проявляется;

--каковы наиболее оптимальные значения радиуса промежуточной матрицы для достижения наибольшей длины выдавленной части материала.

Математическое моделирование СВС-экструзии в реальных технологических условиях многоступенчатого обжатия способствует развитию такой малоисследованной области, как пластическое деформирование порошковых тугоплавких композитных материалов в области высоких температур.

Результаты исследования, показали, что такая технологическая схема может иметь важные практические последствия. Для стержней большого диаметра (5мм) двухступенчатое обжатие при выбранных параметрах процесса (одинаковых с одноступенчатым обжатием) позволяет получать стержни длиной 97% от максимально возможной, а для одноступенчатого обжатия при этих же параметрах только 72%.

Однако этот результат не имеет общего характера: при экструзии с малыми (1.5мм) радиусами сечения выходного отверстия: экструзия в одну стадию позволяет выдавливать стержень длиной менее 18%, использование двуступенчатого обжата позволяет лишь немного увеличить его длину до 22%. Большая часть материала не выдавливается и происходит закупорка выходного отверстия матрицы.

Важный вопрос применения двуступенчатого обжата состоит в выборе радиуса промежуточной матрицы. В некоторых случаях можно выявить оптимальный переходной радиус, для получения более качественных экструдатов. Зависимость полноты выдавливания от степени деформации через промежуточную матрицу имеет немонотонный характер. Возрастающая ветвь этой зависимости соответствует положительному эффекту двуступенчатого обжата. На падающей ветви время выдавливания увеличивается, а следовательно, при сильном теплоотводе материал не успевает выдавиться и эффект двуступенчатого обжата становится отрицательным. Здесь сказывается конкурентное взаимодействие процессов теплоотвода, уплотнения и выдавливания.

В настоящее время еще трудно проследить все возможности многоступенчатого обжата материала при СВС-экструзии. Один из аспектов практического применения этой технологической схемы является достижение субмикрористаллического состояния материалов с целью повышения их прочностных характеристик. Очевидно, что здесь понадобится сочетание экспериментальных и теоретических исследований.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКТОР В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ДЕФОРМИРОВАНИЯ**

**Rheological factor in a synthesis of inorganic materials in the combustion mode and high
temperature deformation**

Столин А.М.

*ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
г. Черноголовка, amstolin@ism.ac.ru*

При развитии СВС-экструзии возникла необходимость изучения реологического поведения хрупких труднодеформируемых тугоплавких материалов, их способности к пластическому течению в области высоких температур. Отметим, что СВС-материалы - объект особый, с реологических позиций еще мало изученный. Возникает важный вопрос: как правильно измерить реологические свойства этих материалов. Их специфические особенности, по сравнению с объектами классической реологии, делают принципиально невозможным применение известных схем и методов экспериментальной реологии, заставляет заново произвести изучение вискозиметрических течений, реологических координат, приборов и методик решения обратной задачи. Решение перечисленных задач одновременно с развитием приборной базы и накоплением экспериментальных данных, в том числе по динамике структурных превращений в процессе деформирования, составляет содержание научного направления – высокотемпературной реологии и реодинамики порошковых материалов. Исследование тепловых и деформационных процессов в пористых порошковых материалах является ключом к правильному пониманию закономерностей высокотемпературного уплотнения и формования изделий из этих материалов.

Работа выполнена в рамках проекта Программы РАН № 7ОХ "Разработка научных основ твердофазной технологии для получения изделий из новых наномодифицированных полимерных композиционных материалов конструкционного и функционального назначения".

ДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ

Dynamic studies of oils viscoelastic properties

Стрелец Л.А., Богословский А.В.

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Исследованы вязкоупругие свойства среднетяжелых и тяжелых нефтей России, Монголии, Германии. Благодаря использованию осциллирующего (динамического) режима измерения, получена соответствующая информация для образцов с неразрушенной структурой. Работа выполнена на реометр RheoStress 600 (НААКЕ) в измерительной конфигурации конус/плита. Все измерения проводили в диапазоне линейной вязкоупругости, границы которого определялись для каждой из нефтей в серии предварительных экспериментов.

Для сравнительного анализа вязкоупругих свойств, использовали величину угла сдвига фаз δ (УСФ) между приложенным напряжением и деформацией образца. Известно, что для ньютоновской жидкости УСФ = 90° , у идеально упругого тела – 0° . Полученные в ходе эксперимента значения δ всех образцов даны в таблице.

T, °C	Угол сдвига фаз, °			
	Усинская, ТЗ -20°C	Майская, ТЗ 19°C	Тамсагбулаг ТЗ 23°C	Ландау 25°C
10	68.33	12.46	6.89	7.75
15	75.67	12.24	5.42	7.64
20	85.73	17.47	15.32	17.76
30	87.20	70.67	71.80	33.13
40	87.44	72.95	82.29	77.26
50	86.94	68.71	76.78	73.76
60	87.19	—	73.94	71.99
70	87.16	—	—	—

Было показано, что с ростом температуры УСФ исследованных образцов увеличивается, т.е. происходит переход системы от практически твердого тела ($\delta_{\min} = 5.42^\circ, 7.64^\circ$) в состояние жидкости ($\delta_{\max} = 82.29^\circ, 87.44^\circ$).

В ходе эксперимента были получены абсолютные значения вязкоупругих модулей и комплексной вязкости, разница между начальными и конечными значениями которых составляла 6-7 порядков. Поэтому для удобства и наглядности использовались понятия доли упругой компоненты (УК) и доли вязкой компоненты (ВК) комплексной вязкости в процентах для модуля упругости G' и модуля вязкости G'' соответственно. Показана динамика реологических характеристик образцов при нагревании от 10 до 60-70°C и преобладание УК у нефтей на участке ниже их температуры застывания. Отмечено, что температурное изменение УК идет гораздо быстрее, нежели вязкой. Но ВК определяла поведение комплексной вязкости и УСФ, что подтверждалось симбатным изменением графиков зависимости УСФ ($\delta(T)$) и вязкой компоненты ($BK(T)$) от температуры.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ НА ТОЧНОСТЬ ИХ ДОЗИРОВАНИЯ

Free-flowing products physical and mechanical characteristics effect on dosing process accuracy

д.т.н., проф. Стрелюхина А.Н., Петрунин Д.А., д.т.н. проф. Мачихин С.А.

ФГБОУ ВПО МГУПП, г. Москва, Волоколамское ш. д. 11

Точность объемного дозирования сыпучих продуктов, в том числе условия заполнения мерного объема, зависит от ряда физико-механических характеристик дозируемой массы, в частности от насыпной плотности. Эта характеристика связана с порозностью продукта, его гранулометрическим составом, влажностью, слеживаемостью и др.

Для оценки точности дозирования была использована линия, состоящая из дозирующего устройства, отводящего транспортера и устройства весового контроля. Дозирующее устройство - объемного дискретного действия, состоит из вертикального расходного бункера с коническим днищем, внутри которого расположен прерывисто вращающийся вертикальный шнек, приводимый в движение. В конической части бункера для устранения сводообразования установлен механический ворошитель. Контроль уровня продукта в бункере осуществляется ультразвуковым датчиком. Изменение уровня возможно от 300 до 400 мм от края выходного патрубка расходного бункера. Показания датчика используются для включения и выключения загрузки продукта.

Контроль точности дозирования осуществляли устройством весового контроля, состоящим из ленточного транспортера, установленного на весовой платформе. Диапазон взвешиваний от 0,001 до 5кг. Класс точности-0,5. Погрешность взвешивания 0,001кг.

Производительность линии составила 40 упаковок в минуту, при целевой массе упаковки 5,0 кг. Исследования производили на сыпучем продукте с фракционным составом 0,8 - 1,0 мкм. Продукт хранился под навесом в тканых полипропиленовых мешках с полиэтиленовым вкладышем ("Биг бэгах") при температуре от 7 до 18 °С. Время хранения 4 суток.

В процессе эксперимента контролировали влажность продукта и его удельный вес. Отбор проб производили из мешка в 15 точках в 3 слоях. Удельный вес определяли взвешиванием тары объема 1л, влажность - высушиванием навески продукта. Перепад влажности по всему объему "Биг бэга" составил 6%. Перепад насыпной плотности - 7%. Для 5 кг упаковки максимальное отрицательное, регламентированное ГОСТ 8.579-2002, отклонение составляет 1,5% от массы, т.е. 0,075кг. Положительное отклонение для объемного наполнения потребительской тары ГОСТами не регламентируются, но установлено производителем в размере 1%.

В первой части эксперимента продукт из "Биг бэга" высыпали в коническую приемную емкость, выход из которой подходил к бункеру дозирующего устройства. Время проведения

эксперимента 10 минут. В процессе эксперимента израсходован "Биг бэг", массой 2т. Выходной контроль расфасованных упаковок показал 40% бракованной по массе продукции из партии в 402 образца. Максимальный номинальный вес составил 5,186кг, минимальный 4,821кг. Насыпная плотность образцов продукта из приемной емкости составила $1450\text{кг/м}^3 \pm 15\%$. Полученные результаты свидетельствуют о большой вариации насыпной плотности продукта по объему упаковки. Это является следствием слеживаемости и гигроскопичности продукта.

Для снижения влияния неравномерности насыпной плотности продукта была использована система гомогенизаторов, из шнековых конвейеров с переменным шагом. В днище приемной емкости были установлены 3 шнековых конвейера. Перпендикулярно к выходам первичных конвейеров устанавливали другой шнековый конвейер, объединяющий 3 потока. Его выходной патрубок выходил в приемную емкость над дозирующим устройством, из которого продукт через шиберную заслонку попадал в дозатор. Для фасовки был взят продукт из той же партии, хранившийся при тех же условиях, что в предыдущем эксперименте. Контролируемые параметры продукта на входе соответствовали параметрам в предыдущем эксперименте. Выходной контроль показал 6% бракованной по весу продукции из партии в 404 образца. Максимальная масса образца составила 5,056 кг, минимальная масса образца составила 4,918кг. Насыпная плотность продукта из расходного бункера дозатора составила $1450\text{кг/м}^3 \pm 3\%$. Установка шнековых транспортеров-смесителей позволила снизить вариацию насыпной плотности продукта, тем самым повысила стабильность дозирования.

В третьем случае в линии шиберная заслонка была заменена бункерным затвором, после которого располагался горизонтальный шнек. Бункерный затвор вращался прерывисто, подавая необходимое количество продукта в горизонтальный шнек. Так же в приемную емкость был установлен ворошитель, а в шнековый конвейер подведен сжатый воздух для дополнительного ворошения продукта. Выходной контроль расфасованных упаковок показал 2% бракованной по весу продукции из партии в 403 образца. Максимальный номинальный вес составил 5,019кг, минимальный номинальный вес - 4,960кг. Насыпная плотность продукта из приемной емкости составила $1380\text{кг/м}^3 \pm 1\%$.

Выводы.

1. Нестабильность насыпной плотности сыпучих материалов определяет неудовлетворительную точность их объемного дозирования.
2. Применение описанной гомогенизирующей системы позволяет усреднить насыпную плотность и повысить стабильность и точность дозирования.

ВЛИЯНИЕ ХЕЛАТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННУЮ ПОЛЗУЧЕСТЬ КАЛЬЦИТА

Pressure solution of calcite in the presence of chelating agents

Траскин В.Ю., Симонов Я.И., Газизуллин И.Ф., Скворцова З.Н.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Изучение деформационных свойств карбоната кальция в присутствии жидких сред актуально в связи с целым рядом задач, таких как оценка последствий медленной эволюции заводненных нефтяных пластов в карбонатных месторождениях, изучение диагенеза морских осадков, сохранение памятников культуры и природы. Давно обнаруженное пластифицирующее влияние водных растворов на кальцит и арагонит может проявляться в различных формах, среди которых самой яркой является рекристаллизационная ползучесть – ускоренная (иногда на порядки величины) деформация при контакте с жидкостью, растворяющей материал в напряженных участках и переносящей его в места, свободные от напряжений. Учитывая, что эти процессы часто происходят в присутствии природных органических хелатантов (в частности, гуминовых кислот), изучение влияния состава раствора и выяснение механизма этого влияния представляется весьма актуальным. Влияние хелатантов на скорость растворения или осаждения карбоната кальция изучается весьма интенсивно, в то время как практически отсутствуют работы, в которых эти эффекты рассматриваются в условиях действия напряжения.

В данной работе выяснялось, какое действие на скорость компактирования порошков карбоната кальция и на скорость деформации природного известняка при локальном нагружении индентором оказывают соединения, обладающие хелатирующим действием и обычно применяемые для предотвращения образования или для растворения карбонатных отложений: оксиэтилидендифосфоновая, нитрилотриуксусная, нитрилотриметилфосфоновая и этилендиаминтетрауксусная кислоты. Было показано, что при возрастании концентрации всех исследованных веществ (в интервале концентраций от 10^{-9} до 10^{-2} М) наблюдается переход от ускорения деформации (при концентрации, характерной для каждой добавки) к ее замедлению (для некоторых хелатантов – в несколько раз). Измерения скорости растворения монокристаллов кальцита (методом атомно-эмиссионной спектроскопии) и скорости роста частиц CaCO_3 (дисперсионным анализом образующегося при синтезе осадка) в присутствии добавок указывают на определяющую роль адсорбции лигандов в процессе ползучести. Показано, что концентрация, при которой начинается замедление деформации, определяется соотношением констант равновесия адсорбции хелатанта и устойчивости образованного им комплекса в растворе.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГУДРОНА

Rheological properties and stability of compounds based on tar

Урьев Н.Б., Емельянов С.В., Ижик А.П., Кочнев В.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

РФ, 119071, Москва ГСП-1, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

Наблюдаемая тенденция роста спроса в промышленности на продукты переработки нефти приводит к необходимости увеличения скорости их транспортировки при сохранении свойств в случае длительного хранения. Существующая технология, способная удовлетворить возрастающие требования, заключается в смешении высоковязких и низковязких фракций нефти в определенных соотношениях.

Продукты переработки нефти, особенно высокотемпературные фракции, представляют собой сложную композицию, в состав которой входят предельные и непредельные компоненты, имеющие линейное и циклическое строение. Вопросы модификации таких систем рассматриваются во множестве работ, связанных, например, с получением асфальтобитумных композиций, а также разработкой присадок к топливам и маслам.

В данной работе проведены исследования, направленные на разработку нового подхода к получению целевого продукта на основе высоковязкой фракции нефти (гудрон) при существенном снижении доли низковязкой фракции (газойль) за счет введения определенных добавок. Соответственно, по экономическим показателям получаемая композиция не должна уступать промышленному аналогу.

В рамках выполнения работы на ротационных вискозиметрах HAAKE RS-1 и Реотест 2 были получены зависимости вязкости указанных композиций от скорости сдвига при температуре 50°C и 100°C в диапазоне скоростей от 0,5 с⁻¹ до 1000 с⁻¹. Смешение компонентом проводили с помощью лабораторной мешалки с насадкой пропеллерного типа при 150°C.

На первом этапе исследования было выбрано несколько полярных олигомеров, отличавшихся молекулярной массой (от 4000 до 13000). Были изучены композиции на основе гудрона, в состав которых входили также олигомер и газойль. Содержание олигомера в композициях составляло от 0,25 до 2 масс.ч., содержание газойля варьировали от 20 до 30 масс.ч.

Установлено, что введение полярного олигомера приводило к снижению вязкости композиции до требуемой величины при содержании олигомера от 0,5 до 1 масс.ч. при содержании газойля, соответственно от 25 до 22 масс.ч. Однако такие композиции не отличались длительностью хранения. Т.е. со временем наблюдался рост вязкости, что

указывало на изменение морфологии композиции. Установлено, что период сохранения вязкости был длительнее при использовании добавки с большей молекулярной массой.

На следующем этапе исследований при составлении смесей вводили поверхностно-активное вещество (ПАВ) аминного типа. В результате были получены композиции, вязкость которых при хранении при 100⁰С не изменялась в течение месяца.

Показано, что требуемого результата по вязкости и стабильности можно добиться, используя сочетание добавок с разными молекулярными массами в присутствии ПАВ, а также соблюдая очередность их введения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант № 12-03-00473

НЕКОТОРЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ (ОПТИЧЕСКИЕ) ЭФФЕКТЫ В СУСПЕНЗИИ ЭРИТРОЦИТОВ НАГРУЖЕННЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ.

Фирсов Н.Н. Скопина А.В

Российский национальный исследовательский университет

Островитянова, д1, Москва

Нативная кровь, стабилизированная Трилоном Б (0,3 мл 7% раствора на 10 мл крови), смешивалась с наночастицами окиси железа (Fe_2O_3), размеры которых выбраны были более среднего размера доменов. Агрегационное состояние крови определялось на агрегометре LADE (Реомедлаб) [1]. Исходное агрегационное состояние образца приведено на Рис 1. В концентрации 2,4 мл крови + 0,4 мл раствора частиц (около 1000 частиц на одну клетку) при поднесении постоянного магнита с напряженностью поля порядка $3 \cdot 10^{-3}$ тесла происходит резкое увеличение интенсивности обратного светорассеяния (Рис 2), причем этот эффект происходит как в покоящейся крови (I), так и при сдвиговом потоке (II). На интактную кровь действие магнитного поля не обнаружено. Согласно теории обратного светорассеяния [2,3], однако, уровень интенсивности обратного светорассеяния при воздействии магнитного поля как в первом (I), так и во втором (II) случаях при полной сдвиговой дезагрегации (а). Этот эффект говорит о возможном создании структуры эритроцитов и их общей регулярной ориентации по отношению к падающему свету. Обнаруженный эффект достаточно стоек, т.к. при включении в покоящейся жидкости скорости сдвига $2,5 \text{ с}^{-1}$ создание новой агрегационной структуры происходит постепенно (в). Сдвиговое течение эритроцитов ускоряет процесс создания дезагрегационной структуры, которая оказывается устойчивой к сдвигу (с). Уменьшение концентрации магнитных частиц в два раза уничтожает полученный эффект дезагрегации (или создание неизвестной структуры) (Рис 3). При дальнейшем уменьшении концентрации ферромагнитных частиц (до 250 на одну клетку) описанные эффекты не наблюдаются. Перенесение точки воздействия магнитного поля на 90° против вращения не изменило характера воздействия, а только незначительно уменьшало предельный уровень светорассеяния. Хранение крови при комнатной температуре в течение 2 суток при концентрации частиц $1/1000$ приводило к уменьшению конечных размеров агрегатов при спонтанной агрегации и вызывало значительную флуктуацию светорассеяния при ступенчатой дезагрегации. Эти эффекты можно связать с изменением формы эритроцитов, т.е. появлением шиповидных форм.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Rheological properties of polyvinyl alcohol cryogels

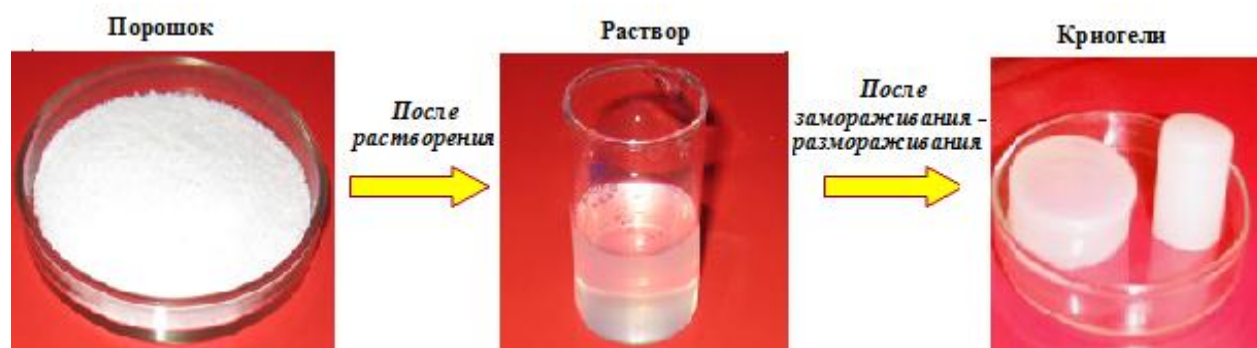
Фуфаева М.С., Манжай В.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти СО РАН, Россия, 634021 г. Томск,

пр. Академический, 4, maria81@ipc.tsc.ru

Водные растворы поливинилового спирта (ПВС) после замораживания и последующего их оттаивания в области положительных температур переходят из вязкотекучего состояния в упругие полимерные тела - криогели, способные к большим обратимым деформациям. Кристаллизация водных растворов ПВС протекает при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже, а температура плавления полученных из них эластичных образцов заметно больше и превышает $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Криогели можно получить только из растворов ПВС достаточно высокой концентрации или из полимерных образцов большой молекулярной массы. В работе экспериментально установлен количественный критерий $C \cdot [\eta] > 2$, при выполнении которого становится возможным реальное формирование криогелей из водных растворов ПВС.



Наличие специфических свойств у формируемых таким простым способом криоструктуратов позволяет использовать их в качестве конструкционных и теплоизолирующих материалов (пенокриогели). В настоящее время они применяются в медицине, пищевой промышленности, при добыче и транспорте нефти, а также для повышения устойчивости противofiltrационных элементов гидротехнических сооружений водохранилищ и для укрепления подвижных грунтов. Поэтому исследование реологических свойств криогелей имеет несомненную актуальность.

Известно, что концентрированные растворы полимеров являются типичными неньютоновскими жидкостями, способными проявлять, например, эффект Вайссенберга. В процессе исследований выявлено, что наличие такого эффекта у растворов ПВС служит качественным индикатором возможности формирования из них криогелей, а отсутствие этого эффекта у раствора свидетельствует о бесперспективности реализации такого намерения. Проявление эффекта Вайссенберга свидетельствует о существовании в среде (растворе) сплошной флуктуационной сетки из взаимно переплетенных полимерных цепей.

Упругие свойства криогелей различного компонентного состава исследовали на двух установках, принцип работы которых основан на реологических моделях Максвелла или Кельвина – Фойхта. Установили, что значения мгновенных модулей упругости криогелей, рассчитанные по закону Гука после проведения измерений на различных установках, независимо от условий деформирования образцов практически идентичны. Но поскольку в процессе релаксации напряжения или развития деформации во времени их численные значения постоянно изменяются, то более объективной оценкой реологических свойств криогелей является время их релаксации.

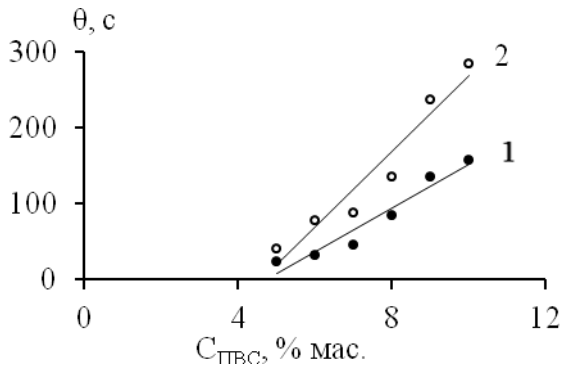


Рис. 1. Зависимость времени релаксации криогелей от концентрации водных растворов образцов ПВС, разной молекулярной массы:
 1 – $M_1 = 75 \cdot 10^3$; 2 – $M_2 = 150 \cdot 10^3$.

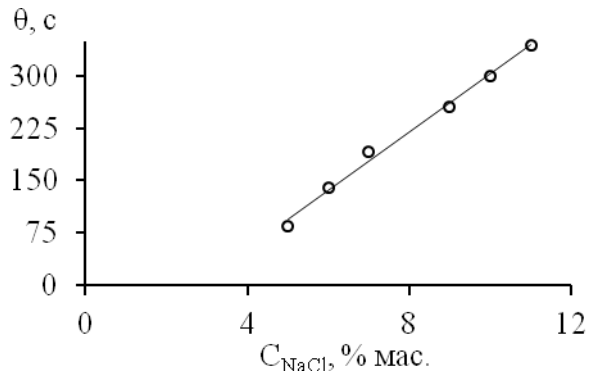


Рис. 2. Зависимость времени релаксации образцов криогелей с содержанием ПВС ($C_{\text{ПВС}} = 5 \% = \text{const}$) от концентрации NaCl, содержащегося в криогеле.

В ходе проведения экспериментов были установлены зависимости времени релаксации образцов от концентрации и молекулярной массы поливинилового спирта (рис. 1), от числа циклов замораживания – оттаивания, а также от присутствия в криогелях кроме воды и ПВС других компонентов (рис. 2).

ВЯЗКОЕ ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ – ВЯЗКОИНЕРТНАЯ ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ ТЕКУЧИХ СРЕД

Viscous aftereffect - fluids of viscous inert deformability

Хусанов И.Н.¹, Мирзоев А.А.²

¹Институт механики и СС АН РУз, Узбекистан, Ташкент.

²Ташкентский архитектурно-строительный институт. Узбекистан, Ташкент.

В технике и технологических процессах используемые материалы, как правило, не являются однородными. Практика свидетельствует о том, что в начально-однородных материалах и средах, при определенных условиях движения и деформирования в них наблюдаются процессы коагуляции и скопления частиц в отдельные группы, которые проявляют коллективные свойства составляющих их частиц. Коллективное свойство, т.е. свойство скопления частиц как единой кинематической и динамической целостной единицы могут существенно отличаться в физико-механическом смысле от свойств отдельных частиц. Данная работа посвящена определению вышеприведенных молярных свойств и установлению закономерностей изменения этих свойств.

Деформируемые среды при движении или относительно покое центра массы среды и деформации её, или какой либо части они проявляют свойство инертной сопротивляемости, определяемой закономерностью, установленной в [1]. Дифференциальная уравнения определяющая напряженно деформационное состояние движущейся среды, в случае вязко-инертно деформируемой среды будет:

$$\tau = f_1 \mu_i (\dot{\gamma} + t_{ret(Kh_1)} \ddot{\gamma}) \quad (1)$$

где $t_{ret(Kh_1)} = \frac{f_2 m_{\ell i}}{f_1 \mu_i}$ - время ретардации или время инертной деформируемости - вязкого запаздывания.

Решением уравнения (1), при $\frac{f_2 m_{\ell i}}{f_1 \mu_i} = const$, относительно скорости деформации будет

$$\dot{\gamma} = e^{-\frac{f_1 \mu_i}{f_2 m_{\ell i}} t} \left(\dot{\gamma}_0 + \frac{1}{f_2 m_{\ell i}} \int \tau e^{\frac{f_1 \mu_i}{f_2 m_{\ell i}} t} dt \right), \quad (2)$$

где τ - напряжение, $f_1 \mu_i$ - динамический коэффициент вязкости, $\dot{\gamma}_0$ - начальная скорость деформации, соответствующая напряжению $\tau_0 / f_1 \mu_i$. Интегрируя второе слагаемое в (2) и считая $\tau = \tau_c = const$ имеем

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau_c}{f_1 \mu_i} + \left(\dot{\gamma}_0 - \frac{\tau_c}{f_1 \mu_i} \right) e^{-\frac{t}{t_{ret(Kh_1)}}}. \quad (3)$$

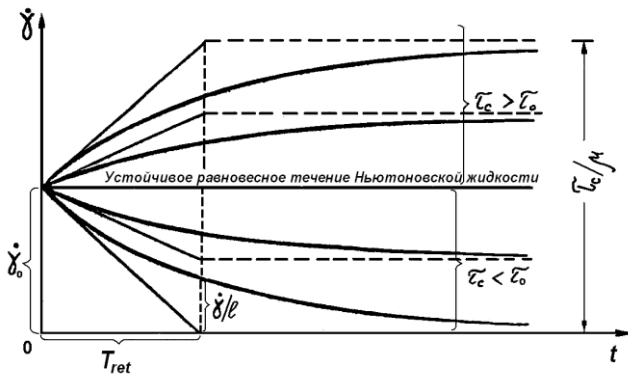


Рис.1. Семейство зависимости скорости деформации от времени.

Из (3) и из рис. 1 при $\tau_c = \tau_0$ имеем случай равновесного течения вязкой Ньютоновской жидкости $\tau_0 = \mu \dot{\gamma}_0$. В вязкой жидкости Ньютона рис.1, вначале при $t=0$ скорость деформации мгновенно достигает значения $\dot{\gamma}_0$ и затем подвергается действию постоянного напряжения τ_c [2].

Если в уравнении (1) второе слагаемое в правой части считать постоянной и равной $m_\ell \ddot{\gamma} = \tau_\sigma = \text{const}$, то будем иметь реологическую модель вязкопластической среды или бингамова тела имеющий вид

$$\tau - \tau_\sigma = \mu_n \dot{\gamma}, \quad (4)$$

где τ_σ - предельное напряжение.

Из анализа выше приведённых соотношений следует, что вязкопластические среды, описываемые уравнением (4), текут и деформируются с постоянной ускоренной деформацией [2].

Следовательно, реологическая модель (1) при определённых условиях, приведенных выше, вырождается в модель вязкой жидкости Ньютона и вязкопластического бингамова тела и в тоже время уравнение (1) описывает более широкий класс структур течений, обусловленных одновременным проявлением двух внутренних механизмов переноса количества движения в текущих и деформируемых средах. Таким образом, вновь введенный реологический параметр m_ℓ является мерой деформационной инертности среды. Если в (3) $\tau_c < \tau_0$, то скорость деформации в жидкости постепенно уменьшается; если $\tau_c > \tau_0$, то она постепенно возрастает с уменьшающейся ускоренной деформацией.

Литература

1. И.Н. Хусанов. О деформируемости сред по инерции. Гидродинамика многофазных сред и теплообмен. Ташкент: Фан, 1987, с.151-155.
2. В.В. Тетельмин, В.А. Язев. Реология нефти. М: Изд.группа «Граница», 2009.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Цурко А.А., Демьянов А.А.

ФГУП "ВНИИМ им. Д. И. Менделеева", 190005, РФ, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19

Научно-исследовательская лаборатория государственных эталонов и научных исследований в области обеспечения единства измерений вязкости и плотности ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» (НИЛ 2302) является хранителем Государственного первичного эталона единицы кинематической вязкости жидкости (ГЭТ 17-96) и Государственного первичного эталона единицы плотности жидкости (ГЭТ 18-2000), а также аккредитована на:

- проведение калибровки и поверки средств измерений вязкости и плотности жидкостей;
- проведение испытаний с целью утверждения типа средств измерений вязкости и плотности;
- аттестацию и изготовление стандартных образцов состава и свойств различных жидкостей, в том числе нефти и нефтепродуктов;
- проведение аттестации испытательного оборудования для метрологического обеспечения характеристик средств измерений;
- разработку и аттестацию методик измерений плотности, вязкости и влагосодержания нефти и нефтепродуктов.

Сегодня НИЛ 2302 изготавливает и аттестует 14 типов стандартных образцов, которые применяются в системе обеспечения единства измерений для:

- ▲ передачи единиц величин от государственных первичных эталонов рабочим эталонам в соответствии с поверочными схемами;
- ▲ для градуировки и калибровки средств измерений;
- ▲ для контроля метрологических характеристик средств измерений при их поверке и испытаниях, в том числе для целей утверждения типа;
- ▲ для оценивания и контроля точности измерений, выполняемых по методикам измерений, при их разработке, аттестации и применении;
- ▲ для аттестации испытательного оборудования;
- ▲ для контроля качества проведения измерений (испытаний, анализов) при аккредитации лабораторий и при инспекционном контроле за их деятельностью.[1,2]

Стандартные образцы, производства НИЛ 2303, опираются на эталонную базу ВНИИМ, являются носителями достоверной информации о физико-химических свойствах и составе различных контролируемых веществ, таких как вязкость, плотность, абсолютное давление насыщенных паров, массовой доли воды в нефти и нефтепродуктах и др.

Одним из основных типов стандартных образцов производства ВНИИМ являются стандартные образцы вязкости жидкости (СО РЭВ) (Таблица 1), которые передают единицу кинематической вязкости жидкости в диапазоне от 0,4 мм²/с до 30 000 мм²/с с относительной погрешностью аттестованного значения, при доверительной вероятности 95 %, не превышающей $\pm 0,2$ % и в диапазоне от 30 000 мм²/с до 100 000 мм²/с с погрешностью не превышающей $\pm 0,3$ %. СО РЭВ могут быть аттестованы в диапазоне температур от + 10 °С до + 100 °С.

Таблица 1 Стандартные образцы вязкости жидкостей ВНИИМ

Регистрационный номер	Индекс	Интервал значений кинематической вязкости, мм ² /с, при 20 °С	Интервал значений динамической вязкости при 20 °С, мПа·с	Границы относительной погрешности (P=0,95), $\pm\delta$, %
04.01.028 (ГСО 8586-2004)	РЭВ-2	1,70 – 2,30	1,30 – 1,80	0,2
04.01.029 (ГСО 8587-2004)	РЭВ-5	4,00 -6,00	3,00 – 5,00	0,2
04.01.030 (ГСО 8588-2004)	РЭВ-10	9,00 – 12,00	7,00 – 10,0	0,2
04.01.031 (ГСО 8589-2004)	РЭВ-20	17,0 – 23,0	15,0 – 21,0	0,2
04.01.032 (ГСО 8590-2004)	РЭВ-30	26,0 – 35,0	23,0 – 31,0	0,2
04.01.033 (ГСО 8591-2004)	РЭВ-40	34,0 – 46,0	31,0 – 38,0	0,2
04.01.034 (ГСО 8592-2004)	РЭВ-60	51,0 – 69,0	46,0 – 79,0	0,2
04.01.035 (ГСО 8593-2004)	РЭВ-80	68,0 – 92,0	61,0 – 77,0	0,2
04.01.036 (ГСО 8594-2004)	РЭВ-100	85,0 – 116	76,0 – 104	0,2
04.01.037 (ГСО 8595-2004)	РЭВ-150	127 - 172	111 – 155	0,2
04.01.038 (ГСО 8596-2004)	РЭВ-200	170 – 230	153 – 207	0,2
04.01.039 (ГСО 8597-2004)	РЭВ-300	255 – 345	230 – 310	0,2
04.01.040 (ГСО 8598-2004)	РЭВ-600	510 – 690	459 – 621	0,2
04.01.041 (ГСО 8599-2004)	РЭВ-1000	850 – 1150	765 – 1035	0,2
04.01.042 (ГСО 8600-2004)	РЭВ-2000	1700 – 2300	1530 – 2070	0,2
04.01.043 (ГСО 8601-2004)	РЭВ-4000	3400 – 4600	3060 – 4140	0,2
04.01.044 (ГСО 8602-2004)	РЭВ-6000	5100 – 6900	4590 – 6210	0,2
04.01.045 (ГСО 8603-2004)	РЭВ-10000	8500 – 11500	7650 – 10300	0,2
04.01.046 (ГСО 8604-2004)	РЭВ-30000	25500 – 34500	22900 – 31000	0,3
04.01.047 (ГСО 8605-2004)	РЭВ-60000	51000 – 69000	45900 – 62100	0,3
04.01. 048 (ГСО 8606-2004)	РЭВ-100000	85000-115000	76500-103500	0,3

Библиографический список

1. Каталог «Стандартные образцы нефти и нефтепродуктов ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». – СПб.
2. www.lab2302.ru [Электронный ресурс].

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ВЯЗКОСТИ

The history of development of viscosity measurements

Цурко А.А.

ФГУП "ВНИИМ им. Д. И. Менделеева", 190005, РФ, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19

Вязкость материала имеет исключительно важное значение для определения его качества. Особенности строения материалов наиболее ярко проявляются в значениях вязкости. В отличие от низкомолекулярных простых жидкостей, имеющих вязкость близкую к нулю, как у гелия при температуре ниже 2,6°C, вязкость макромолекул полимеров простирается до 10 Па*с и более.[1]

Такие сильные эффекты изменения вязкости позволяют производить надежные измерения качества материалов в процессе их производства, применения и хранения. Вискозиметрический метод анализа материалов нашел широкое применение не только в практике научных исследований для анализа структуры макромолекул и определения молекулярной массы, но также при оценке показателей качества жидких продуктов, производимых различными отраслями промышленности.

Теория вискозиметрического метода измерений основана на решении уравнений гидродинамики сплошной среды. Под значением вязкости общепринято понимать коэффициент трения η при поступательном или вращательном движении тела в окружающей его жидкости.

Опубликование решений дифференциальных уравнений Навье-Стокса для течения жидкости по капилляру, между соосно вращающимися цилиндрами, конусами. Сферами, для движущегося в жидкости шара позволило разработать приборы, дающие результаты в единицах длины, массы, времени (Па*с).

Строгое решение уравнений Навье-Стокса получено при введении ряда предположений. Например, для простейшего случая движения шара диаметром d в жидкости известна формула Стокса: $F = 3 * \eta * V * d$, где F – сила, действующая на шар; V – скорость движения шара; η – вязкость жидкости.

При выводе этого соотношения предполагалось, что отсутствует скольжение на границе раздела «шар-жидкость» и окружающая шар жидкость рассматривалась как непрерывная среда.

Для течения жидкости по капилляру Пуазейлем найдено соотношение: $Q = \frac{\pi * P * r^4}{8 * L * \eta}$, где Q – расход жидкости через капилляр длиной L ; P – перепад давлений на концах капилляра; r – радиус капилляра.

Это соотношение выведено также при использовании ряда допущений.

Для проведения абсолютных измерений скорости движения жидкости по капилляру, вращения или поступательного движения тела в жидкой среде необходимо строгое решение

Навье-Стокса. Однако, граничные условия для этого настолько сложны, что такой подход становится практически невозможным.

Поскольку потребность в оценке вязкости жидкости в промышленности существовала давно. Первыми появились достаточно простые разновидности вискозиметров, измеряющие вязкость в условных единицах – как правило, в секундах времени истечения из сосудов определенной формы (вискозиметры Энглера, Сейболта, Редвуда и др.).

Несмотря на простоту, существенным недостатком работы с такими приборами является то, что результаты измерений одной и той же жидкости, получаемые на разных приборах, не возможно сравнить. Поэтому нормирование характеристик вязкости в стандартах на продукцию производят с указанием типа прибора, которым ее измеряют. (Например, вязкость в ВУ, т.е. вязкость, полученная на вискозиметре ВУ).

Развитие международной торговли, конкуренция товаропроизводителей, предъявляют жесткие требования к качеству продукции. Введение перспективных технологий в производство – важнейшее условие обеспечения качества материалов – не возможно без проведения измерений их вязкостных характеристик. Существует прямая зависимость между качеством продукции и точностью измерений.

Для повышения точности измерений вязкости материалов созданы приборы, в основу работы которых положены упрощенные уравнения, связывающие вязкость исследуемой жидкости со скоростью движения в ней шара определенного диаметра, или со скоростью течения самой исследуемой жидкости по капилляру, а также скоростью затухания колебаний осциллятора, помещенного в жидкость.

Несмотря на разнообразие методов преобразования механической величины в электрическую, возможности получения информации в цифровом виде и кодирования результатов, точность измерений вязкости остается невысокой из-за того, что решение уравнений механики вязкой жидкости получены для идеальных жидкостей, а на практике приходится сталкиваться с реальными. Для повышения точности измерений вязкости, приборы калибруются по жидкостям с известной вязкостью.

Первоначально значение вязкости таких градуировочных жидкостей брались из справочников. В 1934 году в СССР действовал стандарт, в котором указывались вязкости десяти химически чистых жидкостей. В Англии был принят стандарт, в котором в качестве стандартных образцов вязкости рекомендовались водные растворы сахарозы различной концентрации. Однако, скоро обнаружилось несоответствие вязкости рекомендованных градуировочных жидкостей друг другу, кроме того, они обеспечивали измерения вязкости лишь в пределах двух порядков величин.

Вопросами измерения вязкости во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева занимаются с 1938 года.

За прошедшие года выполнены исследования, позволяющие установить единство измерений вязкости в стране. Это единство обеспечено разработкой и внедрением в практику эталонных, образцовых и рабочих приборов.

Библиографический список

1. Woods A. D. B., Hollis Hallet A. C. The kinematic viscosity of liquid helium II. Can. J. Phys., 1959.

ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПШЕНИЧНОГО ТЕСТА ПРИ СМЕШЕНИИ ИНГРЕДИЕНТОВ

Management concepts of rheological properties of wheat dough during mixing of ingredients

Черных В.Я.

*Центр реологии пищевых сред ГНУ ГОСНИИХП Россельхозакадемии, 107553 г. Москва,
ул. Большая Черкизовская, д. 26А; e-mail: polybiotest@rambler.ru*

Одной из актуальных проблем, стоящих перед хлебопекарной промышленностью Российской Федерации является получение готовой продукции стабильного качества при переработке различных партий сырья, отличающихся между собой технологическими свойствами.

Первостепенной технологической операцией производства хлебобулочных изделий, предопределяющей протекание всех стадий процесса производства и качество конечной продукции, является замес теста.

Реализация данной технологической операции при производстве пшеничного хлеба происходит с использованием тестомесильных машин непрерывного и периодического действия, отличающихся между собою как формой месильных емкостей или дежей, так и формой и количеством месильных органов и частотой их вращения.

Исследование процесса образования пшеничного теста при замесе сводится к формированию вектора численных параметров, однозначно описывающих его реологическое поведение. Определение этих параметров является метрологической базой для разработки технологических критериев и математической модели замеса теста и управления его свойствами с учетом хлебопекарных свойств перерабатываемого сырья и рецептуры производимых хлебобулочных изделий.

Целью настоящей работы является формирование принципов или методологии управления операцией смешения рецептурных ингредиентов в рамках разработанной параметрической модели замеса пшеничного теста.

Основополагающей собственной характеристикой тестомесильной машины или первостепенным управляемым параметром является масса замешиваемого теста. Она должна быть всегда постоянной для данной тестомесильной машины, с учетом её конструктивных особенностей. При этом консистенция замешиваемого теста с учетом его массы для конкретной рецептуры вырабатываемых изделий должна иметь рациональное, ранее установленное значение (в лабораторных условиях) с помощью приборов Mixolab или Farinograph.

Перенос консистенции теста из лабораторных условий в производственные осуществляется по удельной интенсивности замеса теста, рассчитываемой по формуле:

$$I_{y\partial} = \frac{2\pi n \cdot M_{кр}}{Gm \cdot 1000}, \text{ кгДжс/кг} \cdot \text{с};$$

- **G** - масса замешиваемого теста, кг;
- **M_{кр}** – показатель консистенции теста в момент его готовности (величина максимального крутящего момента на приводе месильного органа), Н·м;
- **n_м** – частота вращения месильных органов, с⁻¹

Применительно к тестомесильным машинам дискретного действия, например, отечественного производства - «Прима 300», с учетом разработанной параметрической модели замеса теста, принципы управления реологическими свойствами пшеничного полуфабриката сводятся к:

- калибровке потребляемой активной электрической мощности электроприводом месильного органа в единицах консистенции – *е. Ф.* - единицы прибора «Farinograph»;
- установлению водопоглотительной способности муки с учетом рецептуры теста;
- определению количества воды и рецептурных компонентов с учетом фактической влажности муки, её водопоглотительной способности и массы замешиваемого теста;
- установлению кинетики изменения потребляемой активной мощности на приводе месильного органа при первой частоте вращения месильного органа (1-я стадия замеса) и регулированию (при необходимости) консистенции теста;
- установлению кинетики изменения потребляемой активной мощности на приводе месильного органа при второй частоте вращения месильного органа (2-я стадия замеса) и фиксированию экстремального значения потребляемой мощности и останову работы тестомесильной машины.

Литература:

1. Черных В.Я., Милюкова Е.Д. Салапин М.Б. Технологические критерии оптимизации процесса замеса пшеничного теста// Изв.ВУЗов. Пищевая технология.-1989.-№ 5.-С.44-47.
2. Черных В.Я., Воробьева Л.И., Милюкова Е.Д. Определение оптимальной температуры пшеничного теста после замеса// Хлебопродукты.-1992.-№ 12.-С.22.
3. Черных В.Я., Артамонов А.В., Максимов А.С., Семаков А.В., Шумов А.В. О создании информационно-управляющей системы при замесе пшеничного теста. Хранение и переработка сельхозсырья, №8.- 2012. – с. 8-11.
4. Артамонов А.В., Черных В.Я., Максимов А.С., Семаков А.В., Шумов А.В. Методология управления замесом пшеничного теста. Хранение и переработка сельхозсырья, №7.- 2012. – с. 19-21.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ СДВИГА НА ВЯЗКОСТЬ НЕФТИ

Influence of composition, temperature and shear stress on oil viscosity

Чеканцева Л.В., Манжай В.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, tomsk-1@mail.ru

Высокое содержание асфальтенов, смол и парафинов (АСП) в нефтях различных месторождений придает им аномальные свойства, что значительно осложняет добычу и трубопроводный транспорт углеводородной продукции. Для технологически грамотного решения этой проблемы необходима полная информация о составе нефтей и об особенностях их реологического поведения в широком диапазоне температур при перекачке с различными скоростями сдвига. Поэтому в работе использованы нефти Усинского, Арчинского и Могдинского месторождений, каждая из которых имеет свои особенности в компонентном и групповом составе (таблица). Были изучены реологические свойства трех образцов нефтей с высоким содержанием: а) асфальтенов и смол (АС), б) асфальтенов, смол и парафинов (АСП); в) с доминирующей долей смолистых соединений (С).

Нефть	Содержание, % масс.				Е _в , кДж/моль
	Парафины	Бензольные смолы	Спирто- бензольные смолы	Асфальтены	
АС (Усинс.)	1,1	12,5	18,6	9,9	78
АПС (Арчинс)	6,3	12,4	4,9	2,9	66
С (Магдинс.)	0,96	15,44		0,14	27

Экспериментальное определение зависимости вязкости нефтей от температуры и скорости сдвига проводились с использованием программируемого вискозиметра DV-II+PRO компании «Брукфильд» и вискозиметра «Реотест.2.1». Показано, что все исследованные нефти склонны к образованию надмолекулярных структур, поэтому они обладают ярко выраженными неньютоновскими свойствами. Количественную обработку результатов экспериментов проводили с использованием уравнений Освальда де Вилля и Бингама – Шведова, а также уравнения Френкеля – Эйринга, по которому были рассчитаны энергии активации вязкого течения (Е_в) и размеры коллоидно-дисперсных частиц нефти.

Установлено, что при увеличении скорости сдвига энергия активации вязкого течения возрастает, а размеры кинетически независимых фрагментов системы уменьшаются. Последнее особенно характерно для нефтей с высоким содержанием асфальтенов и смол.

ВЛИЯНИЕ КРУПНЫХ ДОБАВЛЕНИЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРЕХОВЫХ КОНФЕТНЫХ МАСС

The influence of major additions on rheological properties of the nut candy mass

Чувахин С.В.

Московский государственный университет пищевых производств

125080, Москва, Волоколамское ш., 11

В кондитерском производстве для расширения ассортимента, придания конфетам оригинальных вкусовых качеств используют различные добавки (дробленые орехи, вафельную или сухарную крошку, кукурузные хлопья или порошок, и т. п.). Пралиновые массы относятся к дисперсным гетерогенным средам, твердой фазой которых являются частицы растертых ядер ореха и кристалликов сахара (размер частиц порядка 30 мкм). Присутствие в таких системах частиц более крупных, чем твердую фазу, влечет за собой изменение реологических свойств, что может повлиять на результат формирования корпусов.

Количество частиц можно оценить их массовой долей по рецептуре и средним размером. Для изучения влияния частиц на реологические свойства кондитерских пралиновых масс, была использована матрица 2^3 полного факторного эксперимента. Верхний и нижний уровни массовой доли (x_1 , в %) и размеров частиц (x_2 в мм) приняты на основе анализа рецептур на пралиновые сорта конфет с добавками. Температуру (x_3 , в $^{\circ}\text{C}$) выбирали с учетом, применяемых на производстве.

Методика опытов состояла в следующем. Пралине для конфет «Белочка» смешивали с необходимым по рецептуре количеством маслом какао и дробленным лесным орехом, дисперсность частиц и массовая доля которого соответствовали плану. Подготовленную массу помещали в вискозиметр REOTEST 2, термостатировали и снимали кривую течения по методике, приведенной в инструкции.

Кривые течения были аппроксимированы степенной функцией, коэффициенты которой были приняты в качестве функций отклика. Проверка значимости коэффициентов регрессии, что они значимы лишь для коэффициента консистенции (K). Окончательно уравнение в физических переменных имеет вид: $K = 2910 + 29,3x_1 + 519x_2 - 51,6x_3$

Из формулы следует, что при увеличении (уменьшении) массовой доли частиц на 1% K увеличивается (уменьшается) примерно на 2%. Увеличение (уменьшение) температуры на 1°C дает уменьшение (увеличение) K на 1,5—2%. Рецептура и температура на производстве строго контролируются. Отклонение же размера частиц на 0,5 мм от среднего изменит K и, следовательно, вязкость, на 15—20%. Поэтому необходимо строго разделять крупные добавки по фракциям для получения стабильных свойств формуемой кондитерской массы.

ПОЛИСАХАРИДЫ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Polysaccharides in aqueous media

Ямпольская Г.П.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра коллоидной химии.

Полисахариды – полимерные углеводы, построенные из моносахаридных остатков, соединенных гликозидными связями. Разветвленные, а также анионные (содержащие карбоксильные или сульфатные группы) полисахариды растворимы в воде.

Полисахариды широко используются в промышленности, как гелеобразователи и стабилизаторы эмульсий и др. Образование гелей полисахаридов происходит при определенной концентрации при охлаждении раствора или при нагревании (например, производные целлюлозы). Гели полисахаридов, наполненные лекарственными веществами, включая белки, представляют интерес для трансмукозальной доставки. В докладе рассматриваются свойства капа-каррагенана и ГПЦ.

к-Каррагенан (к-К) – сульфатированный, отрицательно заряженный полисахарид образует термообратимый гель в присутствии солей. Соли инициируют образование двойных спиралей, агрегирование которых приводит к образованию сильного геля. Сродство к моновалентным ионам отвечает ряду: $R^+ > Cs^+ > K^+ > NH_4^+ > (CH_3)_4N^+ > Na^+ > Li^+$.

В работе изучены реологические свойства в динамическом режиме (в линейной области) гелей к-К и в смесях с лизоцимом -Лз (0.5мг/мл) в присутствии неспецифического для гелеобразования иона Na^+ . Отмечено повышение c^* до 3%, а также необходимой концентрации соли. Точка перехода гель – золь для 3% геля каррагенана в 0.4 М NaCl, равна 46°C. В присутствии Лз точка перехода гель – золь увеличивается на 2 градуса. Отмечено медленное высвобождение лизоцима из геля в водную среду. Методом ИК спектроскопии показано увеличение α -спиральности белка в геле, что свидетельствует о взаимодействии между полисахаридом и белком, а его выход из геля обеспечивается сегрегированным белком, локализованным в межсеточном пространстве. Данные согласуются с результатами работ по изучению гелей альгината с белками. Гели к-К совместимы с микроэмульсиями, содержащими белок. Такие композиционные системы обеспечивают быстрый выход белка в принимающую среду.

ГПЦ - нейтральный эфир целлюлозы, гибкий, гетерогенный полисахарид вследствие разного замещения (DS) гидроксильных групп глюкозы в целлюлозе на $-OCH_2CH(OH)CH_3$ группы. Полное замещение соответствует DS=3. Однако, гидроксипропиленовая группа содержит гидроксил, который также может этерифицироваться в процессе получения ГПЦ. В этом случае число молей (MS) гидроксипропиленовых групп 3. Заметим, что все свойства ГПЦ определяются структурой молекул и М.м. Практическое использование ГПЦ поражает многообразием. При этом механизмы действия НРС в самых разных системах, как правило, не

ясны. В связи с этим представляет интерес анализ данных физико-химических, коллоидно-химических и реологических в системах вода/ГПЦ. Свойства растворов не зависят от pH, соли увеличивают вязкость растворов, а при больших концентрациях наблюдается высаливание (уменьшение растворимости ГПЦ). ГПЦ обладает поверхностной активностью с максимальным понижением σ до 40-45 мН/м. Зависимости $\sigma(C_{\text{ГПЦ}})$ аналогичны изотермам мицеллообразующих ПАВ, это позволяет думать, что молекулы агрегируются в точке излома. Возможно, целлюлозный скелет сворачивается в супрамолекулярную спиральную структуру. ГПЦ образует высокоэластичные (преимущественно, эластичные) монослои на границе вода/воздух.

Фазовая диаграмма раствор ГПЦ - температура достаточно сложна. Обычно принимают, что водный раствор ГПЦ имеет нижнюю критическую температуру при $\sim 45^\circ\text{C}$, но эта температура зависит от структуры молекул. При температурах ниже критической ГПЦ растворяется в воде с образованием изотропного раствора. По мере увеличения концентрации молекулы ГПЦ медленно упорядочиваются с образованием холестерической фазы, в условиях течения превращающейся в нематическую фазу. При температуре выше критической ЖК образуются независимо от концентрации.

В основном исследована вязкость растворов НРС при различных концентрациях в стационарном режиме при комнатной температуре. Кривые течения отражают нелинейные вязкоупругие свойства. ГПЦ образует многочисленные гели под влиянием различных модификаций молекул ГПЦ. Для ГПЦ характерно аномальное гелеобразование при повышении температуры в присутствии ионных ПАВ. Неионные ПАВ не влияют на свойства ГПЦ. Разработаны методики получения гелей ГПЦ от непористых до пористых с размером пор варьирующихся от макро – до нанопор.

СПИСОК АВТОРОВ

А

Абдусалимов А.В.	137
Абрамян М.В.	150
Андрианова Я.В.	38
Антонов С.В.	26, 83, 168
Антонова Н.	107, 110
Ануфриев Р.В.	39, 134
Аринина М.П.	41
Ахуба Л.О.	37, 80

Б

Бажин П.М.	45, 142
Базилевский А.В.	18
Баранова О.А.	38
Барская Е.Е.	43
Богословский А.В.	46, 116, 175
Бородин И.П.	48
Бородулина Т.А.	83
Бранцева Т.В.	83
Бродский В.А.	69
Булычев Н.А.	50
Быков А.Г.	19
Быкова Н.Ю.	52

В

Вагнер С.А.	20
Викторова Е.Н.	122
Виланская С.В.	101
Виноградов Ю.А.	54
Возняковский А.П.	57, 59
Волков В.С.	61
Волкова Г.И.	39, 134
Вольфсон С.И.	63
Воронько Н.Г.	65

Г

Гаврилова С.А.	130
Газизуллин И.Ф.	178
Гамлицкий Ю.А.	21
Ганеева Ю.М.	43
Герасин В.А.	67
Глазырин А.В.	120
Голикова О.А.	50

Голова Л.К.	136
Голубев В.П.	103
Гончаровский Д.А.	105
Горбунова И.Ю.	69
Гусева М.А.	67

Д

Данилевич В.В.	120
Данилова Г.П.	161
Дедов И.И.	130
Демьянов А.А.	70, 72, 186
Деркач С.Р.	65

Е

Евтушенко А.М.	75
Емельянов С.В.	74, 87, 179
Ермолаев Г.С.	77
Ершова Л.И.	37, 80
Есаян Е.О.	166

Ж, З

Жабыко И.И.	65
Журавский Н.А.	101
Затонских П.В.	81
Зиганшин Р.Х.	88
Золотухина С.Ю.	38

И

Ибатуллина А.Х.	59
Ибрагимов Т.Р.	125
Иванов В.С.	85
Иванов В.Т.	88, 91
Игнатенко В.Я.	83
Игнатова А.А.	88, 91
Ижик А.П.	87, 179
Ильин В.И.	69
Ильин С.О.	23, 41, 83, 96
Ионова В.Г.	88, 91, 107, 110
Исупова Л.А.	120

К		Манжай В.Н.	137, 182, 193
Калиниченко В.А.	94	Маратканова Е.А.	139
Карпухина Е.А.	96	Мартыненко А.И.	141
Кербер М.Л.	69	Мачихин С.А.	154, 163, 176
Кечекьян А.С.	156	Мельник И.А.	161
Кирсанов Е.А.	97	Меняшев М.Р.	141
Кислогубова О.Н.	50	Мерзликина Д.А.	159
Клещева Н.А.	141	Мещерякова Л.М.	37
Климович Л.Г.	166	Мирзоев А.А.	184
Ковалева Ю.А.	130	Мирошников Ю.П.	28
Кожевников И.С.	116	Михайленко В.Г.	154
Колюжный О.Ю.	146	Михеев М.В.	142
Кондратьева М.В.	99	Мокеев А.А.	103
Коробко Е.В.	101, 103	Мусин И.Н.	63
Королев А.А.	122, 125	Н	
Коротова А.И.	69	Наумова С.В.	50
Коршун А.В.	161	Новосадов В.С.	144, 146
Корячкин В.П.	105, 114	Носков В.А.	19
Костова В.К.	107, 110	О	
Костюк А.В.	83	Овчинников М.М.	38
Котомин С.В.	113	Онучин Д.В.	69
Кохановская О.А.	139	Охотникова Е.Е.	43
Кочнев В.И.	179	П	
Кошелев В.Б.	130	Паршин Д.А.	148, 172
Кошелев К.Б.,	118	Патлажан С.А.	20
Крашенинникова И.Г.	75	Пахомов П.М.	38
Кругляков В.Ю.	120	Перкун И.В.	153
Кузьмин Н.И.	54	Петрунин Д.А.	176
Кулезнев В.Н.	24	Плющ М.Г.	150
Куликов Д.А.	130	Погребняк А.В.	151, 153
Куличихин В.Г.	26, 136	Погребняк В.Г.	153
Курганов А.А.	122, 125	Полетаева Г.В.	166
Кухтенкова А.А.	128	Попова Н.И.	141
Л		Попова Т.П.	122, 125
Ланцова В.Б.	88, 91, 110	Породенко Е.В.	156
Лин М.Д.	130	Потапова М.А.	154
Ломовской В.А.	128	Путина А.И.	156
Лоскутова Ю.В.	132, 134	Пышнограй Г.В.	118, 158, 159
М		Р	
Макаров И.С.	136	Раздьяконова Г.И.	139
Макарова В.В.	96	Резанова Н.М.	161
Малкин А.Я.	27		
Малюкова Е.Б.	50		

Рогальская Е.А.	166	Фирсов Н.Н.	35, 107, 181
Рогальская Т.С.	163	Фокина А.С.	107, 110
Рожков А.Н.	18, 94	Фомин В.Н.	50
Романов Г.В.	43	Френкин Э.И.	81
		Фуфаева М.С.	182
С		Х	
Сабекия Ж.Д.	37	Харина И.В.	120
Савкин Д.И.	57	Хижняк С.Д.	38
Самсонова Н.Н.	150, 166	Хусанов И.Н.	184
Семаков А.В.	30, 81, 99, 168		
Сепп Е.К.	88	Ц	
Сивов Н.А.	131	Цебренько И.А.	161
Симонов Я.И.	178	Цебренько М.В.	161
Скворцов И.Ю.	168	Цурко А.А.	72, 186, 188
Скворцова З.Н.	156, 178		
Скопина А.А.	181	Ч	
Смирнова Н.М.	83	Чеканцева Л.В.	193
Соболев А.А.	74, 170	Черных В.Я.	52, 191
Соллогуб К.	113	Чувахин С.В.	194
Сопотов Р.Н.	69		
Стельмах Л.С.	148, 172	Ш	
Столин А.М.	142, 148, 172, 174	Шабeko А.А.	99
Стрелец Л.А.	175	Шендер В.О.	88, 91
Стрелюхина А.Н.	154, 163, 176	Ширяева В.Е.	122, 125
Строков И.А.	107, 110	Шленская Т.В.	75
Субботин А.В.	32		
Т		Щ	
Ткач Е.Н.	88, 91	Щербинина С.П.	80
Толстых М.Ю.	118, 159	Щукин М.Н.	57
Траскин В.Ю.	178		
Трегубова Ю.Б.	158	Э, Ю, Я	
Турусов Р.А.	33	Юдина М.В.	39
У		Юсупова Т.Н.	43
Урьев Н.Б.	74, 87, 179	Ямпольская Г.П.	195
		Ярустовский М.Б.	150
Ф			
Файзуллин И.З.	63		
Феофанов А.В.	88, 91		
Филатов Д.А.	116		