Реологическое общество им. Г.В. Виноградова

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

28 СИМПОЗИУМ ПО РЕОЛОГИИ

МАТЕРИАЛЫ

28 сентября – 02 октября 2016 г.

г. Москва

УДК 547:541.18: 542.07

В сборник помещены Программа и Тезисы докладов 28 Симпозиума по реологии, организованного Институтом нефтехимического синтеза РАН и Реологическим обществом им. Г.В.Виноградова. Тематика Симпозиума охватывает широкий круг актуальных проблем фундаментальной и прикладной реологии:

-добычи и транспортировки нефти,
-переработки полимеров,
-течения коллоидных и многофазных систем,
-межфазной механики,
-деформируемости биомедицинских систем,
-вязкоупргости пищевых сред.

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

Ответственный редактор
член-корреспондент РАН, профессор *В.Г. Куличихин*

Редакторы-составители:
кандидат технических наук *Л.И. Иванова*
А.А. Шабеко

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

ISBN 978-5-9905815-2-4

ОРГКОМИТЕТ

Председатель Оргкомитета

Куличихин В.Г.

Оргкомитет

Волков В.С.
Задымова Н.М.
Иванова Л.И.
Кулезнев В.Н.
Малкин А.Я.
Мачихин С.А.
Мирошников Ю.П.
Рожков А.Н.
Самсонова Н.Н.
Семаков А.В.
Столин А.М.
Траскин В.Ю.
Урьев Н.Б.
Френкин Э.И.
Черных В.Я.

Проведение 28 Симпозиума по реологии поддержано:

- **КД Системы и Оборудование | Эксклюзивный представитель Malvern Instruments Ltd на территории РФ.**

- **Российский фонд фундаментальных исследований (проект 16-03-20290 г).**

- **Федеральное агентство научных организаций.**

ПРОГРАММА

Утреннее заседание ***Четверг, 29 сентября 2016 г***

9^{00}-13^{30}

Председатели: **Куличихин В.Г.**
Френкин Э.И.

ОТКРЫТИЕ СИМПОЗИУМА

9^{00}-9^{30}	**Малкин А.Я.** Предел текучести, или 100 лет реологии
9^{30}-10^{00}	**Субботин А.В.** Фазовое расслоение разбавленных растворов полимеров при течении растяжения
10^{00}-10^{30}	**Патлажан С.А., Вагнер С.А., Кравченко И.В.** Влияние конфайнмента на особенности течения ньютоновских и степенных жидкостей
10^{30}-10^{45}	**Дуплякин Е.О., Крутиков Д.М.** Решения Malvern Instruments для характеризации дисперсных систем и анализа реологических свойств
10^{45}-11^{00}	**Перерыв**
11^{00}-11^{15}	**Волков В.С.** Анизотропные жидкости: от современной теории к реологическим приложениям
11^{15}-11^{30}	**Коробко Е.В., Новикова З.А., Новик Е.С.** Влияние размера ферромагнитных частиц на реологическое поведение композиционных материалов при воздействии внешнего магнитного поля
11^{30}-11^{45}	**Иванов В.С.** Свободное движение кольца в вертикальной трубке с жидкостью
11^{45}-12^{00}	**Кузнецов Н.М., Белоусов С.И., Чвалун С.Н.** Модификация неорганических наполнителей для электрореологических жидкостей
12^{00}-12^{15}	**Вшивков С.А., Русинова Е.В., Солиман Т.С.** Структура и реологические свойства растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле
12^{15}-12^{30}	**Мохирева К.А., Свистков А.Л.** Описание механического поведения наполненных вулканизатов в рамках псевдо-упругой модели
12^{30}-12^{45}	**Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Павлова Г.А., Жиронкина Н.В., Онучин Д.В., Сиротин И.С., Киреев В.В.** Реокинетика отверждения эпоксидных смол, модифицированных реакционноспособными олигомерами
12^{45}-13^{00}	**Кербер М.Л., Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Костенко В.А., Дорошенко Ю.Е., Тузова С.Ю.** Реологические свойства связующих на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов
13^{00}-13^{15}	**Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Клюев И.Ю.** Реология смесей эпоксид – теплостойкий термопласт и ее связь с технологическими параметрами намотки волокнистых композиционных материалов
13^{15}-13^{30}	**Тенчурин Т.Х., Шепелев А.Д., Мамагулашвили В.Г., Белоусов С.И., Чвалун С.Н.** Реологические исследования коллагенового геля
13^{30}-14^{30}	**Обед**

Вечернее заседание ***Четверг, 29 сентября 2016 г***

$14^{30} – 19^{00}$

Председатели: **Аринштейн А.Э.**
Суриков П.В.

14^{30}-15^{00}	**Arkadii Arinstein, Michael Burman, Gleb Vasilyev, Eyal Zussman** Estimation of Polymer Stretching Degree Arising During Electrospinning
15^{00}-15^{30}	**Кулезнев В.Н., Суриков П.В.** Реологические свойства расплавов полиэтилена различных марок
15^{30}-15^{45}	**Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Симонов Я.И.** Механизмы ползучести кальцита в присутствии воды
15^{45}-16^{00}	**Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Кучина Ю.А., Соколан Н.И.** Реология пищевых гидрогелей полиэлектролитных комплексов полисахарид–желатина
16^{00}-16^{15}	**Васильев Г.Б., Ланцушки А., Зуссман Э.** Реологические свойства и электроформование растворов крахмала в муравьиной кислоте
16^{15}-16^{30}	**Перерыв**
16^{30}-17^{00}	**Носков Б.А., Лядинская В.В., Михайлов А.В.** Дилатационные реологические свойства адсорбционных слоев ДНК/ПАВ
17^{00}-17^{15}	**Быков А.Г., Носков Б.А.** Динамическая упругость смешанных монослоев частиц и липидов
17^{15}-17^{30}	**Тихонов М.М., Миляева О.Ю., Носков Б.А.** Влияние гидрохлорида гуанидина и мочевины на реологические свойства адсорбционных слоев лизоцима
17^{30}-17^{45}	**Акентьев А.В., Носков Б.А., Серышева Г.С.** Динамические поверхностные свойства нанесенных пленок микрогеля поли-(N-изопропилакриламида) на водной поверхности
17^{45}-18^{00}	**Миляева О.Ю., Носков Б.А.** Динамические поверхностные свойства растворов комплексов фибриногена и полиэлектролитов
18^{00}-18^{15}	**Новосадов В.С.** Реологические особенности строения пограничных слоев жидкости в области межфазной границы
18^{15}-18^{30}	**Новосадов В.С.** Влияние массопереноса на движущие силы смачивания и растекания. Почему капля не растекается в пленку?
18^{30}-18^{45}	**Галимова Е.М., Коробейникова О.А., Ахметов И.Г., Борисенко В.Н.** Взаимосвязь молекулярных и реологических характеристик промышленных полибутадиенов проанализированных с помощью прибора «RPA 2000»
18^{45}-19^{00}	**Ткачева Е.Н., Трифонова О.М., Ахметов И.Г.** Расширение марочного ассортимента ударопрочного полистирола

Утреннее заседание ***Пятница, 30 сентября 2016 г***

9^{00}-13^{15}

Председатели: **Турусов Р.А.**
Черных В.Я.

9^{00}-9^{30}	**Турусов Р.А.** Тонкие полимерные прослойки. Адгезия, упругость, релаксация.
9^{30}-10^{00}	**Вольфсон С.И., Никифоров А.А., Охотина Н.А., Ринберг Р., Кролл Л.** Исследование реологических и физико-механических свойств композиций на основе полиамида 1010 наполненных рублеными волокнами
10^{00}-10^{30}	**Столин А.М.** Формование изделий из СВС-материалов
10^{30}-10^{45}	**Шумский В.Ф., Шевченко В.В., Гуменная М.А., Гетманчук И.П., Королович В.Ф., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С.** Особенности реологического поведения протонных олигомерных ионных жидкостей катионного типа с двумя типами основных центров в узкой области низких температур
10^{45} -11^{00}	**Перерыв**
11^{00}-11^{15}	**Балабаев Н.К., Бородин И.П.** Вязкоупругость слабо растянутых полугибких цепей: аналитическая теория и компьютерное моделирование
11^{15}-11^{30}	**Стрелец Л.А.** Реологические измерения тяжелой нефти
11^{30}-11^{45}	**Бабичева Т.С., Гегель Н.О., Шиповская А.Б.** Реологические свойства растворов хитозана в гликолевой кислоте с добавкой полиэтиленоксида
11^{45}-12^{00}	**Черных В.Я., Сарбашев К.А.** Реология сырья, полуфабрикатов и готовых макаронных изделий
12^{00}-12^{15}	**Мачихин С.А., Стрелюхина А.Н.** Ставнительная реометрия макаронного теста
12^{15}-12^{30}	**Максимов А.С., Черных В.Я., Козловская А.Э., Стипанюк К.В.** Информационно-измерительная система для проведения комплексных исследований реологических свойств пищевых продуктов
12^{30}-12^{45}	**Максимов А.С., Черных В.Я.** О мониторинге динамики замеса пшеничного теста в тестомесильной машине периодического действия
12^{45}-13^{00}	**Быкова Н.Ю., Черных В.Я.** Критические точки реологических и биотехнологических показателей ржаного теста
13^{00}-13^{15}	**Корячкин В.П., Гончаровский Д.А.** Реологическое моделирование стационарного течения дисперсных сред
13^{15}-14^{00}	**Обед**

Вечернее заседание ***Пятница, 30 сентября 2016 г***

14^{00} – 18^{15}

Председатели: **Базилевский А.В.**
Золотарев В.А.

14^{00}-14^{30}	**Золотарев В.А.** Особенности температурно-частотных зависимостей модулей упругости асфальтобетона
14^{30}-15^{00}	**Базилевский А.В., Калиниченко В.А., Пляшкевич В.А., Бадажков Д.В., Рожков А.Н.** Седиментация частиц в жидкостях с волокнами при сдиговом течении
15^{00}-15^{15}	**Демьянов А.А., Неклюдова А.А.** Роль ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в области обеспечения единства измерений вязкости жидкостей
15^{15}-15^{30}	**Демьянов А.А., Неклюдова А.А.** Государственный первичный эталон единицы кинематической вязкости жидкости ГЭТ 17-96
15^{30}-15^{45}	**Кожевников И.С., Богословский А.В.** Сканирующая вискозиметрия и структурно-механические свойства границы раздела двух несмешивающихся жидкостей
15^{45}-16^{00}	**Несын Г.В., Ляпин А.Ю., Зверев Ф.С.** Природа и температура нефти: как подобрать эффективную присадку для снижения гидродинамического сопротивления
16^{00}-16^{15}	**Перерыв**
16^{15}-16^{30}	**Богословский А.В., Галкин В.М.** Реокинетические огибающие интерференционной вискозиметрии
16^{30}-16^{45}	**Ахуба Л.О., Ершова Л.И., Лиховецкая З.М., Мещерякова Л.М., Баркая В.С.** Компенсаторные механизмы реологической природы при гиповискозном синдроме онкологических больных
16^{45}-17^{00}	**Рогальская Е.А., Климович Л.Г., Самсонова Н.Н.** Современный подход к диагностике нарушений системы гемостаза при сепсисе и полиорганной недостаточности в кардиохирургии
17^{00}-17^{15}	**Кучин И.В., Урьев Н.Б.** Моделирование динамических характеристик дисперсных систем при модифицировании поверхностей частиц добавками ПАВ
17^{15}-17^{30}	**Коробко Е.В., Виланская С.В., Баешко А.А., Шестак Н.Г.** Температурная зависимость реологических параметров пены из полидоканола
17^{30}-17^{45}	**Ионова В.Г., Ланцова В.Б., Ткач Е.Н., Зиганшин Р.Х.** Изучение особенностей протеомного профиля плазмы крови и влияние посттрансляционных модификаций на реологические свойства крови
17^{45}-18^{00}	**Гурфинкель Ю.И., Лин М.Д., Ковалева Ю.А., Луговцов А.Е., Соколова И.А., Фабричнова А.А., Приезжев А.В., Кошелев В.Б.** Нарушение микрореологических свойства крови у пациентов с сахарным диабетом второго типа
18^{00}-18^{15}	**Ахуба Л.О., Ершова Л.И., Лиховецкая З.М., Мещерякова Л.М., Баркая В.С., Сабекия Ж.Дж.** Способность эритроцитов к различным типам деформации при некоторых гематологических нозологиях

Утреннее заседание ***Суббота, 1 октября 2016 г.***

9^{00} – 13^{00}

Председатели: **Деркач С.Р.**
Рожков А.Н.

9^{00}-9^{30}	**Базилевский А.В., Рожков А.Н.** Всплески упругих жидкостей
9^{30}-10^{00}	**Деркач С.Р.** Реология межфазных адсорбционных слоев: практические аспекты
10^{00}-10^{30}	**Задымова Н.М., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Малкин А.Я.** Реологические свойства эмульсий тяжелой нефти с различной морфологией
10^{30}-10^{45}	**Менделеев Д.И., Старожицкая А.В., Герасин В.А.** Влияние технологических добавок на скорость фотоокислительного старения ПЭВД и композитов ПЭВД/глина
10^{45} -11^{00}	**Перерыв**
11^{00} -11^{15}	**Дембелова Т.С., Бадмаев Б.Б., Макарова Д.Н., Дамдинов Б.Б.** Реологические свойства суспензий наночастиц на основе полимерных жидкостей
11^{15}-11^{30}	**Покидько Б.В., Грачева А.В., Кутенина А.П.** Структурообразование в водных дисперсиях Na^{+}-монтмориллонита
11^{30}-11^{45}	**Бажин П.М., Столин А.М.** Высокотемпературная деформация порошковых СВС-материалов
11^{45}-12^{00}	**Кругляков В.Ю., Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Сутормина Е.Ф., Марчук А.А.** Структурно-механические свойства формовочных масс для экструзионного формования высокотемпературных блочных носителей сотовой структуры на основе корунда
12^{00}-12^{15}	**Куренков В.В., Герасин В.А.** Влияние структуры алюмосиликатного нанонаполнителя, введенного в пленкообразующий материал, на характеристики формируемых покрытий
12^{15}-12^{30}	**Меняшев М.Р., Сивов Н.А., Клещева Н.А., Герасин В.А.** Совместимость различных пленкообразующих систем с биоцидными добавками на основе гуанидинсодержащих полиэлектролитов
12^{30}-12^{45}	**Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М.** Эффект памяти в СВС-материалах
12^{45}-13^{00}	**Балькаев Д.А., Амирова Л.Р., Беззаметнов О.Н., Скрябнев Г.В., Салахов И.И., Батыршин А.З., Забродина Э.Р., Амирова Л.М.** Реологические свойства полипропиленов
13^{00}-14^{00}	**Обед**

Вечернее заседание ***Суббота, 1 октября 2016 г.***

$14^{00} – 18^{00}$

Председатели: **Задымова Н.М.**
Малкин А.Я.

14^{00}-14^{30}	**Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Кулезнев В.Н.** Реология и переработка полимеров
14^{30}-15^{00}	**Ильин С.О., Малкин А.Я.** Реологические свойства препаратов для инъекционной косметологии
15^{00}-15^{30}	**Антонов С.В., Бранцева Т.В., Костюк А.В., Игнатенко В.Я., Смирнова Н.М., Ильин С.О.** Реологическое и адгезионное поведение дисперснонаполненных чувствительных к давлению адгезивов
15^{30}-15^{45}	**Аринина М.П., Полякова М.Ю., Ильин С.О., Малкин А.Я.** Реологические свойства фракций тяжелой нефти
15^{45}-16^{00}	**Миронова М.В., Ильин С.О.** Реология водно-нефтяных эмульсий с твёрдыми частицами
16^{00}-16^{15}	**Постнов Е.М., Семаков А.В., Шабеко А.А., Терешин А.К.** Фазовый распад водных растворов полиэтиленоксида на границе раздела воздух - вода
16^{15}-16^{30}	**Перерыв**
16^{30}-16^{45}	**Макаров И.С., Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Бондаренко Г.Н., Скворцов И.Ю., Миронова М.В.** Композиционные волокна на основе целлюлозы с кремнийорганическими добавками
16^{45}-17^{00}	**Скворцов И.Ю., Семаков А.В., Затонских П.В., Френкин Э.И.** Нижняя концентрационная граница фазового распада растворов полимеров при растяжении
17^{00}-17^{15}	**Котомин С.В., Семаков А.В., Скворцов И.Ю.** Механотропный механизм электроформования микроволокон
17^{15}-17^{30}	**Чумасова Е.А., Кулезнев В.Н., Котомин С.В.** Адгезия к волокнам и пропитка расплавами термопластов волокнистых наполнителей
17^{30}-17^{45}	**Полякова М.Ю., Макарова В.В., Ильин С.О.** Фазовое состояние и реология смесей полимеров и наночастиц оксида кремния с модифицированной поверхностью
17^{45}-18^{00}	**Малкин А.Я.** Заключительные заметки по результатам Симпозиума

Закрытие симпозиума

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Estimation of Polymer Stretching Degree Arising During Electrospinning

Arkadii Arinstein[1], Michael Burman[2], Gleb Vasilyev[1], and Eyal Zussman[1]

[1]Department of Mechanical Engineering, Technion−Israel Institute of Technology, Israel

[2]LMEE, Université d'Évry Val d'Essonne, Paris, France

It is commonly accepted that polymer matrix inside of electrospun nanofibers is at non-equilibrium state, formed during the electrospinning process which is characterized by a high stretching rate and rapid evaporation. In order to characterize the stretched state of polymer macromolecules, several research groups measured the molecular orientation via, birefringence, Raman spectroscopy, etc. Unfortunately, the interpretation of these results can be ambiguous. The point is that stretched macromolecules should demonstrate some orientation, while an orientational ordering can also be observed even in non-stretched systems, for example, in liquid crystals. Thus, direct measurements (or even estimation) of a stretching degree is still demanding.

An experimental procedure allowing one to estimate the stretching degree in TPU (thermoplastic polyurethane) segmented block-copolymer electrospun nanofibers, is proposed. The estimation method is based on the phenomenon that upon heating, nanofibers, as well as pre-stretched films began to massively contract (see Fig. 1). The comparison of the contraction kinetics of single electrospun fibers (see Fig. 2) and pre-stretched films (see Fig. 1, the final stage after 60 min) allows us to estimate the stretching degree of electrospun nanofibers.

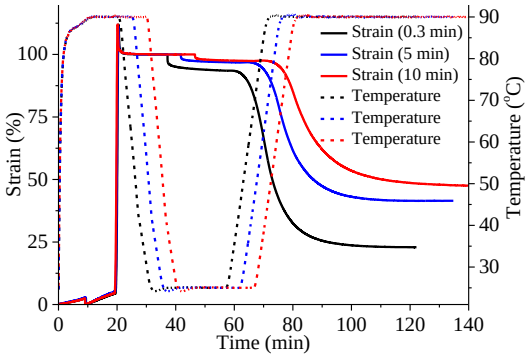


Figure 1. Contraction phenomena in TPU cast film after high-temperature stretching for different time period at 90°C.

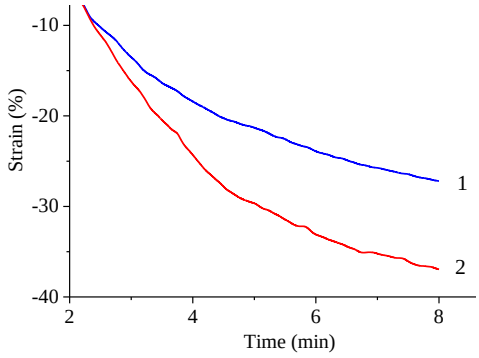


Figure 2. Contraction of single electrospun nanofibers at 63°C for fiber at 1.14 (1) and at 1.81 (2) kV/cm.

It turned out that the stretching degrees of a polymer matrix in TPU electrospun nanofibers, fabricated with electrical field strengths of 1.14 and 1.81 kV/cm, were estimated to be 250% and 1400%, respectively. Such a high stretching level of the second nanofiber reflects the fact that with the increase in the spinning voltage, the degree of plastic deformation of the spinning polymer system related to reorganization of the entanglement network, also increases; and when the voltage achieves a critical value the system elongation will be so high that the connectivity of the entanglement network will be broken.

Седиментация частиц в жидкостях с волокнами при сдиговом течении

Sedimentation of particles in shear flows of fluids with fibers

Базилевский А.В.[1], *Калиниченко В.А.*[1], *Пляшкевич В.А.*[2], *Бадажков Д.В.*[2], *Рожков А.Н.*[1]

[1] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва*

[2] *ООО “Технологическая компания Шлюмберже”, Новосибирск*

Задача замедления седиментации частиц суспензии является ключевой для многих технологий пищевой, фармакологической, нефтяной и других отраслей промышленности. Возможные пути ее решения указывает закон Стокса, согласно которому скорость седиментации одиночной сферической частицы пропорциональна квадрату ее диаметра, разности плотностей частицы и несущей жидкости и обратно пропорциональна вязкости жидкости. Стабилизация суспензии частиц небольшого диаметра (менее микрона) может быть достигнута путем умеренного загущения жидкости и использования поверхностно-активных веществ для предотвращения агрегации частиц. В тоже время простые оценки показывают, что для замедления осаждения частиц относительно большого диаметра (порядка 1 мм), например, используемых в нефтедобыче, требуется значительное увеличение вязкости несущей жидкости, что экономически невыгодно. Одно из решений проблемы - добавление в несущую жидкость полимерных волокон диаметром порядка несколько микрон и с плотностью близкой к плотности жидкости. Это позволяет существенно замедлить скорость осаждения суспензии.

В данной работе экспериментально исследован процесс седиментации суспензий керамических частиц диаметром d_p=0.66 мм объёмной концентрации P=0–30% в глицерине с добавками полимерных волокон диаметром 12 мкм, длиной 6 мм и концентрации F=0–0.4%. Скорость седиментации измерялась как в неподвижной суспензии, так и в суспензии, подвергнутой деформации сдвига (рис. 1). Одновременно с визуализацией процесса седиментации изучалась сдвиговая реология исследуемых суспензий [1].

Обнаружено, что добавление волокон значительно замедляет осаждение частиц при низких скоростях сдвига (γ~1 с$^{-1}$), в то время как влияние волокон становится малым при высокой скорости сдвига (~100 с$^{-1}$). Измерения сдвиговой вязкости показали аналогичное влияние волокон на вязкость суспензий: волокна значительно увеличивают сдвиговую вязкость суспензии при низких скоростях сдвига и практически не изменяют её при высоких скоростях сдвига. Наблюдаемое подобие между седиментацией и реологией позволило разработать приближённую теоретическую модель, связывающую реологические характеристики суспензии с их седиментационным поведением (рис. 2), что позволяет

предсказывать скорость седиментации суспензий, содержащих волокна, исходя из результатов простых реологических измерений [1].

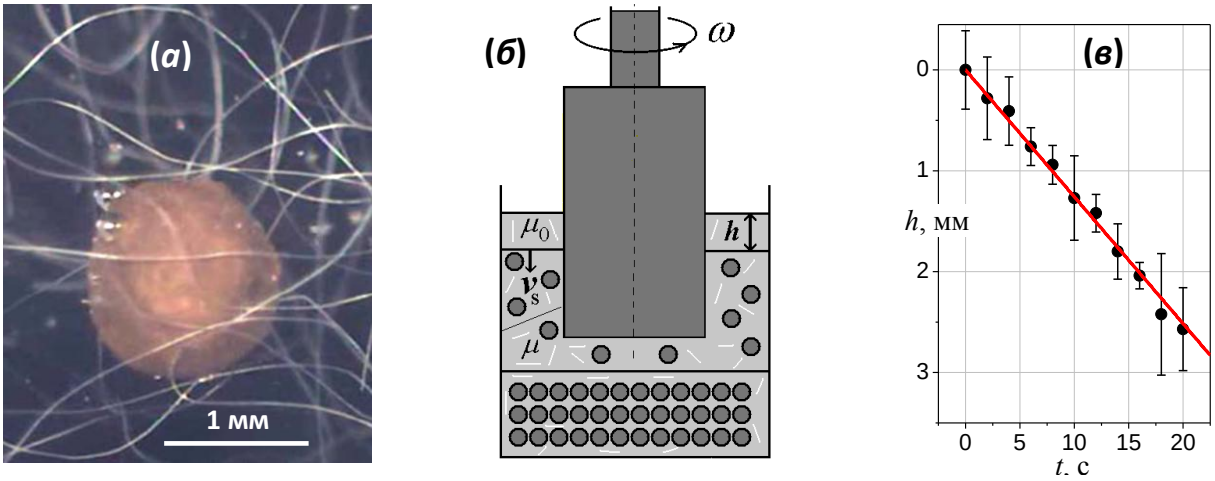


Рис.1. (*а*) Частица суспензии в глицерине с волокнами. (*б*) Схема эксперимента. (*в*) Перемещение седиментационного фронта суспензии (P=20%, F=0.1%, γ=4.02 c^{-1})

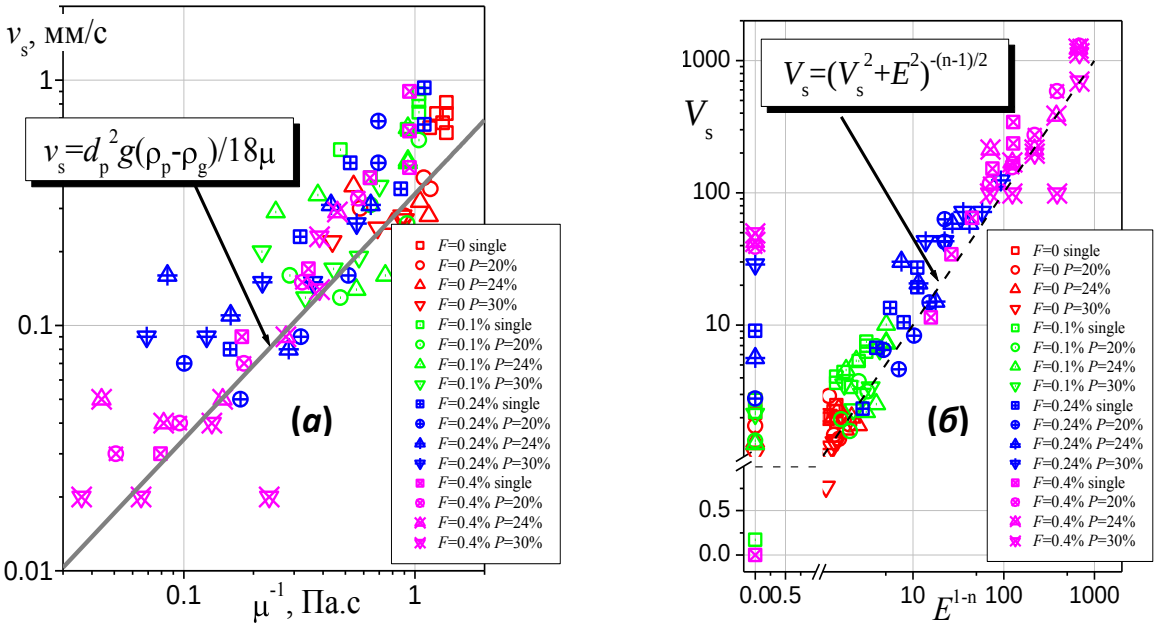


Рис.2. (*а*) Зависимость скорости седиментации v_s от вязкости суспензии μ. (*б*) Зависимость безразмерной скорости седиментации $V_s=v_s/v_0$ от безразмерной скорости деформации $E=\gamma/\gamma_0$, v_0 – скорость седиментации в покоящейся жидкости (γ=0), $\gamma_0=d_p/v_0$ – скорость сдвига в окрестности частицы, оседающей в покоящейся жидкости, ρ_p и ρ_f – плотности частиц и жидкости, d_p – диаметр частиц, n – индекс течения суспензии в модели степенной жидкости, пунктирная линия – предсказание теоретической модели

1. Bazilevsky A.V., Kalinichenko V.A., Plyashkevich V.A., Badazhkov D.V., Rozhkov A.N. // Rheologica Acta. 2016. V. 55. № 6. P. 11-22.

Всплески упругих жидкостей

Splashes of elastic fluids

Базилевский А.В., Рожков А.Н.

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

119526 Москва, проспект Вернадского д. 101 корп. 1

Метание жидкостей - ключевой элемент ряда современных технологий, в том числе информационных, космических, оборонных. С целью выявления особенностей метания жидкостей с упругими свойствами исследовано импульсное радиальное истечение из кольцевого зазора воды и водных растворов полиэтиленоксида (ПЭО) - рис. 1. Установлено, что при метании образуется жидкая ламелла (круглая плёнка) [1, 2], диаметр которой изменяется во времени (см., например, рис. 2 и 3). Далее возможны разные сценарии, как показано на рисунке 3. При метании чистой воды и полимера низкой концентраций ламелла разрывается в центральной части, а с краёв ламеллы срываются вторичные капли. Капли улетают прочь в случае воды, но задерживаются сформировавшимися капиллярными нитями в случае раствора полимера. Ламелла концентрированного раствора сначала расширяется, затем схлопывается (рис. 2, 3) под действием возникающих упругих напряжений ~10 кПа, которые одновременно предохраняют ламеллу от разрушения. Данная экспериментальная конфигурация перспективна для изучения деформационных и прочностных свойств упругих жидкостей при быстрых деформациях.

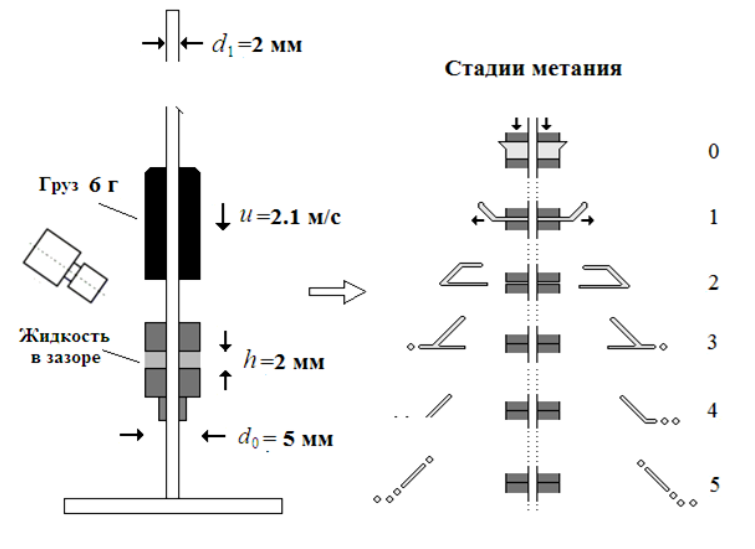


Рис. 1. Формирования всплеска путём вытеснения жидкости из кольцевого зазора

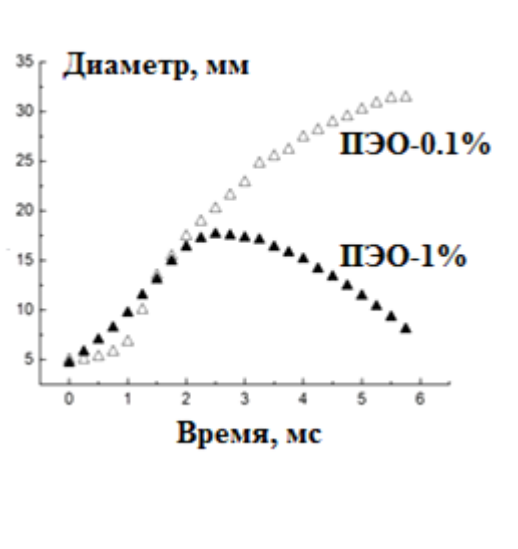


Рис. 2. Диаметр всплеска, как функция времени для растворов ПЭО

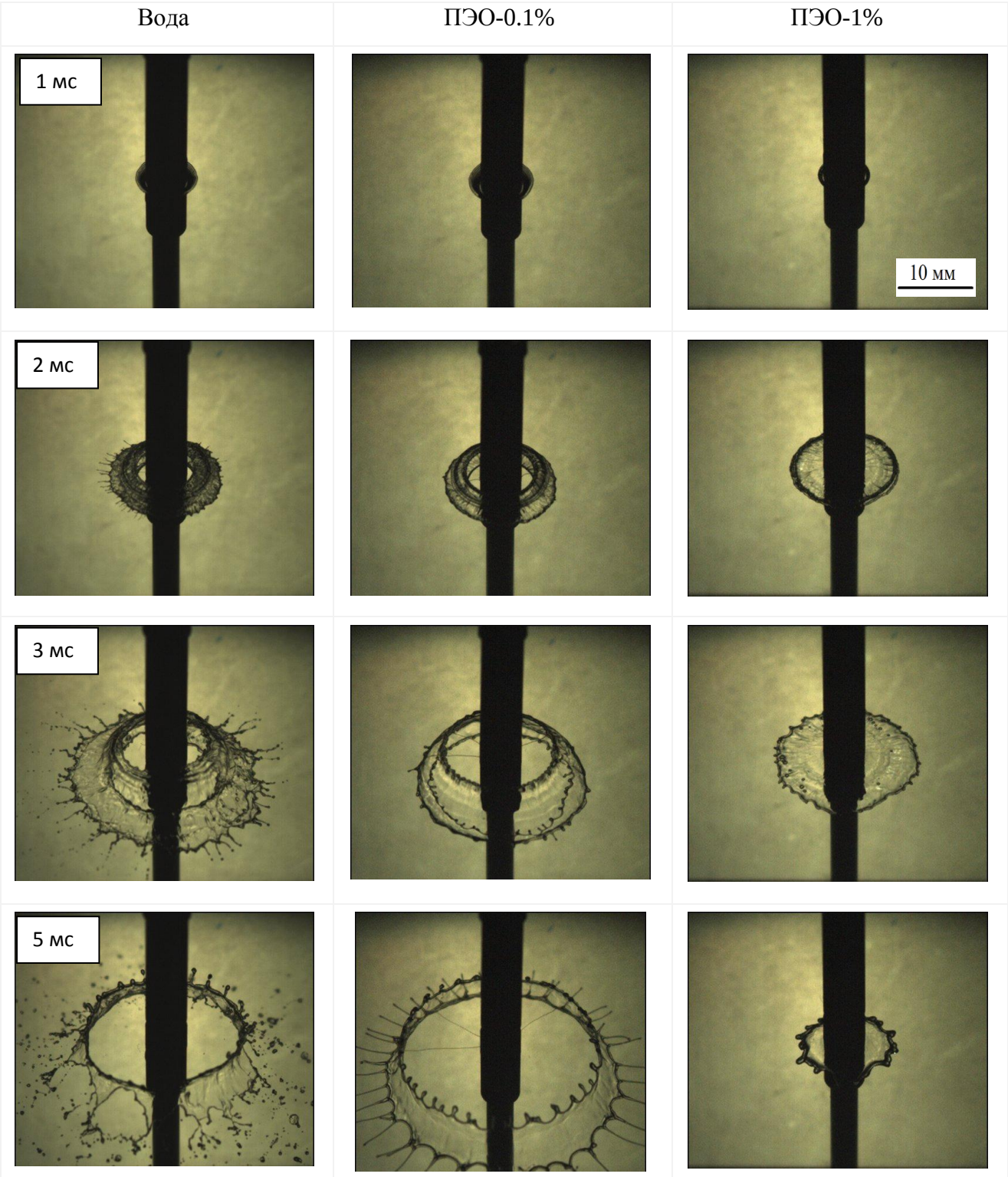


Рис. 3. Всплески воды, ПЭО-0.1 и 1%. Время растёт сверху-вниз.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 15-08-01365.

1. Базилевский А.В., Рожков А.Н. Многоугольные всплески воды // Препринт ИПМех РАН № 1049. 2013. 21 с.

2. Rozhkov A., Prunet-Foch B., Vignes-Adler M. Star-like breakup of polymeric drops in electrical field // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2015. V. 226. P. 46–59.

Исследование реологических и физико-механических свойств композиций на основе полиамида 1010, наполненных рублеными волокнами

Study of rheological and physical properties of cut fibers reinforced polyamide 1010

Вольфсон С.И.,[а] Никифоров А.А.,[а] Охотина Н.А.,[а]

Ринберг Р.,[б] Кролл Л.[б]

[а] Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, Карла Маркса 68,

e-mail: antonnikifor@gmail.com

[б]Хемницкий технический университет, 09111, Хемниц, Германия, штрассе де Национе, 62

В настоящее время интенсивно развивается направление по получению полимеров из возобновляемых источников сырья. Одним из таких полимеров является полиамид 1010 полученный на 100% из растительного сырья. Полиамид 1010 имеет полукристаллическую структуру, технически интересные механические свойства и химическую стойкость, низкое водопоглощение, способствующее незначительному снижению механических свойств материала при изменяющейся влажности окружающей среды, пониженную температуру переработки. В качестве наполнителя были выбраны рубленные стеклянные, углеродные, и целлюлозные волокна, значительно увеличивающие физико-механические характеристики, практически не увеличивая плотность композиции. Так как, введение волокон в композиции может значительно повлиять на их реологические свойства, представлялось важным исследовать вязкостные свойства.

Композиции полиамида 1010 с рубленным стекловолокном, углеродным и целлюлозным волокном были получены на двухшнековом экструдере Noris Plastic с диаметром шнека 25 мм и длиной шнека в 40 диаметров при температуре 190-250°C. Опытные образцы изготавливались на литьевой машине Arburg All Drive 370. Перед переработкой гранулы и целлюлозное волокно высушивались осушенным воздухом 4 часа при 80 ^{o}C. Определение вязкостных характеристик композиций полиамида 1010 с волокнами проводили на лабораторном двухшнековом экструдере «HAAKE MiniLab II» с диаметром шнека 14 мм и длиной 109,5 мм при температуре 230°C.

При проведении физико-механических испытаний определялись модуль упругости при растяжении (ISO 527) и изгибе (ISO 178), предел текучести при растяжении (ISO 527) и изгибе (ISO 178), ударная вязкость по Шарпи без надреза и с надрезом образца (ISO 179).

Было установлено, что вязкость увеличивается с повышением содержания волокна в композиции, наибольшее увеличение происходит при введении углеволокна и смеси

целлюлозных и углеродных волокон. Следует отметить, что степень увеличения вязкости снижается по мере увеличения содержание волокна.

Были исследованы длины волокон и установлено, что фракция волокон с длиной ниже критической возрастает с увеличением содержания волокна.

Для того чтобы снизить сдвиговые нагрузки при переработке в композицию вводились технологические добавки, одна из которых эфир монтановой кислоты со спиртовыми функциональными группами марки Licowax E, другая, частично омыленный эфир монтановой кислоты марки Licowax OP (производство фирмы Clariant). Данные добавки оказали разное влияние на вязкость композиций с 40% стекловолокна, Licowax E снижает вязкость композиций только при 2% мас. а Licowax OP понижает вязкость уже при дозировке 0,5% мас. Показано что выбранные технологические добавки уменьшает фракцию волокон ниже критической, но эффективно её введение не более 0,5 % мас., так как при этих дозировках происходит увеличение физико-механических характеристик.

Модуль упругости растёт у всех композиций с увеличением содержания волокна, однако, к наибольшему увеличению приводит добавление углеволокна. На предел текучести наибольшее влияние оказывает углеволокно в области небольших концентраций (10 и 20% мас.), но в области больших концентраций (30 и 40% мас.) предел текучести выше у композиций со стекловолокном. Похожие зависимости наблюдаются при испытаниях образцов на изгиб. Наибольшую ударную вязкость по Шарпи образцов с надрезом и без надреза имеют композиции со стекловолокном. Композиции с углеволокном и целлюлозным волокном имеют ударную вязкость образцов с надрезом незначительно выше ненаполненных композиций. Композиции с комбинацией целлюлозных и углеволокон имеют промежуточное свойства и привлекательны с точки зрения снижения веса и стоимости конструкций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности 10.863.2014/К

Реология межфазных адсорбционных слоев: практические аспекты

Rheology of the Interfacial Adsorption Layers: Practical Aspects

Деркач С.Р.

ФГБОУ ВО «Мурманский государственный технический университет»

183010, г. Мурманск, ул. Спортивная, 13, e-mail: derkachsr@mstu.edu.ru

Обобщены современные представления в области экспериментальных исследований реологических свойств адсорбционных слоев высокомолекулярных поверхностно-активных веществ, формирующихся на границах раздела фаз жидкость/газ и жидкость/жидкость. Дано описание основных методов межфазной реологии, основанных на двух различных типах деформации поверхности – сдвиговой и дилатационной (деформации расширения–сжатия). Эта область относится к двумерной (2D) реологии.

Хотя имеют место аналогии показателей реологических свойств двумерных и объемных систем, при измерении поверхностных свойств требуется переформулировать основные определения с учетом того, что размерности поверхностных и объемных характеристик материала различны. При этом различаются показатели сдвиговых и дилатационных (измеряемых при растяжении-сжатии) свойств межфазных слоев, которые рассматриваются как независимые параметры системы. Основное внимание уделено ротационным методам измерения сдвиговой вязкости и компонент комплексного 2D модуля упругости, а также измерениям поверхностного натяжения при гармонических изменениях объема пузырька (капли), что позволяет определить характеристики дилатационного поведения тонких межфазных пленок. Обе группы методов широко используются в современной лабораторной практике и реализованы в виде ряда оригинальных и коммерческих приборов.

Дилатационные измерения межфазных слоев могут также выполняться при осцилляции подвижного барьера ванны Ленгмюра или при распространении капиллярных волн на поверхности жидкости. Иногда используются методы капиллярного течения в тонких каналах, вынуждаемого либо градиентом поверхностного давления, либо движением граничной поверхности.

Приведены примеры реологических свойств межфазных адсорбционных слоев белков, используемых в пищевых технологиях. Реологические исследования рассмотрены как ключ к пониманию процессов самоорганизации межфазных слоев биополимеров.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 16-16-00076).

Реологические свойства эмульсий тяжелой нефти с различной морфологией

Rheological properties of heavy oil emulsions with different morphology

Задымова Н.М., Скворцова З.Н. *, Траскин В.Ю. *, Малкин А.Я. ***

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, строение 3, Москва, ГСП-1, 119991

***Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева,*

Ленинский просп., 29, Москва, 119991

Тяжелые нефти занимают всё большее место в технологии нефтедобычи. По известным оценкам доля тяжелых и сверхтяжелых нефтей составляет не менее 40% в разведанных мировых запасах, что превышает содержание традиционных легких нефтей. Освоение таких ресурсов требует развития принципиально новых технологий, обеспечивающих экономически обоснованную добычу, последующую транспортировку и переработку. Высокая вязкость сырых тяжелых нефтей делает практически невозможной их транспортировку по трубопроводам, если ее не понижать до приемлемых значений (350 – 400 мПа·с). Однако, несмотря на различные разрабатываемые технологические подходы, в том числе и за счет трансформации тяжелых нефтей в эмульсии типа «масло в воде» (М/В), проблема снижения их вязкости до целевого уровня в настоящее время остается острой. В связи с этим в данной работе предложен новый подход к решению данной проблемы, базирующийся на изучении реологических свойств водонефтяных дисперсных систем различной структуры на основе тяжелой нефти.

Исследована предварительно обезвоженная тяжелая нефть Ашальчинского месторождения (Татарстан), содержащая следовые количества воды (0.48 % масс.), с плотностью 962.2 кг/м^3 (при 20°С). Она характеризуется ньютоновскими свойствами в широком диапазоне температур (20–70°С). Энергия активации вязкого течения составила 57.6±0.2 кДж/моль. Значения вязкости (η) нефти убывают с ростом температуры, но лишь при Т > 50°С соответствуют целевым требованиям, т.е. эффективная транспортировка по нефтепроводу может быть обеспечена лишь при повышенных температурах, что сопряжено с высокими энергетическими затратами и техническими проблемами.

Эмульсии различной морфологии получали при введении в тяжелую нефть водных растворов ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ) с высоким гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ = 11–40) при варьировании условий диспергирования и количества водного раствора ПАВ. Изучены структуры образующихся эмульсий (микроскоп Axioskop 40, «Carl Zeiss») и их реологические свойства (RheoStress1, «ThermoHaake»).

Обратные эмульсии вода/нефть (В/М) с низким содержанием дисперсной фазы (ϕ = 0.040–0.076 об. долей) и размерами частиц от 0.5 до 15 мкм, полученные на основе водных мицеллярных растворов ПАВ (с ГЛБ = 13.5−40), представляли собой ньютоновские жидкости с вязкостью, превышающей вязкость исходной нефти. При этом тип ПАВ не влиял на зависимость η от ϕ, которая хорошо описывается уравнением Тейлора.

При использовании Твин 85 (ГЛБ = 11), не способного к мицеллообразованию в водной среде, формируются разбавленные двойные эмульсии нефть/вода/нефть ($М_1$/В/$М_2$) с ньютоновскими свойствами и вязкостью немногим менее вязкости исходной нефти.

Для додецилсульфата натрия (ГЛБ = 40) и Тритон Х-100 (ГЛБ = 13.5) получены стабильные двойные эмульсии вода/нефть/вода ($В_1$/М/$В_2$) с высоким содержанием дисперсной фазы ($\phi_{В1/М}$ = 0.8–0.9), обладающие вязко-пластичными свойствами: наличие предела текучести (τ_c = 5.2–16.5 Па), уменьшение эффективной вязкости с ростом скорости сдвига в 13–25 раз. При низких значениях скорости сдвига ($d\gamma/dt$ < 4–10 c^{-1}) эффективная вязкость таких нефтяных эмульсий заметно больше вязкости исходной нефти и даже минимальные ее значения (при высоких $d\gamma/dt$) превышают предельно допустимую для транспортировки по нефтепроводам вязкость.

В присутствии ПАВ с наибольшими значениями ГЛБ (додецилсульфат натрия и Твин 80, ГЛБ которого равно 15) получены седиментационно устойчивые множественные нефтяные эмульсии со специфической морфологией. Они состоят из ультрадисперсных обратных эмульсий В/М, которые пронизаны водными каналами, содержащими двойные $В_1$/М/$В_2$. Эти специфически организованные эмульсии проявляют неньютоновские свойства, их эффективная вязкость при скоростях сдвига, соответствующих скорости течения нефти в трубопроводах, снижена не менее чем в 10 раз (в рекордном случае в 50 раз) по сравнению с вязкостью исходной нефти и соответствует приемлемым для транспортировки значениям. При этом вязкое течение, вероятно, происходит по ультратонким водным прослойкам. Содержание водного раствора ПАВ в таких эмульсиях составляет 15−25 % об., что заметно меньше, чем в известных из литературы прямых нефтяных эмульсиях, в которых приемлемые пониженные значения вязкости достигаются в присутствии 30−70 % об. воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 15-19-0072).

Особенности температурно-частотных зависимостей модулей упругости асфальтобетона

Features of the temperature-frequency dependences of the asphalt-concrete elasticity modulus

Золотарев В.А.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

Харьков 61002

ул. Ярослава Мудрого, 25

Асфальтобетон, благодаря наличию в нем битума, является типичной вязкоупругой системой, проявляющей частотные зависимости модулей упругости, которые при растяжении и сдвиге в диапазоне приведенных, к температуре 15°С, частот от 10^{-3} до 10^{6} Гц, являются идентичными, а отношение модулей близко к 3. Для обобщенных температурно-частотных зависимостей модулей наблюдаются три характерных области: первая – низких частот или высоких температур с тенденцией выхода на плато, которую можно рассматривать как область вязкопластичности; вторая – переходная расположенная в пределах от 0,1 Гц до 100 Гц, воспринимаемая как область вязко-упругого деформирования, третья – упругого состояния при частотах больших 10^{3} Гц и температуре ниже минус 10ºС. Эти зависимости отличаются от подобных зависимостей для чистых битумов типа «золь» и «золь-гель» наличием области постоянных значений (по существу плато) модулей, тогда как для битумов, в близких условиях при повышенных температурах и низких частотах формируется область ньютоновского течения. Подобные зависимости наблюдаются и для обобщенных, в диапазоне времен от 10^{-2} с до 10^{7} с зависимостей модулей упругости, установленных в области линейного деформирования во времени при постоянных напряжениях низкого уровня (около 0,26 % от прочности на осевое растяжение).

Коэффициенты «m», характеризующие степень изменения модулей упругости от частоты или времени действия нагрузки, обнаруживают максимум. Такой максимум, характерен для частотных зависимостей тангенса угла механических потерь. Это позволяет рассматривать коэффициент «m» как показатель, отражающий соотношение между временами или частотами деформирования и временами релаксации в асфальтобетоне. При этом значения коэффициента «m» практически одинаковы при растяжении и сдвиге (кручении), при гармоническом деформировании и деформировании во времени под действием постоянного напряжения, отвечающего области линейного деформирования. Максимум «m» близок к 0,5, а его значения в крайних зонах приближаются к 0,2. Частотные и временные зависимости модулей упругости смещаются параллельно друг относительно друга при изменении частоты или времен действия нагрузки на 1 порядок на 7-8ºС.

Температура стеклования асфальтобетона, в качестве которой принята температура, при которой модуль упругости равняется 10^4 МПа, а угол механических потерь находится в пределах 5-7ºС, ведет себя подобным образом. Она мало зависит от схемы напряженного состояния (изгиб и сдвиг, растяжение). Значение температуры стеклования изменяется с частотой (по крайней мере в пределах 4-х порядков) по полулогарифмической зависимости. При этом изменение частоты или времени действия нагрузки на один порядок изменяет температуру стеклования на 6-8ºС. Это изменение мало зависит от состава асфальтобетона и марки битума, от схемы напряжённого состояния, а также от вида деформирования – циклического или статического.

Приведенные здесь закономерности свидетельствуют о релаксационном характере температурно-частотных зависимостей модулей и температуры стеклования асфальтобетона, количественно независящего от схемы напряженного состояния и вида деформирования.

Реологические свойства препаратов для инъекционной косметологии

Rheology of injectable dermal fillers for cosmetology

Ильин С.О., Малкин А.Я.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

Первые опыты по введению инородных жидких материалов в живые ткани начались на рубеже XIX-XX веков и за многие годы их рецептуры претерпели существенные изменения. Жидкие парафины и растительные масла, человеческий жир, силиконовые полимеры и гели из бычьего коллагена последовательно применялись терапевтами и исследователями по мере развития химии и медицины. Для косметологической практики важны дермальные филлеры – инъекционные препараты, предназначенные для коррекции мимических и возрастных морщин, безоперационного восстановления объема тканей лица и контурной пластики.

Главным требованием к инъекционным препаратам является их биосоместимость с окружающими тканями: химическая инертность, неаллергенность и стерильность. В свою очередь развитие биохимии и науки о материалах приводит к появлению все новых систем, и к настоящему моменту наиболее популярными среди косметологов и их клиентов являются коллоидные гели либо на основе гиалуроновой кислоты, либо на основе суспензий полимерных или минеральных частиц в среде полимерного раствора.

Филлеры на основе гиалуроновой кислоты представляют собой гидрогели в буферной среде из сшитых эпоксидными отвердителями макромолекул гиалуроновой кислоты, синтезированных бактериями стрептококка в процессе жизнедеятельности. Для получения суспензионных филлеров применяют частицы из биоразлагаемых полимеров (например, поликапролактона) или инертных минеральных частиц (гидроксиапатита кальция) распределенных в водной или водно-глицериновой среде с растворенными макромолекулами натриевой карбоксиметилцеллюлозы.

В зависимости от типа решаемых задач (коррекция поверхностных или глубоких морщин, изменение форм или придание объема отдельным частям лица или тела) применяются филлеры с разным комплексом реологических свойств, который, тем не менее, никак не охарактеризовывается. Выбор конкретных препаратов основан на личном опыте, рекламе и рекомендациях фирм-производителей.

Кажется очевидным, что выбор среди ряда имплантатов, позиционируемых для достижения одинаковых целей, осуществленный на основе их объективных реологических характеристик был бы разумным и способствовал бы улучшению качества косметологических процедур. Такие характеристики филлеров, как легкость введения имплантатов в ткани, отсутствие их миграции из мест введения и "поднятие" окружающих

тканей благодаря упругости композиций, непосредственно связаны с их реологическими свойствами.

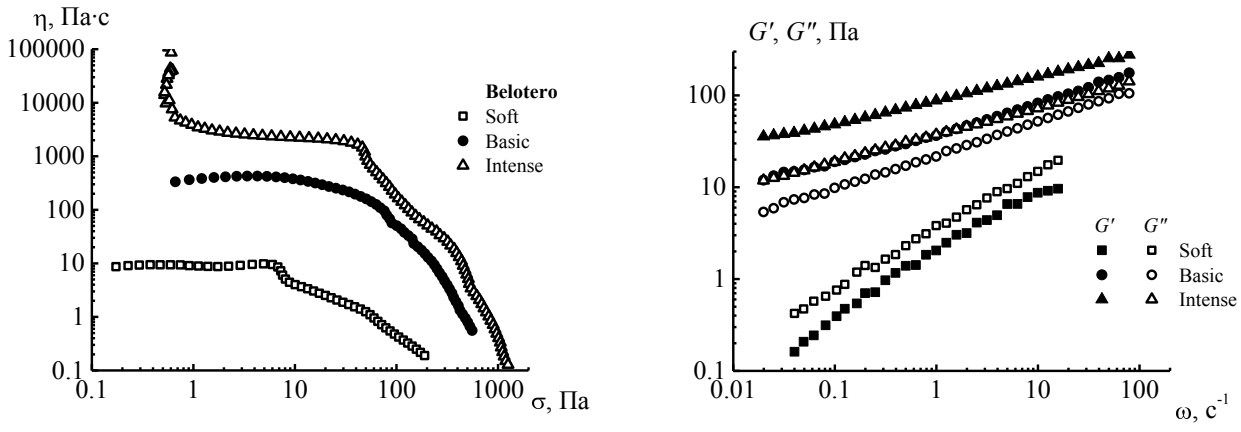


Рисунок. Кривые течения (слева) и частотные зависимости компонент динамического модуля (справа) для филлеров линейки Belotero.

На примере коммерчески доступных филлеров брендов Belotero, Teosyal, Glytone, Juvéderm, Restylane, Stylage, Emervel, Radiesse и Ellans было проведено исследование по выявлению общих закономерностей и различий в их реологических свойствах [1]. В результате было показано, что филлеры являются вязкоупругими неньютоновскими жидкостями со все более возрастающей вязкостью и жесткостью по мере перехода к препаратам, предназначенным для все более интенсивного воздействия на ткани (типичное изменение вязкостных свойств и вязкоупругости в линейке бренда представлено на Рисунке).

Для регулирования комплекса реологических свойств филлеров производители варьируют концентрацию макромолекул и отвердителя, размер частиц микрогеля, соотношение сшитых и линейных макромолекул. Показано, что на основе известных данных о составе филлеров и по результатам реологических испытаний можно судить об эффективности применяемых производителем методик для регулирования реологии имплантатов.

Работа выполнена на образцах, любезно предоставленных Тереховым А.Я. (Merz Aesthetics).

[1] *Ilyin S.O., Kulichikhin V.G., Malkin A.Y.* // Rheol Acta 2016:55; 223.

Реологические свойства расплавов полиэтилена различных марок

The rheological properties of polyethylene melts of different types

Кулезнев В.Н., Суриков П.В.

Московский технологический университет, Москва, пр. Вернадского, 78

Все возрастающему расширению областей потребления полиэтилена в наше время в значительной степени способствует его применение в качестве конструкционного материала, в частности, для изготовления высоконапорных труб. Современный широкий ассортимент выпускаемых промышленностью марок полиэтилена и его сополимеров включает в себя значительно большую номенклатуру, чем ранее существовавшие полиэтилены - разветвленной структуры (ПЭНП) и циглеровские линейные высококристаллические полиэтилены (ПЭВП). Сравнительное исследование реологических свойств, как прежних, достаточно известных, так и новых марок полиэтилена, в том числе с бимодальным молекулярно-массовым распределением представляет, несомненно, актуальную задачу.

В работе приведены результаты исследования полиэтиленов отечественных и зарубежных промышленных марок методами капиллярной, ротационной вискозиметрии и растяжения расплава. Применение различных методов исследования реологических свойств полиэтиленов позволило оценить их в комплексе, где помимо кривых течения и значений индекса течения были получены: данные по начальной ньютоновской вязкости, зависимости кратности разбухания струи расплава на выходе из капилляра от его длины, зависимости кратности растяжения расплава от времени при фиксированной нагрузке.

Анализ полученных данных показывает важное значение, которое имеют факторы высокоэластической деформации расплава полиэтилена и скорости его релаксации в процессе течения. Так, например, для полиэтиленов с бимодальным молекулярно-массовым распределением характерно наличие нелинейной зависимости перепада давления от длины капилляра. Эти данные находятся в корреляции с величиной разбухания струи расплава на выходе из капилляра. Продемонстрировано, что величина разбухания струи расплава, связанная с напряжениями растяжения, возникающими на входе в капилляр, для всех исследованных полиэтиленов снижается по мере возрастания времени нахождения в капилляре. Однако, полиэтилены с бимодальным молекулярно-массовым распределением имеют более низкие значения кратности разбухания. Для этого же типа полиэтиленов характерны более высокие скорости растяжения расплава.

Таким образом, в комплексе реологических свойств расплавов полиэтилена необходимо учитывать также их упругость и скорость протекания релаксационных процессов. Применение полиэтиленов с бимодальным молекулярно-массовым распределением позволяет снизить напряжения, возникающие в изделиях в процессе экструзии, что, очевидно, должно благоприятно сказаться на сроке их службы.

Реология и перерботка полимеров

Polymer Rheology and Processing

Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Кулезнев В.Н.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

klch@ips.ac.ru

«Не существует прикладной науки, возможны только приложения науки»

L. Pasteur

Общеизвестно, что знание реологических свойств необходимо для успешной переработки полимеров в изделия. Однако выбор из многочисленных реологических характеристик ключевых для данного вида переработки и данного полимера является конкретной задачей, решение которой позволяет получать бездефектные продукты и с максимально возможной производительностью. Итак, два фактора являются основными при переработке: отсутствие дефектов и максимально возможная скорость формования. Каким образом реология поможет совместить эти два требования?

Одной вязкости для удовлетворения этих требований мало. Необходимы и упругие характеристики, а в целом – комплекс вязкоупругих свойств. Отсюда следует алгоритм действий исследователя для выполнения поставленной задачи, а именно успешной переработки в изделия данного полимера. Прежде всего, необходимо раскрыть понятие «данный полимер». Для этого мы должны знать или узнать его физико-химические и термодинамические характеристики: плотность, точки перехода для аморфного (температуры стеклования и размягчения) или кристаллического (температуры плавления и кристаллизации, наличие полиморфных переходов), молекулярный вес и т.п. Затем полезно определить спектр релаксационных переходов. Это можно сделать с помощью термомеханики, но реология дает более полную картину как по температурным зависимостям модуля сдвига, так и по частотным зависимостям комплексного модуля упругости или его действительной части (принцип температурно-временной суперпозиции). Совместно с температурной зависимостью вязкости мы получаем «технологическое окно», в котором возможна переработка данного полимера.

Естественно, что способ переработки уже выбран, а это могут быть экструзия, литье под давлением, раздув, прессование, формование волокон и пленок… Далее мы должны реализовать как можно более высокую производительность процесса и рассмотреть условия стабильной бездефектной переработки. Как общее правило, появление дефектов происходит при высоких скоростях деформации, и все они связаны с различного рода неустойчивостями, которые, кстати, могут быть как нерегулярными, так и регулярными.

Наиболее популярными методами получения продуктов из полимеров являются экструзия и литье под давлением. Реологическая ситуация в этих методах существенно разная. В процессе литья под давлением процесс существенно нестационарный, ибо расплав полимера с высокой скоростью буквально нагнетается в пресс-форму, которая имеет гораздо более низкую температуру. При этом происходит значительное замедление потока, особенно у стенок формы и, в случае кристаллизующегося полимера, неоднородная кристаллизация по объему изделия. Поэтому в этом методе лучше использовать аморфные термопласты, но даже и в их случае возможности повышения производительности практически исчерпаны – современные термопластавтоматы способны выполнять десятки циклов в минуту и снабжать смежные отрасли промышленности сложными изделиями для бытовой техники: корпусами мобильных телефонов, подложками для печатных плат и вообще сложными по форме деталями. Похоже, что в данном способе переработки основные усилия конструкторов (обязательно со знанием реологии и гидродинамики) сосредоточены на создании прецизионных пресс-форм.

В случае экструзии происходит непрерывное течение расплава через формующую головку, которая имеет различную геометрию в зависимости от изделия: стержня, трубы, листа, двутавра и т.д. Однако несмотря на сложное деформационное и напряженное состояния в зоне вращения червяка (или червяков), в головке происходит фактически изотермическое капиллярное (пуазейлевское) течение. И здесь благодаря, в частности, работам Г.В.Виноградова, мы знаем практически все о возникновении и развитии неустойчивости потока при высоких скоростях, начиная с его периферии с распространениям вглубь материала (акулья кожа, скольжение-прилипание, спирализация, турбулентность). Определяющей причиной неустойчивости является упругие деформации расплава, которые не должны существенно превышать пластические. Как преодолеть это критическое соотношение обратимых и необратимых деформаций? Одним из путей является введение наполнителя, который способен адсорбировать макромолекулы на поверхности и уменьшать их конформационную подвижность, а следовательно и упругость. Другим – введение в композицию второго полимера, способного взаимодействовать с первым, и опять-таки замедлять конформационные перестройки.

Все это относилось к расплавам, а как перерабатывать в изделия растворы? Ведь существует целый ряд полимеров, особенно ценных для целей спецтехники, которые не плавятся (арамиды, ПАН, целлюлоза, многие полиимиды) и поэтому получение и формование растворов остается единственной возможностью их переработки в материалы и, как правило, эти материалы – волокна и нити. При формовании волокон из растворов полимеров основной вид деформации – одноосное растяжение, которое сопровождается фазовыми переходами как в результате сильного растяжения струй, так и при контакте с

осадителями (необходимый процесс при формовании волокон «мокрым» или «сухо-мокрым» способами), а также перераспределением компонентов в процессе формования.

Упругие деформации опять-таки играют определяющую роль при высокоскоростном формовании, приводя, с одной стороны, к такому виду дефектности, как «резонанс при вытяжке», а с другой – способствуя разделению компонентов раствора с практически полным отделением растворителя. Последний вариант т.н. механотропного формования является новым шагом в модернизации классической схемы формования волокон из растворов полимеров.

Таким образом, в данном сообщении очень простыми словами очерчены формы «сотрудничества» фундаментальной реологии с таким важным приложением, как переработка полимеров, и роль лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН в развитии такого сотрудничества.

Упомянутые в тексте сообщения результаты в большей своей части были поддержаны Российским Научным Фондом (проект №14-23-00003).

Предел текучести, или 100 лет реологии

Yield stress or Century of rheology

Малкин А.Я.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

100 лет тому назад (в 1916 г.) Ю. Бингам опубликовал систематическое исследование вязкопластического поведения наполненных композиций и ввел понятие о пределе текучести как особенность реологических свойств таких материалов. С тех пор были выполнены тысячи работ, в которых эту концепцию использовали для понимания получаемых экспериментальных данных. Существование предела текучести, варьируемого в очень широких пределах, было обнаружено для многочисленных многокомпонентных систем – наполненных расплавов полимеров, консистентных смазок, коллоидных систем (суспенззий и эмульсий), пищевых продуктов, глин и т.д.

Вместе с тем, сама фундаментальная концепция предела текучести в результате многих систематических исследований претерпела дальнейшее развитие, а именно, было показано, что переход через предел текучести, связанный с разрушением структуры материала, происходит во времени, т.е. носит кинетический характер, и сами эти структуры демонстрируют тиксотропное поведение. Всё это особенно характерно для т.н. «мязких сред». Кроме того, в ряде исследований кажущийся переход через предел текучести трактовался как следствие вязкоупругости материала.

В связи с существованием двух состояний вязкопластичных сред доказательством твердообразного поведения ниже предела текучести явились результаты малоамплитудных измерений модуля упругости, который для твердых (нетекучих) сред не зависит от частоты. В этой связи уточнилось понятие о геле как состоянии, в котором материал не течет, но при увеличении напряжения может либо разрушаться как целое, либо переходить в текучее состояние.

Важным новым аспектом в изучении реологии вязкопластичных сред были результаты исследования поведения таких материалов при низких напряжениях, в области ниже предела текучести. В последнее время на смену представления о существовании «пластической вязкости неразрушенной структуры» пришло понимание, что результаты измерений такой вязкости оказываются артефактом, связанным с временным фактором, и эти результаты отражают лишь переходное состояние материала, так что в пределе при достаточно длительном деформировании напряжения стремятся к пределу текучести.

Дилатационные реологические свойства адсорбционных слоев ДНК/ПАВ

Dilational rheological properties of DNA/surfactant adsorption layers

Носков Б.А., Лядинская В.В., Михайлов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504, Университетский пр. 26, borisanno@rambler.ru

Применение катионных ПАВ при переносе ДНК через межклеточные мембраны вызвало интерес к взаимодействию ДНК и ПАВ на межфазной границе между двумя флюидными фазами. Основное внимание уделялось взаимодействию ДНК с нерастворимыми монослоями катионных ПАВ. В то же время только в нескольких работах исследовалась совместная адсорбция ДНК и растворимых ПАВ, в основном с помощью измерения равновесных поверхностных свойств [1]. Применение методов поверхностной реологии к растворам ДНК/ПАВ в данной работе привело к неожиданным результатам. Поверхностные свойства (поверхностное натяжение и динамическая поверхностная упругость) менялись в течение нескольких минут после образования новой поверхности, оставались постоянными в течение получаса и затем снова продолжали меняться в течение нескольких часов. Одновременные эллипсометрические измерения указывали только на непрерывный рост поверхностной концентрации ДНК [2]. Сравнение экспериментальных данных с результатами расчета кинетических зависимостей поверхностных свойств, применение зондовой микроскопии и инфракрасной спектроскопии отражения – поглощения позволили выделить основные стадии формирования адсорбционного слоя и показать, что область плато на кинетических зависимостях поверхностных свойств соответствует фазовому переходу первого рода. Одна из фаз близка по своим свойствам к монослою ПАВ, а вторая фаза образована фибриллярными агрегатами ДНК/ПАВ.

Работа выполенена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 12.38.241.2014) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-03-00670_а and № 16-53-52034 МНТ_а).

Литература

[1] Abraham, A., Campbell, R. et al.: Langmuir, 2013, 29, 11554.

[2] Lyadinskaya, V., Lin, S.-Y., Noskov, B.: Mendeleev Commun., 2016, 26, 64.

Влияние конфайнмента на особенности течения ньютоновских и степенных жидкостей

Effect of confinement on flow peculiarities of Newtonian and power-law fluids

Патлажан С.А. [*1,2], *Вагнер С.А.* [2], *Кравченко И.В.* [2]

[1] *ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина 14,* sapat@yandex.ru

[2] *ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Просп. Академика Семенова 1,* vagnerserge@gmail.com, krav@ficp.ac.ru

Течение в микроканалах (капиллярах и узких зазорах между твердыми стенками) отличается высоким гидродинамическим сопротивлением и малыми числами Рейнольдса. Такие ограничения приводят к резкому падению скорости течения, уменьшению эффективности перемешивания жидкостей, росту предельной деформации капель. В докладе рассмотрены пути решения этих проблем для ньютоновских и неньютоновских жидкостей за счет применения анизотропных супергидрофобных покрытий и микроканалов с переменным сечением. На обсуждение также выносятся закономерности формирования и деформационного поведения однородных и композитных капель в условиях конфайнмента. Результаты исследований получены методами математического моделирования на базе вычислительной платформы OpenFOAM.

Анизотропные супергидрофобные (СГФ) покрытия нижней стенки канала реализуются в виде т.н. страйп-текстур, состоящих из параллельных полосок и бороздок с периодом от 10 до 100 микрон. В состоянии Касси жидкость не проникает в полости текстуры. Это приводит к локальному скольжению в зоне бороздок и прилипанию на твердых выступах. Результатом является эффективное скольжение жидкой среды, интенсивность которого характеризуется длиной скольжения – расстояние от стенки до точки пересечения эпюры скоростей с нулем. На примере модели степенной жидкости Каро-Ясуда нами установлено, что зависимость вязкости от возмущений скорости сдвига вблизи СГФ покрытия приводят к периодической модуляции вязкости вдоль и поперек оси страйп-текстуры: над бороздками локальная вязкость возрастает, а над твердыми полосками падает. Это приводит к формированию пристенного слоя, который влечет за собой значительный рост эффективной длины скольжения по сравнению с аналогичной ньютоновской жидкостью. Таким образом, использование растворов полимеров и олигомеров может заметно снижать гидродинамическое сопротивление в микроканалах с СГФ стенкой.

Наклонная ориентация страйп-текстуры относительно оси канала стимулирует образование геликоидального течения [1]. Подробно изучены физические механизмы его

формирования и влияние высоты канала и состава страйп-текстуры на пространственную структуру такого течения. Показано, что период геликоидального течения у степенной жидкости выше, чем у ньютоновской (рис. 1), что заметно снижает эффективность смешения степенной неньютоновской среды [2].

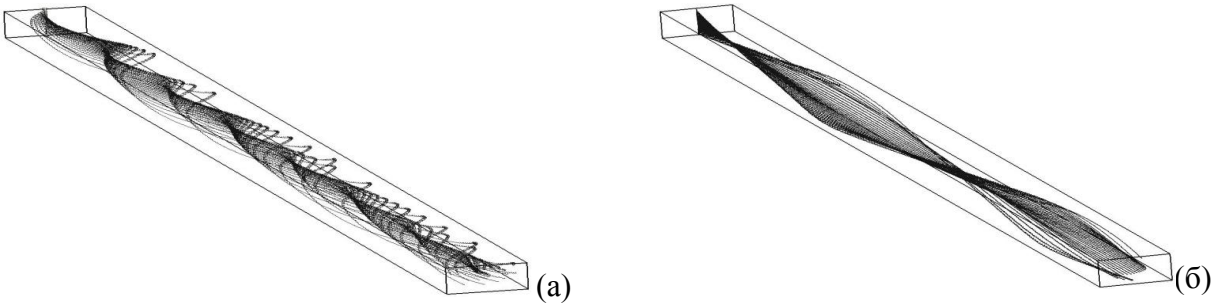


Рис. 2. Течение ньютоновской (а) и степенной (б) жидкостей в микроканале с СГФ стенкой.

В докладе демонстрируются особенности формирования вихревого течения вязкой и степенной жидкостей в канале с переменным сечением. Установлен ряд бифуркационных переходов между различными типами течения [3], анализируется эффективность таких каналов при смешении и диспергировании совместимых и несовместимых жидких сред.

В заключение обсуждаются некоторые закономерности формирования микрокапель при совместном течении несовместимых жидкостей в коаксиальных капиллярах. Показано, что размер образующихся капель определяется не только отношением потоков жидкостей в капиллярах, но также их реологическими свойствами. В частности, использование в качестве сплошной среды степенной жидкости приводит к изменению режима формирования и росту объема капель. Демонстрируется влияние конфайнмента на механизмы деформационного поведения композитных капель типа «ядро-оболочка» в зависимости от их состава, отношения вязкостей компонентов среды и межфазных натяжений [4].

Численные расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

Библиографический список:

[1] Вагнер С.А. и Патлажан С.А. Особенности сдвигового течения в микроканалах с супергидрофобной стенкой. // ДАН, Физическая химия. 2014. Т. 459. №6. С. 707-710.

[2] Vagner S.A., Patlazhan S.A. Hydrodynamics of Newtonian and power-law fluids in microchannel with superhydrophobic wall. // J. Physics: Conf. Ser. Accepted. 2016. P. 1-9.

[3] Kravchenko I.V., Patlazhan S.A., Muller R., Sultanov V.G. The origin of extensional flow in a channel with sudden contraction and expansion. // J. Physics: Conf. Ser. Accepted. 2016. P. 1-7.

[4] Patlazhan S., Vagner S., Kravchenko I. Steady-state deformation behavior of confined composite droplets under shear flow. // Physical Review E. 2015. V. 91. N. 6. P. 063002 (1–9).

Формование изделий из СВС-материалов

Deformation of SHS Products under Combustion Conditions

Столин А.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8, amstolin@ism.ac.ru

Важный вопрос развития технологии СВС состоит в изучении возможности прямого получения изделий в одну технологическую стадию из продуктов горения. В связи с этой проблемой возникает ряд общих вопросов и ключевых моментов. Они связаны с исследованиями процесса синтеза материалов в реальных физических и химических условиях, изучением технологических особенностей процесса формования изделий в зависимости от технологических параметров и свойств материала, а также исследованиями материаловедческого характера. Если какое-то звено в комплексе такого рода исследований пропускается, то неизбежно это скажется на конечных свойствах материала и качестве изделий. Здесь требуется применение самых разнообразных подходов и инструментальных методов: как общеизвестных, так и специфических. На наш взгляд, только такой комплексный междисциплинарный подход обеспечит будущее СВС-изделий. Отсутствие взаимосвязи в исследованиях процессов синтеза материалов и формования изделий может привести к неожиданным последствиям или вызвать огромные затруднения переработки того или иного материала.

Наибольшие успехи получены при применении метода СВС-прессования, реализующий одноосное объемное сжатие материала в пресс-форме для компактирования продуктов горения до беспористого состояния. При теоретическом и экспериментальном изучении этих технологических процессов СВС-прессования основной задачей являлось изучение кинетики уплотнения и ее зависимости от различных технологических параметров (давление, время задержки, время выдержки, плотность, дисперсность и т.д.). Однако, для технолога важно не только уплотнить материал, но и придать ему различную форму.

При формовании материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Для СВС-материалов формование может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне (интервале переработки) от температуры горения до температуры живучести, выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает. Если этот температурный интервал является узким, то процесс формования является “жестким”, что означает низкую воспроизводимость процесса и жесткие технологические требования к оборудования.

Увеличение температурного интервала переработки создает благоприятные условия для выбора оптимальных технологических параметров. Сама способность к макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов (рост и коагуляция зерен), отверждения и условий деформирования.

Отметим, что до сих пор общие закономерности процесса формования СВС-материалов мало изучены, хотя эта проблема весьма важна при разработке эффективных методов получения изделий сложной формы с применением процесса сдвигового пластического деформирования.

Описание процесса формования можно построить на анализе специфических технологических процессов, как это было сделано для процесса СВС-экструзии. Однако, более важным представляется подход, основанный на изучении общих особенностях процесса формования, не привязанный к конкретному технологическому оборудованию.

В настоящем докладе сделана попытка ответить на вопрос, как изучать процесс формования изделий из порошков тугоплавких соединений в условиях сочетания горения и высокотемпературного деформирования синтезируемого материала. Особое внимание уделено методическим аспектам этой малоизученной проблемы: предложен лабораторный метод свободного СВС-сжатия, не привязанный к конкретному технологическому оборудованию. Сущность этого метода заключается в уплотнении и формовании материала под действием постоянного невысокого давления (~10-100 МПа). К преимуществам этого метода можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, способствующие к “залечиванию” макротрещин и пор в деформированном материале. Следует отметить также еще одно преимущество метода СВС-сжатия. Обычно, при СВС-компактировании используются специальные пресс-формы, которые должны выдерживать достаточно высокие давления (~1000 МПа) и высокие тепловые нагрузки ($\wedge$T~2000 К). Метод СВС-сжатия предусматривает возможность уплотнения без применения специальных пресс-форм.

В докладе дано определение критерия формуемости материала с точки зрения характеристики самого процесса. Проведена систематизация экспериментальных исследований, позволяющих сделать выводы об общих закономерностях процесса формования и связанного с ним процесса структурообразования в синтезируемых материалах.

Работа выполнена в рамках проекта Программы ОХНМ РАН № III.5.

Фазовое расслоение разбавленных растворов полимеров при течении растяжения

Phase separation of dilute polymer solutions in extension flow

Субботин А.В.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29,

E-mail: subbotin@ips.ac.ru

Известно, что при высокоскоростном течении растяжения происходит помутнение полимерных растворов, сопровождающееся выделением полимерной фракции в отдельную фазу, из которой впоследствии формируется волокно [1-3]. Недавно в работе [4] было предложено объяснение этому явлению. Оно основано на изучении влияния наведенной потоком ориентации полимерных цепей на баланс возникающих между цепями сил притяжения и стерического отталкивания. Показано, что ориентационные эффекты становятся существенными после точки перехода клубок – растянутый клубок, который наблюдается при высокоскоростном одноосном течении растяжения. Основываясь на анализе свободной энергии, показано, что индуцированная потоком ориентация сегментов цепи радикально уменьшает энергию стерического отталкивания. Учитывая тот факт, что энергия притяжения слабо зависит от ориентации, это приводит к смещению критической температуры начала фазового расслоения, которая зависит от скорости растяжения. Вычислены спинодаль и бинодаль расслоения, а также рассмотрена кинетика перехода.

Литература

1. R. Sattler, S. Gier, J. Eggers, C. Wagner, Phys. Fluids 2012, 24, 023101.
2. A.V. Semakov, V.G. Kulichikhin, A.K. Tereshin, S.V. Antonov, A.Ya. Malkin, J. Polym. Sci. B: Phys Ed. 2015, 53, 559-565.
3. A.V. Semakov, I.Yu. Skvortsov, V.G. Kulichikhin, A.Ya. Malkin, JETP Lett 2015, 101, 690-692.
4. A.V. Subbotin, A.N. Semenov, J. Polym. Sci. B: Phys Ed. 2016, 54, 1066-1073.

Тонкие полимерные прослойки. Адгезия, упругость, релаксация.

A thin polymer interlayers. Adhesion, elasticity, relaxation.

Турусов Р.А.

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской Академии Наук

rob-turusov@yandex.ru

В работе экспериментально и теоретически исследуется влияние адгезионного взаимодействия и иных параметров полимерного адгезива на упругое, релаксационное и температурное поведение итонких полимерных прослоек и слоистого композита.

При экспериментальном исследовании адгезии мы умеем измерять лишь две величины – площадь склейки и силу, разрушающую эту склейку. Деля силу на площадь, получаем величину средней адгезионной прочности. Как известно, получаемая величина оказывается довольно сильной функцией параметров опыта и размеров образца. Причина этому известна – существенно неоднородное распределение напряжений по площади склейки – обычно это концентрация напряжений вблизи краев образца. Чтобы грамотно оценивать аадгезионное взаимодействие, необходима теория, способная решать задачи о распределении напряжений по границе склейки. Предлагаемая здесь теория основана на следующем представлении об адгезионном взаимодействии. Можно представить себе адгезионное взаимодействие как образование физических связей между атомами или молекулами адгезива и субстрата. Например, на единицу площади в 1 см^2 контакта теоретически может образоваться около 10^{14} связей. Это будут задействованы все возможные связи. Но, пожалуй, стоит предполагать, что реальная плотность меньше указанной. Например, задействован в связи каждый десятый или каждый сотый атом. Тогда плотность связей станет 10^{12} или 10^{10} на см^2. Скорее всего, эти связи редки по сравнению с максимально теоретически возможными. И если представить эти связи, как обычно предполагается в физике, в виде коротких упругих стерженьков, перпендикулярных поверхности раздела, то они образуют контактный слой стерженьков – связей, не касающихся друг друга. Такой слой толщиной h* будет обладать модулем Юнга в направлении стерженьков и модулем сдвига G* в плоскости контакта. Эти модули уменьшаются пропорционально плотности связей. Слой будет замечателен отсутствием нормальных напряжений, перпендикулярных стерженькам. Это будет анизотропная сплошная среда.

В результате такого подхода наряду с необходимыми условиями непрерывности на границе векторов перемещений (условие сплошности) и векторов напряжений (третий закон Ньютона) появляется параметр, характеризующий интенсивность адгезионного взаимодействия. Он равен отношению модуля сдвига контактного слоя к его толщине G*/h*

и легко определяется из макроэкспериментов. С помощью этой теории многие решения получаются в замкнутом виде. Исключены сингулярности (бесконечности) напряжений в угловых точках, получаемые в, так называемом, точном (или строгом) решении задач по теории упругости. Это позволило применить физически ясные критерии разрушения границы. Например, Разрушение при достижении максимальным касательным напряжением значения адгезионной прочности при сдвиге ($\tau_{\boldsymbol{max}} = \tau_{\mathrm{adh}} = \lim\limits_{S \to 0} P/S$). Результатом применения такой тории, например, стало объяснение обнаруженного в эксперименте синергизма модуля Юнга тонкой полимерной прослойки и слоистого композита в целом. Также получены кривые длительной прочности адгезионного соединения при нормальном отрыве, подобные известным экспериментальным результатам. Релаксационное поведение полимерной прослойки описывалось физически нелинейным дифференциальным уравнением связи Максвелла – Гуревича. Критерием разрушения был упомянутый выше критерий по максимальным касательным напряжениям. Ползучесть полимерной прослойки сравнивается с ползучестью свободного полимера. Исследовано влияние толщины полимерной прослойки на ползучесть и длительную прочность. В результате решения задачи о передаче усилия от цельного к разорванному волокну в композите получено условие монолитности, отражающее совокупность требований к упругим, адгезионным, прочностным и геометрическим параметрам волокнистого композита, например, условие, имеющее целью реализацию высокой прочности армирующего волокна.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Динамические поверхностные свойства нанесенных пленок микрогеля поли-(N-изопропилакриламида) на водной поверхности

Dynamic surface properties of spread films of poly-(N-isopropylacrylamide) microgel on the water surface

Акентьев А.В., Носков Б.А., Серышева Г.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, 198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский проспект 26.

Микро– и наночастицы в последнее время все чаще применяются для стабилизации пен и эмульсий. Среди таких частиц важное место занимают «мягкие» частицы (микрогель), образованные сшитыми неионными полимерами. В отличие от твердых наночастиц, частицы микрогеля способны к деформации, обладают пористостью, могут набухать или разрушаться под действием внешних воздействий. Хотя в настоящее время установлено, что динамическая поверхностная упругость представляет основной параметр, определяющий динамику жидкофазных дисперсных систем, информация о дилатационных свойствах пленок наночастиц сшитого полимера на водной поверхности крайне ограничена. Данная работа посвящена динамическим свойствам пленок сшитого термочувствительного неионного полимера поли-(N-изопропилакриламида) на водной поверхности. Измерения поверхностного давления методом пластинки Вильгельми и динамической поверхностной упругости методом осциллирующего барьера проводились на реометре компании KSV Nima (Швеция – Финляндия). Пленки сшитого полимера были перенесены также на твердую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт и их морфология определялась с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Динамическая поверхностная упругость оказалась немонотонной функцией поверхностного давления, что связано с процессами образования петель и хвостов в поверхностном слое, формированием агрегатов микрочастиц и полислоев.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 12.38.241.2014) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-03-00670_а и № 15-53-45043 ИНД_а).

Реологическое и адгезионное поведение дисперснонаполненных чувствительных к давлению адгезивов

Rheological and adhesive behavior of filled pressure-sensitive adhesives

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

Чувствительные к давлению адгезивы (ЧДА) – не содержащие летучих компонентов и не требующие отверждения материалы, адгезионные свойства которых проявляются при кратковременном воздействии давления. В последние годы они получили достаточно широкое применение как в быту, так и в различных отраслях промышленности. Как и для других классов адгезивов, одним из подходов к модификации этого класса композиций стало применение нанонаполнителей. Целью введение наполнителя, как правило, является увеличение сопротивления статическим сдвиговым нагрузкам. Вопрос о том, как меняются при этом остальные адгезионные характеристики, представляется недостаточно изученным.

Введение дисперсных наполнителей способно оказывать влияние как на процесс формирования адгезионного соединения, так и на его разрушение. И если с формированием соединения ситуация представляется достаточно простой (введение наполнителя в большинстве случаев затрудняет формирование соединения), то в отношении разрушения соединения нельзя априори прийти к однозначному выводу. С одной стороны, наполнитель должен упрочнять граничный слой, с другой – затруднять фибриллообразование, столь важное для чувствительных к давлению адгезивов. Во всяком случае, реологические параметры наполненных адгезивов должны оказывать определяющее влияние на свойства образованных ими соединений.

В работе исследованы реологические свойства несшитых чувствительных к давлению адгезивов на основе полиизобутилена, в которые вводились дисперсные наполнители различной природы (аэросил, галлуазит, природный и органомодифицированный монтмориллонит), а также комплекс адгезионных характеристик. Смешение компонентов происходило в расплаве. Установлены корреляции между структурой получаемых композитов, их реологическими и адгезионными свойствами. Показано, что при правильном подборе наполнителя и его концентрации сопротивление статическому сдвигу может быть повышено на 2 - 4 десятичных порядка без катастрофического ухудшения остальных адгезионных характеристик. Предложены уточнения метода расчета долговечности соединений при статическом сдвиге, позволяющие учесть особенности реологического поведения наполненных систем.

Реологические свойства фракций тяжелой нефти

Rheological properties of heavy crude oil fractions

Аринина М.П., Полякова М.Ю., Ильин С.О., Малкин А.Я.

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

marianna-16@bk.ru

Нефть представляет собой многокомпонентную систему, в состав которой входят тысячи индивидуальных соединений [1]. Для удобства эти соединения принято объединять в группы с общими физико-химическими свойствами [2]. Наиболее распространено деление нефтей на насыщенные и ароматические соединения, смолы и асфальтены (метод SARA) [3].

На настоящий момент к актуальным задачам в области добычи и транспортировки нефти является снижение ее вязкости. Вязкость нефти растет с содержанием в ней более высокомолекулярных фракций смол и асфальтенов [4]. Тяжелая нефть обогащена этими фракциями, однако вопрос, какая из них в какой мере определяет вязкость, до сих пор остается открытым.

К одному из перспективных способов снижения вязкости относится метод удаления асфальтенов. Асфальтены традиционно определяют как фракцию, растворимую в толуоле, но нерастворимую в алканах. Следует заметить, что при использовании осадителей с разными параметрами растворимости высаждаются асфальтены различного химического состава, что также сказывается на вязкости деасфальтизированной нефти [5]. Кроме того, на вязкость нефти также может оказывать влияние состав фракций насыщенных, ароматических соединений и смол, реология которых в литературе не описана.

Для проведения исследований была выбрана тяжелая нефть (Ашальчинское месторождение, Татарстан), состав которой был охарактеризован при помощи методов ИК-спектроскопии и газовой хромато-масс-спектрометрии. Разделение нефти по методу SARA осуществляли методом жидкостной хроматографии на силикагелевом адсорбенте, в результате которого были получены 5 фракций: насыщенные, легкие и тяжелые ароматические соединения, смолы и асфальтены. Реологическое поведение исходного образца, деасфальтизированной нефти и всех фракций исследовано методом ротационной реометрии.

Реологические испытания показали, что фракция насыщенных соединений характеризуется пределом текучести при температурах, ниже температуры кристаллизации парафинов (рис.1а).

Фракция, содержащая легкие ароматические соединения, является неньютоновской жидкостью при температурах ниже 20°С (рис.1б), в то время как вязкость фракции тяжелых ароматических соединений не зависит от скорости сдвига во всем диапазоне исследуемых

температур (рис.1в). Смолы при комнатной температуре находятся в стеклообразном состояний, а при высоких - ведут себя как ньютоновская жидкость (рис.1г).

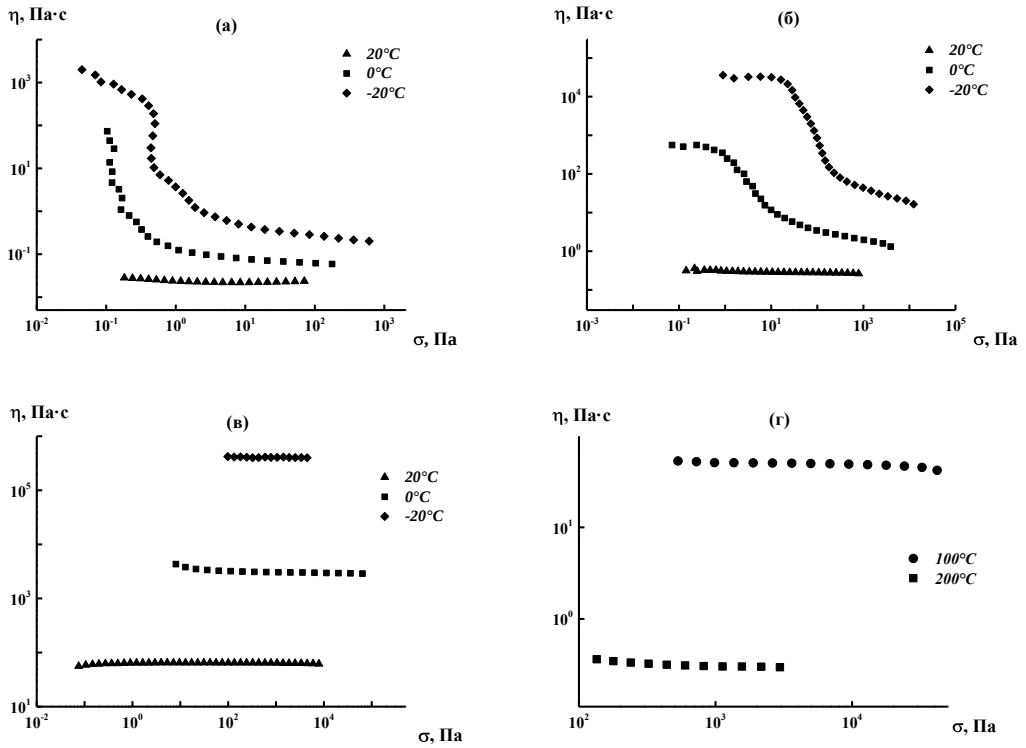


Рис. 1. Кривые течения фракции насыщенных соединений (а), легких (б) и тяжелых (в) ароматических соединений, смол (г)

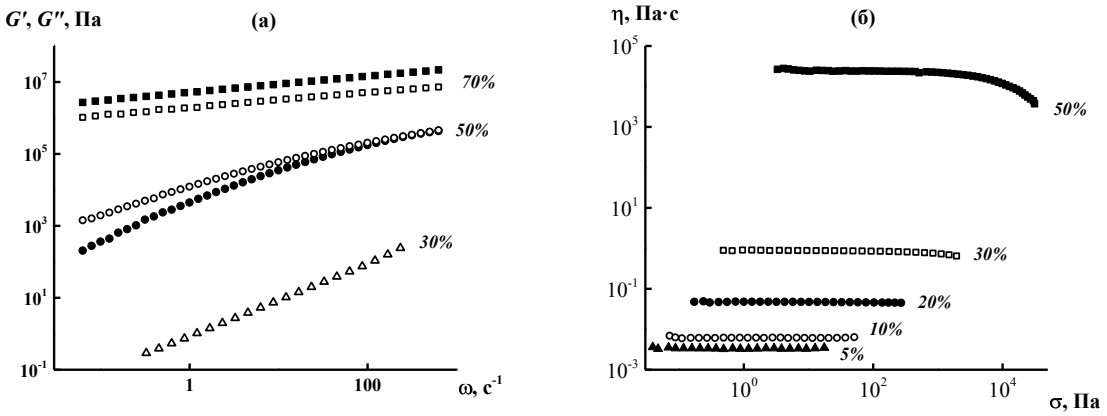


Рис. 2. Частотные зависимости (а) модуля упругости (черные точки) и модуля потерь (полые точки) и кривые течения (б) растворов асфальтенов, высажденных пентаном, в тетралине при 20°C

Наиболее высокомолекулярная фракция асфальтенов представляет собой порошок, растворимый в хлорированных и ароматических средах. На практике наиболее часто для высаждения асфальтенов используют пентан или гептан. В данной работе в качестве осадителя применяли пентан. Для проведения реологических исследований была приготовлена серия растворов асфальтенов в модельном растворителе - тетралине. На рис.2. представлены результаты динамических и сдвиговых испытаний данной серии. Из графиков

видно, что при повышении содержания асфальтенов в тетралине наблюдается переход от ньютоновской жидкости к вязкоупругой псевдопластичной жидкости, а затем к гелю вследствие стеклования асфальтенов.

Кривые течения исходной тяжелой нефти и нефти без асфальтенов, высажденных избытком пентана, представлены на рис.3. После удаления асфальтенов вязкость нефти ниже почти на один десятичный порядок. При использовании осадителя с меньшей энергией когезии, например, гексаметилдисилоксана, удается снизить вязкость практически на два порядка по сравнению с вязкостью исходной нефти [5].

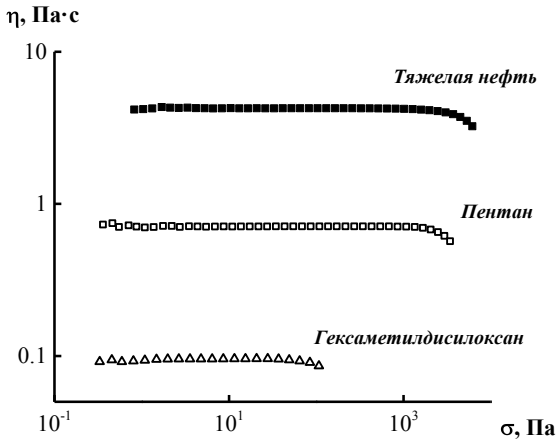


Рис. 3. Кривые течения тяжелой нефти и деасфальтированной пентаном и гексаметилдисилоксаном нефти

В результате проведенных исследований были выявлены особенности реологического поведения каждой фракции нефти и было показано, что удаление асфальтенов из нефти приводит к значительному снижению ее вязкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. Springer: New York, 2007.

[2] Speight J.G. CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.

[3] Jewell D.M., Albaugh E.W., Davis B.E., Ruberto R.G. Ind. Eng. Chem. Fundamen., 1974, 13 (3): 278.

[4] Pierre C., L. Barré L., Pina A., Moan M. Oil Gas Sci. Technol. 2004, 59 (5):489.

[5] Ilyin S., Arinina M., Polyakova M., Bondarenko G., Konstantinov I., Kulichikhin V., Malkin A. J. Petrol. Sci. Eng., 2016, 147:211.

Компенсаторные механизмы реологической природы при гиповискозном синдроме онкологических больных.

Compensatory mechanisms of rheological nature in gipoviskozis syndrome of cancer patients.

Ахуба Л.О.[1], Ершова Л.И.[2],Лиховецкая З.М.[2], Мещерякова Л.М.[2], Баркая В.С.[1]

[1]Научно-исследовательский институт экспериментальной патологии и терапии Академии наук Абхазии, 384900, г. Сухум, Абхазия;

[2]ФГБУ Гематологический научный центр Минздрава России, 125167, г. Москва, Россия

Гиповискозный синдром встречается при некоторых гематологических заболеваниях и связан с цитопенией. Характеризуется гиповискозный синдром снижением вязкости крови на всех скоростях сдвига, что сопровождается риском геморрагических осложнений. Целью нашей работы являлось изучение микрореологических свойств крови и их изменений при гиповискозных явлениях у некоторых гематологических больных.

Было обследовано три группы больных:

- Хронический миелолейкоз;
- Хронический лимфолейкоз;
- Сублейкемический миелоз.

И группа доноров. В каждой группе было по 15 человек. Обследование проводили по следующей схеме:

- измерение вязкости крови на приборе Low Contraves (LSC) на разных скоростях сдвига;
- определение агрегации эритроцитов путем регистрации образования агрегатов в аутоплазме;
- измерение индекса ригидности эритроцитов методом фильтрации через трехмикронные фильтры на приборе ИДА-I.

Результаты исследования показали, что во всех трех группах наблюдается снижение вязкости крови на всех скоростях сдвига. Наиболее выраженные гиповискозные явления наблюдались на низких скоростях сдвига, соответствующих скоростям сдвига в микроциркуляторном русле. При этом гиповискозные изменения коррелируют с уровнем цитопении у этих больных. Так, при максимально выраженной цитопении у больных хронических миелолейкозом в терминальную стадию болезни кровь теряет свойства неньютоновской жидкости, то есть вязкость достоверно не меняется на всех скоростях сдвига. При этом у всех больных наблюдается снижение способности эритроцитов к деформации. Такая картина носит компенсаторный характер и носит характер отрицательной корреляции: чем ниже вязкость крови, тем выше ригидность эритроцитов. Это явление

способствует предотвращению геморрагических осложнений, однако снижение перфузии тканей отрицательно сказывается на организме. Так же в результате исследования было выявлено достоверное усиление способности эритроцитов к агрегации. Такое явление наблюдается во всех трех группах и также коррелирует с уровнем гематокрита.

Таким образом, при онкогематологических заболеваниях, характеризующихся снижением гематокрита, а следовательно и гиповискозным синдромом, наблюдаются компенсаторные изменения микрореологических свойств крови: увеличение ригидности эритроцитов и усиление агрегации последних, носящие компенсаторный характер. Однако эти изменения могут носить отягощающий характер в общем патогенезе этих нозологий и должны быть учтены при их терапии.

Способность эритроцитов к различным типам деформации при некоторых гематологических нозологиях.

The ability of red blood cells to various types of deformation at some hematological nosologies.

Ахуба Л.О.[1], Ершова Л.И.[2],Лиховецкая З.М.[2], Мещерякова Л.М.[2], Баркая В.С.[1] , Сабекия Ж.Дж.

[1]Научно-исследовательский институт экспериментальной патологии и терапии Академии наук Абхазии, 384900, г. Сухум, Абхазия;

[2]ФГБУ Гематологический научный центр Минздрава России, 125167, г. Москва, Россия

Известно, что деформируемость эритроцитов, является важной микрореологической характеристикой клеток этого типа и обеспечивает им эффективный пассаж через сосуды, диаметр которых меньше размера клеток, а так же оказывает влияние на вязкость крови на всех скоростях сдвига [1,2]. В нашей работе была проведена оценка способности эритроцитов к деформации при различных гематологических заболеваниях. Такая оценка проводилась по двум типам деформации: деформация растяжения и деформация изгиба. Деформацию растяжения определяли на аппарате ЛАДЭ-5 по параметру Peack, величине, характеризующей способность эритроцитов к деформации - ротационная ригидность, у.е; деформацию изгиба эритроцитов определяли методом фильтрации суспензии исследуемых клеток через фильтры (3 мкм) с автоматической регистрацией времени фильтрации клеток крови на аппарате ИДА-1 с последующим расчетом индекса ригидности (IR). В исследование были включены больные, следующих нозологий: миеломная болезнь (МБ), сублейкемический миелоз (СМ), хронический миелолейкоз (ХМЛ), истинная полицитемия (ИП), аутоиммунная гемолитическая анемия (АИГА), железодефицитная анемия(ЖДА), а также группа доноров. В каждой группе было по 15 человек.

В результате исследования выяснено, что достоверные изменения в индексе ригидности наблюдаются лишь у больных сублейкемическим миелозом и истинной полицитемией. Так, при истинной полицитемии эти изменения значительно более выражены. То есть у этих двух групп наблюдается заметное ухудшение способности эритроцитов к деформации изгиба. Что связано с изменением мембранных свойств клеток. Как отмечают многие авторы, способность к деформации изгиба оказывает сильное влияние на эффективность входа клеток в капилляры [3,4]. Следовательно, выраженное ухудшение такого типа деформируемости эритроцита при истинной полицитемии и сублейкемическим миелозе ведет к ухудшению кислородной перфузии тканей при этих нозологиях. Изменение показателя Peack, связанное с ухудшением внутренней вязкости эритроцита, наблюдается во всех группах больных, кроме больных миеломной болезнью. Повышение этого показателя

говорит об ухудшении растяжении эритроцита в сдвиговом потоке, что ведет к увеличению вязкости крови на высоких скоростях сдвига. У больных хроническим миелолейкозом и сублейкемическим миелозом увеличение вязкости крови несет компенсаторный характер, снижает риск кровотечений при низких показателях эритроцитов. А у больных истинной полицитемией дополнительное увеличение вязкости крови является частью патогенеза образования эритроцитарных тромбов практически на всех уровнях кровеносного русла.

В результате нашей работы выяснено, что деформируемость эритроцитов меняется при различных гематологических заболеваниях по-разному. Так, у больных миеломной болезнью не наблюдается достоверных изменений в деформации эритроцитов. У больных хроническим миелолейкозом ухудшается деформация растяжения (Peack) , а способность к прохождению в микрокапилляры диаметром менее 5 мм, обеспечивающаяся деформацией изгиба этих клеток, остается в пределах нормы. Снижение способности к деформации изгиба наблюдается у больных сублейкемическим миелозом и истинной полицитемией, что сочетается при этих нозологиях с увеличением Peack. Однако следует отметить, что у больных сублейкемическим миелозом снижение перфузии тканей менее выражено, а ухудшение предела текучести мембраны снижает склонности к кровоточивости. В то время как при истинной полицитемии деформация изгиба снижена в десятки раз, что на фоне гипервискозного синдрома при данном заболевании требует профилактики и лечения клинических проявлений данного заболевания, таких как инфаркт миокарда, ишемические и геморрагические инсульты и т.д.

Литература:

1. Джонсон, П. Периферическое кровообращение / П. Джонсон. – М.: Медицина, 1982. – 396 с.

2. Ивенс, И., Скейлак, Р. Механика и термодинамика биологических мембран / И. Ивенс, Р. Скейларк. – М.: Мир, 1982. – 304 с.

3. Каро, К. Механика кровообращения / К. Каро – М.: Мир, 1981. – 623 с.

4. Муравьёв А. В., Комлев В. Л., Михайлов П. В., Ахапкина А. А., Муравьёв А. А., 2013 Деформация эритроцитов: роль в микроциркуляции Ярославский педагогический вестник – 2013 – № 2 – Том III (Естественные науки) 93-102 с.

Реологические свойства растворов хитозана в гликолевой кислоте с добавкой полиэтиленоксида

The rheological properties of solutions of chitosan in glycolic acid with the addition of polyethyleneoxide

Бабичева Т.С.[1,2], Гегель Н.О.[1], Шиповская А.Б.[1,2]

[1]Образовательно-научный институт Наноструктур и биосистем

[2] Институт Химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83 г. Саратов, Россия

Функциональные добавки в растворах полимеров предопределяют свойства полимерной системы, а также получаемых на ее основе материалов. Например, введение в уксусно-кислые растворы хитозана (ХТЗ) высокомолекулярного полиэтиленоксида (ПЭО) усиливает межмолекулярные взаимодействия и увеличивает прочность флуктуационной сетки зацеплений, что обеспечивает электроформование волокон и получение пленок с улучшенными физико-механическими характеристиками.

В данной работе исследовано влияние добавок ПЭО на реологические свойства растворов ХТЗ в гликолевой кислоте (ГК), применяемых для получения полых цилиндрических структур (микротрубок). Использовали ХТЗ с ММ = 700 кДа (ЗАО «Биопрогресс»), ПЭО с ММ = 900 кДа (Sigma-Aldrich), ГК квалификации х.ч., дистиллированную воду. Исследовали растворы ХТЗ концентрации $C_{ХТЗ} = 0.15 – 1.5$ г/дл в 1.5% ГК без и с добавкой 1 – 10 мас.% ПЭО. Реограммы вязкости снимали на вискозиметре Rheotest RN-4.1 с рабочим узлом «цилиндр-цилиндр» при $T = 25°C$, частотную и температурную зависимости динамических модулей упругости (G') и потерь (G") – на вискозиметре Anton Paar серии Physica MCR 302 с рабочим узлом «плоскость-плоскость» в диапазоне $T = 25 – 100°C$ со скоростью нагрева 2°C/мин.

Установлено, что разбавленные растворы ХТЗ в ГК с $C_{ХТЗ} = 0.15 – 1.5$ г/дл проявляют свойства ньютоновской жидкости. Для умеренно-концентрированных систем с $C_{ХТЗ} = 2.0 – 4.5$ г/дл на реограммах наблюдаются области наибольшей ньютоновской и структурной вязкости. Концентрация ХТЗ, при которой начинается формирование флуктуационной сетки зацеплений, составила 2.4 г/дл. Для всех растворов значения модулей G' и G" возрастают с увеличением частоты деформирования. Переход из состояния вязкоупругой жидкости в вязкоупругое тело реализуется при температуре 65°C. Введении добавок ПЭО повышает вязкость смесевой системы по сравнению с индивидуальным ХТЗ. На реограммах растворов умеренной концентрации наблюдается только область структурной вязкости. Выявлено, что добавка ПЭО увеличивает термоустойчивость растворов. Температура перехода «вязкоупругая жидкость – вязкоупругое тело», начиная с которой значения G" становится

больше значений G', повышается до 85°C. Проведенные эксперименты позволили определить оптимальные условия формования микротрубок из растворов ХТЗ в ГК.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 16-33-00953.

Высокотемпературная деформация порошковых СВС-материалов

High temperature deformation of powder SHS materials

Бажин П.М., Столин А.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8.

В СВС-технологии, равно как и в порошковой металлургии, не нашли должное широкое применение наиболее прогрессивные способы переработки, использующие полезным образом высокотемпературную сдвиговую пластическую деформацию материала. Практическое использование процессов сдвигового высокотемпературного деформирования в СВС может происходить в двух направлениях. Первое - “синтетическое”, связанное с получением порошков и их соединений. Второе направление связано с получением после СВС полуфабрикатов или готовых компактных изделий. При развитии обоих направлений возникла необходимость в теоретическом анализе тепловых и деформационных процессов в пористых порошковых материалах, что явилось ключом к правильному пониманию закономерностей высокотемпературного уплотнения и формования изделий из этих материалов.

Н.С. Ениколопов и его сотрудники исследовали ряд химических процессов в условиях деформации сдвига (ДС) и высокого давления (ВД). Ценная экспериментальная информация была получена ими на наковальнях Бриджмена, реализующих высокие давления до 50 кбар в сочетании со сдвиговым деформированием. Идеи Н.С. Ениколопова при изучении полимеризации на наковальнях Бриджмена оказались весьма плодотворными и позволили решить ряд фундаментальных проблем, связанных с механизмом влияния ДС+ВД на химические процессы. Эти работы являются весьма актуальными и для технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Здесь можно представить два направления исследований:

1) изучение закономерностей протекания процессов СВС и особенности формирования структуры в условиях ДС+ВД;

2) разработка различных технологических приемов и установок, реализующих деформацию со сдвигом в СВС-процессах.

Идея использования совместного действия сдвигового деформирования (ДС) и высокого давления (ВД) в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сдвига и давления для получения порошков тугоплавких бескислородных соединений впервые реализована в так называемом процессе СВС-измельчения, разработанном в ИСМАН. Суть этого процесса заключается в том, что разогретые в ходе

синтеза горячие продукты горения измельчаются за счет приложения разного рода механических воздействий. При подобном подходе появляется возможность получения порошков тугоплавких соединений в одну технологическую стадию, избегая трудностей, связанных со сложностями измельчения холодных продуктов синтеза. Эта трудоемкая технологическая операция, осуществляемая в шаровых мельницах и аттриторах, требует больших усилий ввиду высокой твердости материалов, порошок при этом загрязняется металлом. Обнадеживающие результаты по изучению не только этого процесса, но и его продуктов, показали перспективность развития указанных выше направлений исследований в этой новой области СВС.

Работа выполнена в рамках проекта Программы ОХНМ РАН № III.5.

Вязкоупругость слабо растянутых полугибких цепей: аналитическая теория и компьютерное моделирование

Viscoelasticity of Weakly Stretched Polymer Chains: Analytical Theory and Computer – Aided Simulation

Балабаев Н.К.[1], Бородин И.П.[2]

Институт математических проблем в биологии РАН. 142290. Пущино[1]

Костромской гос. технологический университет. 156005. Кострома[2]

Многие важные биополимеры представляются червеобразными полимерными цепями с персистентной длиной l_p, сравнимой или больше их контурной длины L. В настоящее время существуют экспериментальные методы, основанные на лазерных пинцетах, магнитных пинцетах, атомно-силовой микроскопии, которые интенсивно применяются для изучения статических и динамических механических свойств нуклеиновых кислот, белков и других длинноцепных биополимеров.

При изучении неравновесных процессов существенную роль играют временные корреляционные функции (ВКФ), через которые выражаются коэффициенты переноса и другие величины, характеризующие свойства неравновесных систем. Основной вклад в вязкоупругость определяется ВКФ флуктуаций тензора потоков импульса. В линейном приближении по степеням отклонений от равновесия, эти ВКФ вычисляются в равновесном состоянии.

Рассматриваются ВКФ флуктуаций тензора потоков импульса для отдельной полугибкой ($l_p \sim L$) слабо растянутой полимерной цепи. Энергия изгиба дискретной персистентной модели полимерной цепи из N нерастяжимых звеньев длиной l определяется выражением

$$U = \frac{1}{2} kTp \sum_{i=1}^{N} (\mathbf{t}_{i+1} - \mathbf{t}_i)^2$$

где $p = l_p / l$ – мера жесткости цепи на изгиб ($A = kTp$ – модуль на изгиб), $\mathbf{t}_i = \mathbf{l}_i / l$ – единичный вектор вдоль направления i – го звена. Согласно этому выражению равновесная конфигурация цепи – прямая линия. В результате теплового поперечного движения среднее расстояние между концами цепи меньше ее контурной длины, то есть вследствие тепловых флуктуаций возникает эффективная растяжимость цепи, которая может быть охарактеризована эффективным продольным модулем при растяжении. В непрерывном

пределе эффетивная энергия цепи принимает вид $U=\frac{1}{2}A\int_0^L\left(\frac{\partial^2\mathbf{r}(s)}{\partial s^2}\right)^2 ds$ с ограничением ($\partial\mathbf{r}(s)/\partial s)^2$=1.

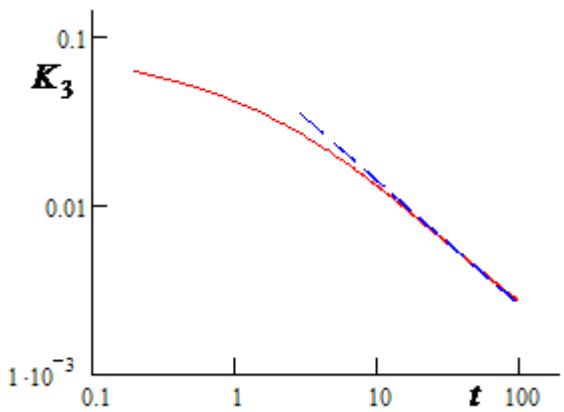
Ограничение может быть введено в энергию посредством Лагранжевого множителя $f(s,t)$, интерпретируемого как натяжение цепи. При этом выражение для тензора потоков импульса принимает вид

$$J_{\alpha\beta}=-\int_0^L ds\left(A\frac{\partial^2 r_\alpha}{\partial s^2}\frac{\partial^2 r_\beta}{\partial s^2}+f(s,t)\left(\frac{\partial\mathbf{r}}{\partial s}\right)^2\right)$$

Здесь полагается, что при малых деформациях $f(s,t)\approx B(t)\varepsilon(s,t)$, где $B(t)-$ эффективный продольный модуль при растяжении, поле продольной деформации определяется выражением $\varepsilon(s)\approx-\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\mathbf{r}_\perp(s)}{\partial s}\right)^2-\left\langle\left(\frac{\partial\mathbf{r}_\perp(s)}{\partial s}\right)^2\right\rangle\right]$ в предположении малых отклонений от равновесного контура, вектор $\mathbf{r}_\perp(s)$ перпендикулярен оси, на которой находятся положения равновесия.

ВКФ флуктуаций тензора потоков импульса, $K_{\alpha\beta\mu\nu}(t)=\langle T_{\alpha\beta}(t)T_{\mu\nu}(0)\rangle$, где $T_{\alpha\beta}=J_{\alpha\beta}-\langle J_{\alpha\beta}\rangle$ вычисляются затем для времен малых по сравнению со временем релаксации наиболее длинной изгибной моды. Усреднение ведется с равновесным распределением при заданной ориентации цепи, с последующим усреднением по всевозможным ориентациям цепи. В рассматриваемой временной области ВКФ убывает со временем как $t^{-3/4}$, и эта зависимость определяется в основном вторым слагаемым в выражении для $J_{\alpha\beta}$.

ВКФ также вычислялись методом молекулярной столкновительной динамики для дискретной персистентной модели цепи из 25, 50, 100 звеньев. На рисунке показано сравнение аналитического степенного выражения с компьютерными результатами для $K_{xyxy}=K_{yzyz}=K_{xzxz}\equiv K_3$ без подгоночных параметров



Сплошная линия – компьютерные результаты для цепи из 100 звеньев и параметре жесткости $p=20$. Штриховая линия – аналитическая степенная аппроксимация.

Реологические свойства полипропиленов

Rheology properties of polypropylene

Балькаев Д.А.[а,б], Амирова Л.Р.[а] , Беззаметнов О.Н.[а,б], Скрябнев Г.В.[б], Салахов И.И.[в], Батыршин А.З.[в], Забродина Э.Р.[в], Амирова Л.М.[а,б]

[а] Казанский федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

[б] Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, 420111, Казань, ул. Карла Маркса, 10

[в] ПАО «Нижнекамскнефтехим», 423574, Нижнекамск

Знание реологических свойств термопластичных полимеров важно при их переработке, а также с точки зрения получения фундаментальной информации о зависимости их от молекулярной структуры и молекулярно-массового распределения полимеров. Кроме того, изменение реологических свойств в процессе переработки может дать важную информацию о деструкции полимеров. Поэтому при оптимизации режимов технологических процессов требуется изучить зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига в интервале температур переработки и получения композитов.

Целью данной работы являлось изучение реологических и теплофизических свойств ряда промышленных гомо- и сополимеров пропилена и этилена производства ПАО «Нижнекамскнефтехим». В данном исследовании ставились следующие задачи: определение температуры стеклования и плавления ряда полипропиленов и его сополимеров, определение степени кристалличности исследуемых объектов, исследование зависимости вязкости от скорости сдвига и напряжения сдвига.

Для широкого круга полипропиленов проводились реологические исследования на ротационном вискозиметре (Discovery Hybrid Rheometer DHR-2 (TA Instruments, Германия)) с применением комплекса программного обеспечения (Orchestrator software), позволяющего анализировать молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение, а также на капиллярном вискозиметре Rosand RH2000 (Malvern).

В качестве объектов исследования были выбраны: гомополимеры пропилена (марки: PP1500J, PP1525J), статистический сополимер пропилена и этилена (марки PP4345S, PP4445S), блок-сополимеры пропилена и этилена (марки: PP8300N, PP9240M, PP9240K, PP8300G, PP8400G, PP9240N, PP9240P, PP8348SM).

Методом ДСК с термомодуляцией (калориметр 214 Polyma (Netzsch, Германия)) были определены теплофизические характеристики и переходы, степень кристалличности полимеров.

Для гомо- и сополимеров пропилена и этилена (с различным молекулярно-массовым распределением, с различным содержанием этиленовых групп и их распределением) в

широком интервале температур были получены зависимости вязкости от скорости и напряжения сдвига. Проведен анализ данных зависимостей и выявлены закономерности влияния структуры сополимеров (содержания этиленовых групп и их распределения) и молекулярно-массового распределения.

Реокинетические огибающие интерференционной вискозиметрии

Богословский А.В.[1], *Галкин В.М.*[2]

[1]*Институт химии нефти СО РАН*

634021, Россия, Томск, пр. Академический, 4, Факс: (3822) 491-457; e-mail: bav@ipc.tsc.ru

[2]*Томский политехнический университет,*

634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30. Тел.: 3822423415; e-mail: vlg@tpu.ru

Рассмотрим ситуацию использования вибрационной вискозиметрии для контроля гелеобразования. Зонд в виде прямоугольной пластины находится симметрично стенкам измерительного сосуда, их не касаясь. В сосуде находится исследуемый гелеобразующий состав (ГОС). Внешним источником возбуждается колебание камертона с постоянной амплитудой. При этом регистрируется действующая со стороны жидкости тормозящая сила - механическое сопротивление зонда. В процессе эксперимента образец теряет текучесть. Будем считать, что в результате образуется мягкое вязкоупругое тело, соответствующее реологической модели Фойхта, а кинетика процесса имеет вид, изображенный на рис.1 слева (*a*). При этом текущее значение удельного механического сопротивления будет изменяться в соответствии с выражением (1) как показано на рис. 1 справа (*b*).

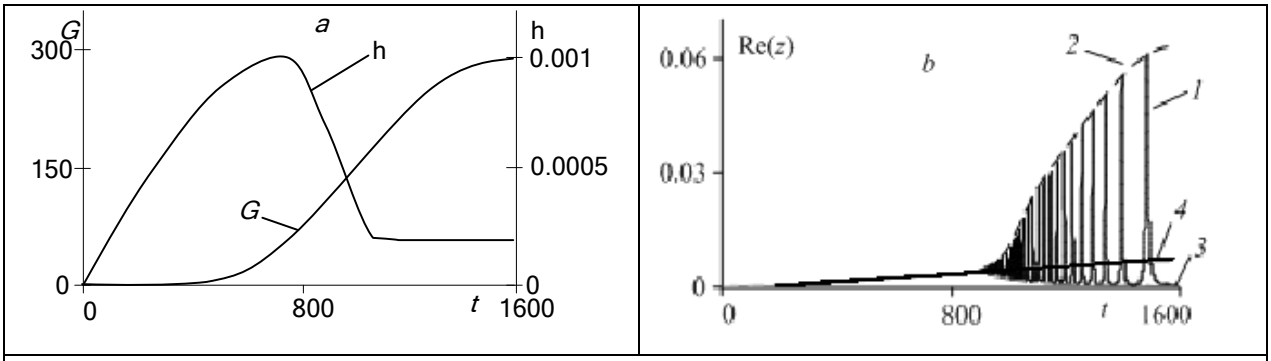


Рис.1. Тестовый пример: *a* – упругость и вязкость, *b* – Re(z).

Обозначим z_{up} – кривая 2 и z_{down} – кривая 3, верхнюю и нижнюю огибающие Re($z(t)$). В левой части графика указанные линии совпадают, при этом справа (при t ⍰ 800с.) довольно отчетливо видна область их расхождения.

Размерности величин [G]=г/(с^2·см), [η]=г/(с·см), [t]=с, [ν]=1/с, [ρ]=г/(см^3), [X_0]=см, [z]=см.

$$\mathrm{Re}(z)=\frac{\sqrt{\sqrt{G^2+\omega^2\eta^2}+G}\,\mathrm{th}\,b+\sqrt{\sqrt{G^2+\omega^2\eta^2}-G}\,\sin a\cos a\left(-\mathrm{th}^2 b\right)}{\omega\sqrt{2\rho}\left[-\cos^2 a\left(-\mathrm{th}^2 b\right)\right]}, \qquad (1)$$

здесь

$$a=\frac{X_0\omega\sqrt{\rho}\sqrt{\sqrt{G^2+\omega^2\eta^2}+G}}{\sqrt{2}\sqrt{G^2+\omega^2\eta^2}}, \quad b=\frac{X_0\omega\sqrt{\rho}\sqrt{\sqrt{G^2+\omega^2\eta^2}-G}}{\sqrt{2}\sqrt{G^2+\omega^2\eta^2}}.$$

На графике *b* можно условно выделить начальную область 1, в которой отсутствует G, поэтому нет отражения сдвиговой волны от стенки и нерезонансный участок 2, где вязкие силы преобладают над упругими, и отражение сдвиговой волны от стенки экспериментально не наблюдается. Граница между областями 1 и 2 является началом гелеобразования. Хорошо заметна резонансная область (обозначим 3), в которой существенную роль играет сдвиговая волна, отраженная от стенки сосуда. Таким образом, области, в которых выполняется основной постулат ВВ, это 1 и 2. Область 3 соответствует интерференционной ВВ.

Ранее для интерпретации результатов таких экспериментов был предложен метод сравнения реокинетических огибающих. Для тестового примера они получены при sin*a* = 0 и sin*a* = ±1 из (1).

$$z_{up} = \lim_{\sin(a)\to 1} \mathrm{Re}(z) = \frac{\sqrt{\sqrt{G^2+\omega^2\eta^2}+G}}{\omega\sqrt{2\rho}}\coth b, \quad z_{down} = \lim_{\sin(a)\to -1} \mathrm{Re}(z) = \frac{\sqrt{\sqrt{G^2+\omega^2\eta^2}+G}}{\omega\sqrt{2\rho}}\,\mathrm{th}\, b.$$

Через z_m обозначим сопротивление зонда Re(*z*), которое соответствует отсутствию отражения от стенки или условию $X_0=\infty$ (рис.1, кривая 4):

$$z_m = \lim_{X_0\to\infty} \mathrm{Re}(z) = \frac{\sqrt{\sqrt{G^2+\omega^2\eta^2}+G}}{\omega\sqrt{2\rho}}. \tag{9}$$

Выполняется соотношение:

$$z_m = \sqrt{z_{up} z_{down}}. \tag{9}$$

Если отражения от стенок сосуда нет, то Re(z) = z_{up}= z_{down} = z_m. Все кривые сливаются в одну на участке до 900 с.

На рис. 2 показано отличие в % Re($z(t)$) от соответствующих значений приближенных огибающих $z_{up}(t)$ и $z_{down}(t)$ на резонансной части кривой. Дискретные значения соединены сплошными линиями. Также на рисунке показано отличие значений Re($z(t)$) от значений z_m в нерезонансной области.

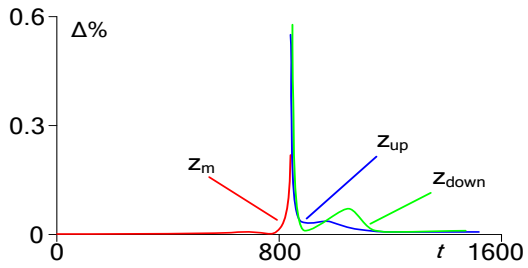


Рис.2. Относительное отличие соответствующих значений огибающих от Re(z).

Наибольшая разница между рассматриваемыми величинами наблюдается в переходной зоне между условными участками 2 и 3 тестовой реокинетической зависимости, и не превышает 1%. Столь небольшое различие подтверждает возможность использования метода реокинетических огибающих для интерпретации результатов интерференционной вискозиметрии.

Динамическая упругость смешанных монослоев частиц и липидов

Dynamic elasticity of mixed monolayers of particles and lipids

Быков А.Г., Носков Б.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии

СПб, Университетский пр. 26. ag-bikov@mail.ru

Широкое распространение наночастиц привлекает большое внимание в настоящее время к самоорганизации смешанных монослоев наночастиц и липидов, а также взаимодействию наночастиц с клеточными мембранами из-за проблем экологической безопасности и направленной доставки лекарств. Например, появление наночастиц на поверхности легких приводит к нарушению функций легочных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1].

В этой работе мы исследовали поверхностные свойства чистых и смешанных монослоев заряженных полистирольных наночастиц (ПС) и дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ) на поверхности жидкость/газ. Свойства монослоя полистирольных частиц с диаметром 20 нм сильно зависят от ионной силы в подложке. При относительно высокой ионной силе (0,1M NaCl) сжатие монослоя приводит к увеличению поверхностного давления до 72 мН/м. В тоже время, дилатационная поверхностная упругость проходит через максимум (500 мН/м). Такое поведение напоминает результаты для ПС частиц с диаметром 100 нм и 1000 нм. В последнем случае результаты по поверхностной реологии и оптической микроскопии позволили разделить всю область поверхностных давлений на три зоны, соответствующие различным структурам поверхностного слоя [2, 3]. В случае низкой ионной силы (0,01M NaCl) при сжатии монослоя ПС частиц с диметром 20 нм поверхностное давление и поверхностная упругость не превышали 35 мН/м и 80 мН/м соответственно. Такое сильное различие в поведении может быть объяснено формированием двумерных агрегатов из плотно упакованных частиц на поверхности жидкости при высокой ионной силе.

Свойства смешанных монослоев тоже зависели от ионной силы подложки. При высокой ионной силе взаимодействие между частицами внутри двумерных агрегатов оказываются значительно сильней, чем взаимодействия частиц с окружающей пленкой. В результате частицы оказывают слабое влияние на динамические поверхностные свойства монослоя фосфолипида. При низкой ионной силе частицы находятся в диспергированном состоянии на поверхности жидкости и нарушают упорядоченность монослоя ДПФХ. Это приводит к изменению динамических поверхностных свойств и затруднению двумерных фазовых переходов в монослое фосфолипида. Дополнительные исследования для частиц с диаметром 100 нм и 1000 нм показали, что изменение в агрегации частиц на поверхности

оказывает большее влияние на свойства смешанных монослоев, чем размер частиц. Кроме того, особое внимание при исследовании динамических поверхностных свойств чистых и смешанных монослоев частиц и липидов уделялось нелинейному отклику системы при увеличении степени деформации поверхности. Было показано, что в присутствии наночастиц нелинейность начинает проявляться при меньших деформациях по сравнению с поведением чистого монослоя липидов.

Благодарность: данная работа была выполнена при поддержке РФФИ (No. 15-53-45043 ИНД_а) и гранта президента РФ (МК-6131.2016.3).

[1] E. Guzman, D. Orsi, L. Cristofolini, L. Liggieri, F. Ravera, Langmuir, 30, 11504-11512 (2014).
[2] A.G. Bykov, B.A. Noskov, G. Loglio, V.V. Lyadinskaya, R. Miller, Soft Matter, 10, 6499-6505 (2014).
[3] A.G. Bykov, G. Loglio, R. Miller, B.A. Noskov, Colloids and Surfaces A, 485, 42–48 (2015).

Критические точки реологических и биотехнологических показателей ржаного теста

Critical points of rheological and biotechnological indices of rye dough

Быкова Н.Ю.[1], 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 ФГАНУ НИИХП, 107553 г. Москва, ул. Большая Черкизовская, д. 26А; e-mail: polybiotest@rambler.ru

Формирование современных принципов управления качеством ржаного хлеба тесно связано с созданием многопараметрических методов определения физико-химических, в том числе реологических характеристик зерна ржи и ржаной муки, а также полуфабрикатов и готовых изделий с обязательной организацией мониторинга динамики протекания технологических операций: замеса теста, его созревания, формования тестовых заготовок и их окончательной расстойки и выпечки хлебобулочных изделий. Мониторинг динамики технологических операций производства ржаного хлеба позволяет определять оптимальные режимы их протекания.

При существующей нестабильности технологических свойств ржаной муки, поступающей на хлебопекарные предприятия, необходимо установление критических точек физико-химических и биотехнологических параметров как самой муки, так и полуфабрикатов, с учетом способа приготовления теста и вида вырабатываемых хлебобулочных изделий.

Наличие такого подхода позволяет объективно и оперативно оценивать технологические свойства перерабатываемого сырья и дифференцированно выдавать рекомендации по корректировке его физико-химических характеристик и управлению стадиями процесса производства ржаных видов хлеба.

В связи с этим, целью настоящей работы является комплексное изучение технологических свойств зерна ржи, хлебопекарных свойств получаемой из неё ржаной обойной муки и определение влияния титруемой кислотности ржаного теста на его консистенцию и протекание операций замеса и созревания, а также - на качество вырабатываемого ржаного формового хлеба, с последующим установлением критических точек физико-химических характеристик ржаной муки и ржаного теста.

Для объективной оценки технологических свойств ржаной обойной и обдирной муки был использован многопараметрического метод контроля, предусматривающий определение параметров фаринограммы ржаной муки (времени образования ржаного теста; его разжижения; количества механической энергии, затраченной на формирование структуры

теста при замесе), параметров миксолабограммы (величины максимальной консистенции ржаного теста при нагревании и времени ее достижения) и эффективной вязкости ржаного теста. Данные показатели по аналогии с «силой» пшеничной муки обеспечивают интегральную оценку состояния всех биополимеров ржаной муки, обусловливающих её хлебопекарные свойства.

На основе мониторинга динамики крутящего момента на приводе месильных органов была разработана концептуальная модель формирования коагуляционной структуры ржаного теста при замесе, которая позволяет устанавливать момент получения гомогенной структуры в процессе смешения рецептурных ингредиентов (по экстремальному значению консистенции) и момент окончания формирования его капиллярно-пористой структуры (по снижению консистенции и достижению ею своего стабильного значения).

Применение ржаных заквасок с титруемой кислотностью 12-14град. при производстве ржаного хлеба обусловливает определенное реологическое поведение теста, как при замесе, так и после созревания (перед разделкой) за счет определенного уровня протекания биохимических и микробиологических процессов. Титруемая кислотность ржаного полуфабриката является регулирующим фактором вклада углеводно-амилазного и белково-протеиназного комплексов ржаной муки в реологическое поведение полуфабриката.

В ходе работы была показана взаимосвязь между консистенцией и кислотностью ржаного теста и параметрами его замеса и брожения. Установлен характер изменения показателя «числа падения» ржаной обдирной муки в зависимости от кислотности субстрата водно-мучной суспензии, смоделированной внесением различного количества молочной, уксусной и лимонной кислот и их смеси. Определен вклад различных видов органических кислот в формирование физико-химических свойств ржаных полуфабрикатов, а также вкуса и аромата готового хлеба.

На основании проведенных исследований установлены критические точки физико-химических свойств зерна ржи, ржаной обойной и обдирной муки и ржаного теста, обеспечивающие получение ржаного хлеба стабильно высокого качества.

Литература:

1. Черных, В.Я. Многопараметрический метод контроля технологических свойств ржаной хлебопекарной муки / В.Я. Черных, Н.Ю. Быкова // Хлебопродукты. – 2015. – № 12. – С. 44.

2. Черных, И.В. Определение оптимальной кислотности ржаного теста при производстве хлебобулочных изделий / И.В. Черных // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. - №3. С. 29.

Реологические свойства и электроформование растворов крахмала в муравьиной кислоте

Rheological properties and electrospinnability of starch in formic acid solutions

Васильев Г., Ланцушки А., Зуссман Э.

Технион ИИТ, 32000 Хайфа, Израель

e-mail: mevasil@tx.technion.ac.il

Крахмал является одним из наиболее широко распространенных и недорогих биополимеров. Однако, переработка крахмала связана с определенными трудностями. Термодеструкция крахмала начинается при температурах ниже его температуры плавления и, следовательно, крахмал может быть переработан только через растворы или смеси. Как правило, эти процессы требуют дополнительных энергетических и временных затрат. Поэтому одним из наиболее перспективных направлений, позволяющих получать изделия из крахмала, в частности методом электроформования волокна, является химическая модификация крахмала.

В настоящей работе представлен простой и эффективный метод получения ультратонких волокон из эфир-производных кукурузного крахмала с высоким содержанием амилозы (70%), подвергнутого обработке низшими органическими кислотами. Муравьиная кислота или ее смеси с водой одновременно выполняли функции как химического модификатора, так и растворителя крахмала, являясь жидкой фазой процесса электроформования волокна.

Исследование фазового поведения растворов компонент крахмала – амилозы и амилопектина – показало, что амилоза (**АМ**) полностью растворяется в муравьиной кислоте, тогда как амилопектин (**АП**) обладает ограниченной растворимостью. Это различие, в совокупности с несовместимостью данных полимеров, определяет сложное реологическое поведение растворов крахмала во времени. На первой стадии происходит набухание и разрушение гранул крахмала. Затем происходит солюбилизация АМ и АП с образованием коллоидного раствора. Несовместимость компонентов приводит к фазовому разделению системы и агрегации макромолекул. Размеры агрегатов увеличиваются во времени, что, в итоге, приводит к осаждению полимера. Установлено, что увеличение содержания воды в растворителе сильно замедляет кинетику солюбилизации и, особенно, набухания гранул крахмала. Другой особенностью реологического поведения данных растворов является монотонное снижение их вязкости во времени. Этот эффект связан с протеканием реакции гидролиза компонентов крахмала под действием муравьиной кислоты и, как следствие, уменьшением их молекулярной массы.

В результате отработки условий электроформования установлено, что 17 %мас. растворы крахмала обладают оптимальными свойствами. Было обнаружено, что формование волокон из растворов возможно в течение определенного интервала времени. Данный интервал времени зависел от состава растворителя (соотношения муравьиная кислота – вода) и определялся кинетикой процессов растворения и фазового разделения. Диаметр полученных волокон также зависел от состава растворителя и снижался от 300 до 80 нм при увеличении содержания воды от 2 до 20 % об. При более высоком содержании воды (30 и 40 %об.) получить волокна не удалось. Уменьшение диаметра волокна вплоть до полной потери формуемости при увеличении содержания воды было отнесено к ухудшению термодинамического качества растворителя и снижению, вследствие этого, густоты сетки зацеплений, образованной макромолекулами полимеров.

Исследование структуры полученных волокон показало, что этерификация и последующее электроформование крахмала приводит к заметному снижению степени кристалличности. В результате этого эластические свойства сформованных волокон выросли более, чем в 10 раз по сравнению с пленками крахмала, полученными методом полива.

Анизотропные жидкости: от современной теории к реологическим приложениям

Anisotropic fluids: from modern theory to Rheological applications

Волков В.С.

ИНХС, РАН, Москва

E-mail: vsvolk@mail.ru

Появление новых материалов вызвало повышенный интерес к исследованию анизотропных жидкостей. К ним относятся жидкие кристаллы, биологические жидкости, суспензии, растворы и расплавы полимеров. Реологические свойства таких жидкостей зависят от их *макроскопической* ориентации.

В основе современной теории анизотропных жидкостей лежит новый (спектральный) метод описания анизотропии вязкости и времен релаксации. Введение главных направлений реологической анизотропии позволяет выделить предпочтительные течения для различных типов анизотропных жидкостей. При этом вязкоупругие свойства анизотропных жидкостей характеризуются коэффициентами вязкости и временами релаксации, которые не могут быть отрицательными.

Разработана спектральная теория анизотропной линейной вязкоупругости полимерных жидкостей [1]. Рассмотрены осциллирующие течения сдвига и растяжения жидкостей с одноосной анизотропией. Исследована зависимость их динамических характеристик от направления.

Представлены реометры, позволяющие исследовать продольные и поперечные релаксационные процессы в жидкостях с ориентируемой микроструктурой.

1. Волков В. С. // Высокомолек. соед. А. 2015. Т. 52. С. 1903.

Реология пищевых гидрогелей полиэлектролитных комплексов полисахарид–желатина

The rheology of food hydrogels formed by polysaccharide–gelatinpolyelectrolyte complexes

Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Кучина Ю.А., Соколан Н.И.

ФГБОУ ВПО «Мурманский государственный технический университет»

183010, г. Мурманск, ул. Спортивная, 13, e-mail: voronkonikolay@mail.ru

Одним из направлений развития современной пищевой индустрии является создание структурированных (гелеобразных) пищевых продуктов различного назначения. В связи с этим создание структурирующих композиций на основе смесей биополимеров, обеспечивающих необходимую скорость гелеобразования и реологические свойства конечного продукта, является актуальной задачей, имеющей как научное, так и прикладное значение.

Смеси желатины (продукт деструкции коллагена) с полисахаридами, благодаря способности к термообратимому гелеобразованию и синергизму структурирующих свойств, являются перспективными для использования в современных пищевых технологиях.

Обобщены современные представления и результаты экспериментальных исследований в области формирования полиэлектролитных комплексов ионных полисахаридов морского происхождения (к-каррагинан, альгинат натрия, хитозан) с желатиной в объеме водной фазы. Проанализированы данные ^{1}H ЯМР-, Фурье ИК-, абсорбционной УФ-спектроскопии и растровой электронной микроскопии о характере и природе комплексообразования. Определена область массовых соотношений полисахарид/желатина, при которых формируются стехиометричные комплексы. Обсуждаются модели строения полиэлектролитных комплексов при разных соотношениях компонентов, значениях pH, температурах.

Исследования комплексообразования в биополимерных смесях рассмотрены как ключ к пониманию процессов структуруобразования в этих системах и направленного изменения реологических свойств формирующего физического геля.

Рассмотрены различные типы реологического поведения гелей, сформированных полиэлектролитными комплексами ионный полисахарид–желатина, в условиях сдвиговой деформации при постоянной скорости сдвига и в режиме динамического анализа. Обобщены результаты исследований влияния добавок ионных полисахаридов морского происхождения на структурно-реологические свойства гелей желатины.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-98811 р_север_а).

Структура и реологических свойства растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле

Structure and Rheological Properties of Cellulose Ether Solutions in a Magnetic Field

Вшивков С.А. [1]*, *Русинова Е.В.*[1], *Солиман Т.С.* [1,2]

[1] *Уральский федеральный университет 620000 Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51*

[2] *Кафедра физика, Бенха университет, Бенха 13518, Египет*

[*]*e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru*

Молекулы целлюлозы и ее производных имеют жесткую спиральную конформацию и способны образовывать в концентрированных растворах жидкие кристаллы холестерического типа. Для ряда жидкокристаллических растворов эфиров целлюлозы построены фазовые диаграммы, определены концентрационные зависимости вязкости, изучен процесс самоорганизации макромолекул. Однако эти исследования проводились, как правило, в отсутствие воздействия магнитного поля. На сегодня имеется небольшое число работ, в которых обнаружено, что магнитное поле приводит к дополнительному структурообразованию, увеличению вязкости растворов и к смещению пограничных кривых ЖК систем [1, 2]. А сведения о релаксационном характере реологического поведения растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось исследование фазовых переходов, структуры и реологических свойств ряда магниточувствительных систем гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) – этанол, ГПЦ – этиленгликоль, ГПЦ – ДМСО, этилцеллюлоза – ДМФА в магнитном поле и в его отсутствие.

Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационной фотоэлектрической установки и поляризационного микроскопа «OLYMPUS BX-51». Фазовые переходы исследовали методом точек помутнения. Радиусы надмолекулярных частиц определяли методом спектра мутности. Вязкость растворов определяли с помощью модифицированного реометра “Rheotest RN 4.1”. Магнитное поле создавали с помощью двух магнитов с напряженностью 3.7 и 3.6 кЭ и с направлением силовых линий перпендикулярно и параллельно оси вращения ротора соответственно. Рабочий узел помещали в магнитное поле, выдерживали 40 минут и определяли вязкость в магнитном поле при увеличении скорости сдвига. Исследование релаксационного характера реологического поведения растворов полимеров проводили в два этапа: при увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от 0 до 13 $с^{-1}$ за 10 мин (нагрузка) и последующем уменьшении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от 13 до 0 $с^{-1}$ за 10 мин (разгрузка).

Построены фазовые диаграммы систем. С увеличением размеров макромолекул и супрамолекулярных частиц в растворах пограничные кривые смещаются в область меньших концентраций полимера. Магнитное поле приводит к образованию доменной структуры в растворах (рис.1), которая фиксируется при испарении растворителя и проявляется в ориентации полос рельефа поверхности пленок.

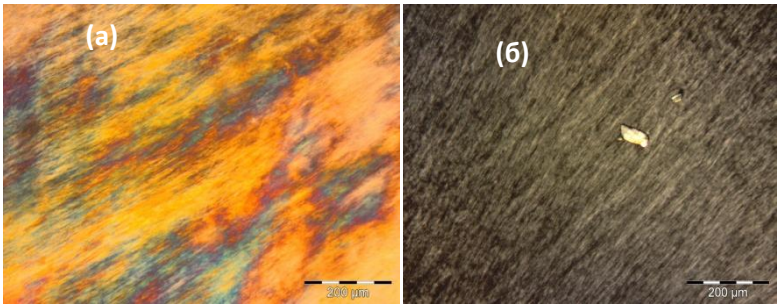


Рис.1. Микрофотографии растворов: ГПЦ – этанол, ω_2 = 0.55 (а) и ГПЦ – ДМСО, ω_2=0.50, (б). Поляроиды скрещены. H=3.7 кЭ.

Магнитное поле вызывает дополнительное увеличение размеров рассеивающих свет частиц. Концентрационные зависимости размеров частиц в магнитном поле и в его отсутствие описываются кривыми с максимумами.

Концентрационная зависимость вязкости описывается кривыми с максимумом вблизи концентрации фазового ЖК перехода. Магнитное поле приводит к изменению вязкости в 1.5 – 4 раза. При этом вязкость изотропных растворов возрастает, а анизотропных – уменьшается.

Концентрационная зависимость относительной вязкости η/η_0 (η и η_0 – вязкости раствора в магнитном поле и вне поля, соответственно), отражающей влияние магнитного поля на ориентацию макромолекул, описываются кривой с максимумом.

Установлены области концентраций, при которых кривые нагрузки и разгрузки для ряда растворов совпадают, и концентрационные условия, при которых кривые нагрузки и разгрузки не совпадают, т.е. наблюдается петля гистерезиса, площадь которой характеризует механические потери. Максимальные механические потери наблюдаются в области концентраций перехода изотропных растворов в анизотропные.

[1] S.A. Vshivkov, E.V. Rusinova, A.G. Galyas // Europ. Polym. J., 2014, 59, 326-332.
[2] S.A. Vshivkov, T.S. Soliman // Polym. Sci. Series A., 2016, 58, 307-314.

Взаимосвязь молекулярных и реологических характеристик промышленных полибутадиенов проанализированных с помощью прибора «RPA 2000»

Interrelation of molecular and rheological characteristics of the industrial polybutadiene analyzed with the use of «RPA 2000» device

Галимова Е.М., Коробейникова О.А., Ахметов И.Г., Борисенко В.Н.

ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

При изучении свойств линейных полибутадиенов было показано, что нестабильность течения смесей уменьшается при расширении молекулярно-массового распределения (ММР) исходных каучуков [1]. Кроме того, было показано, что стабильность течения выше у полимеров, макромолекулы которых имеют небольшое число длинноцепочечных разветвлений.

Целью работы явилось проведение исследований по выявлению взаимосвязи молекулярных и реологических характеристик промышленных образцов бутадиеновых каучуков (СКД) различных производителей, полученных на различных каталитических системах. Испытания проводили на приборе «RPA 2000» фирмы «Alpha Technologies» в режиме динамического нагружения в интервале температур 40÷100°С, частоте колебания нижней полуформы от 0,033 до 20 Гц и амплитуде колебания от 10 до 1200%. Объектами изучения явились промышленные образцы «неодимового» полибутадиена производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» в сравнении с импортными промышленными аналогами, а также бутадиеновые каучуки, полученные с использованием каталитических систем на основе соединений кобальта, никеля и титана. Все образцы СКД имели близкую вязкость по Муни – 45±1 ед.

В соответствии с ранее опубликованными работами [2], разность значений тангенса угла механических потерь (Δ tgδ), измеренных при низкой и высокой частоте деформации, является достаточно хорошей косвенной оценкой длинноцепочечного разветвления полимеров (ДЦР) и уровня молекулярно-массового распределения (ММР). Хотя эти работы были проведены с этилен-пропиленовым синтетическим каучуком, результаты исследования показали, что полибутадиены также могут подчиняться этой закономерности. Прогнозирование уровня ММР исследованных образцов СКД оценивали в режиме «FREQUENCY SWEEP» по изменению разности значений tgδ при частотах 0,083 и 20 Гц при температуре 100ºС и деформации 20%. Испытания на приборе «RPA 2000», показали, что наименьшие значения разности величин tgδ отмечены для «кобальтового» и «никелевого» бутадиеновых каучуков, что подтверждает высокий уровень ДЦР и широкое ММР указанных полимеров.

Рассмотрение графических зависимостей G′ и G″ от частоты при температуре 80°С и деформации 20% показало, что все исследуемые марки «неодимовых» и «титанового» СКД практически не отличаются в области низких частот, там, где в наибольшей степени проявляются их вязкотекучие свойства. Исключение составляют полибутадиены полученные на «кобальтовом» и «никелевом» катализаторе. Для этих образцов наблюдаются повышенные значения модуля эластичности G′ в области низких частот, а снижение модуля потерь G″ происходит во всем диапазоне изучаемых частот.

Зависимости $G'(\omega\eta_0)$ и $G''(\omega\eta_0)$ показали близкие значения результатов испытаний при различных температурах. Это говорит о том, что полученные зависимости инвариантны не только относительно ММ, но и относительно температуры. При расширении ММР сходимость нарушается. Динамические функции образцов «никелевого» и «кобальтового» каучуков, вследствие широкого ММР и большей разветвленности макромолекул, отклоняются от полученных зависимостей. Причем отклонения в большей степени наблюдаются в случае зависимости модуля потерь G".

В отличие от инвариантных зависимостей динамических функций, инвариантные зависимости вязкости менее чувствительны к ширине ММР. Обобщенная характеристика вязкости в координатах $\lg(\eta/\eta_0)$-$\lg(\eta_0\omega)$ хорошо описывает вязкостные свойства всех образцов СКД с полидисперсностью до 6. Для образцов «никелевого» и «кобальтового» полибутадиенов с M_w/M_n более 6 точки располагаются несколько ниже и отклоняются тем больше, чем выше полидисперсность, что связано с более сильным проявлением аномалии вязкости.

Установлено, что испытания в режиме циклического сдвигового деформирования с амплитудой деформации более 500% позволяют установить корреляцию между tg δ при высоких деформациях и эластическим восстановлением каучуков. Повышенная разветвленность «никелевого» и «кобальтового» образцов СКД проявляется в более высокой эластической восстанавливаемости данных полимеров.

Литература:

1. Виноградов Г.В. Течение, высокая эластичность и релаксационная характеристика полимерных систем. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1971.Т.13. № 2. С. 294.

2. Beelen H.J.H., Maag L.R. «Extrudability of EPDM compounds, influence of molecular structure of EPDM polymers». Paper presented at IRC’96, Manchester.

Реокинетика отверждения эпоксидных смол, модифицированных реакционноспособными олигомерами

Rheokinetics of the Curing of Epoxy Resin Modified with Reactive Oligomers

Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Павлова Г.А., Жиронкина Н.В., Онучин Д.В., Сиротин И.С., Киреев В.В.

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

В настоящее время одними из наиболее распространенных матриц для получения клеев, заливочных и пропиточных композиционных материалов являются эпоксиаминные композиции. Для повышения температуры стеклования таких композиций используется структурная модификация, в частности, совместимыми олигомерами с более высокой функциональностью, встраивающимися в формирующуюся сетчатую структуру, в том числе эпоксиноволаками и эпоксидированными фосфазенами.

Важной проблемой производства продуктов на основе эпоксидных композиций является разработка обоснованного подхода к выбору режимов отверждения, обеспечивающих требуемый комплекс свойств получаемых изделий. Решение этой проблемы невозможно без исследования кинетики процесса и установления взаимосвязи между глубиной конверсии и макроскопическими свойствами отверждающейся композиции. Методами ротационной вискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа исследовали процесс отвердения модифицированных эпоксидных композиций.

Выявлены основные реокинетические закономерности формирования сетчатой структуры модифицированной композиции. Получено соотношение между вязкостью и степенью превращения отверждающейся композиции. Установлено, что при всех температурах в диапазоне 22-60°C изменение степени превращения в процессе отверждения на начальной стадии описывается уравнением второго порядка, а на конечной стадии – уравнением второго порядка с автоторможением.

Обнаружено, что с ростом температуры изотермического отверждения наблюдается смещение области проявления эффекта автоторможения в сторону более глубоких конверсий. Выявлена и объяснена взаимосвязь характеристических времен процесса структурирования, определенными по различным методикам, с явлениями, регистрируемыми при анализе реокинетических данных по модифицированному уравнению Малкина-Куличихина. Показано, что энергия активации отверждения эпоксидных олигомеров в общем случае зависит от степени конверсии.

Нарушение микрореологических свойства крови у пациентов с сахарным диабетом второго типа

Impaired microrheological properties of blood in type-2 diabetic patients

Гурфинкель Ю.И., Лин М.Д., Ковалева Ю.А.**, Луговцов А.Е., Соколова И.А., Фабричнова А.А., Приезжев А.В., Кошелев В.Б.*

Научный клинический центр ОАО «РЖД», Москва, ул. Часовая, 20; - ГБУЗ МО МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского, Москва, ул. Щепкина, 61/2**; МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

Сахарный диабет (СД) – это гетерогенная по этиологии группа заболеваний, характеризующихся хронической гипергликемией и абсолютным или относительным дефицитом инсулина. Преобладающая его форма – сахарный диабет второго типа встречается почти в 90% случаев. Основным осложнением СД2 является ангиопатия с поражением магистральных сосудов, микроциркуляторного русла. Нарушения микроциркуляция и прогрессирующие нарушения деформируемости и агрегируемости эритроцитов приводят к нарушению трофики тканей.

В работе с помощью цифровой оптической капилляроскопии анализировали микроциркуляцию у пациентов с компенсированным и декомпенсированным СД2. В первую группу вошли 52 пациента (мужчин -21, женщин -31), в возрасте 52,7$^{\pm}$8,7 лет с компенсированным СД2 (уровень гликированного гемоглобина 6,3$^{\pm}$0,5%). Вторая группа состояла из 68 пациентов (мужчин -26, женщин -42), в возрасте 52,8$^{\pm}$8,1 лет с декомпенсированным СД2 (уровень гликированного гемоглобина 9,4$^{\pm}$1,7%). В контрольную группу было включено 76 клинически здоровых добровольцев (мужчин -31, женщин -45). Капиллярный кровоток в области ногтевого ложа пальца руки исследовался у всех участников с помощью цифрового оптического капилляроскопа, разработанного компанией «НЭТ», Россия. Плотность капиллярной сети значимо не отличалась между первой и второй группами, но была значимо ниже по сравнению с клинически здоровыми добровольцами. Показатель извилистости в группе пациентов с компенсированным (1,9$^{\pm}$0,7усл.ед.) и декомпенсированным СД2 (2,1$^{\pm}$0,6усл.ед.) был значимо увеличен по сравнению с аналогичным параметром в группе добровольцев (1,5$^{\pm}$0,4усл.ед.). Таким образом, при СД2 в микроциркуляторном русле происходит разреживание капиллярной сети и повышается извилистость капилляров.

Микрореологические свойства эритроцитов больных СД2 изучали в пробах крови 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 (Т1) и трехмерных (Т2) агрегатов, их общую гидродинамическую прочность (β), а также прочность самых крупных ($I_{2,5}$) агрегатов. Деформируемость эритроцитов изучали методом лазерной дифрактометрии. Анализировались эритроциты 22 пациентов с СД2, которые на момент исследования находились в стационаре МОНИКИ им. М.Ф. Владимирского. Содержание глюкозы и гликированного гемоглобина у пациентов было значимо увеличено (8,9 ммоль/л и 9,0%, соответственно) При СД2 скорость образования монетных столбиков эритроцитов, а также общая гидродинамическая прочность агрегатов были увеличены, хотя параметр ($I_{2,5}$) значимо не отличался.

Агрегационные и деформационные свойства эритроцитов изучались также с помощью лазерных пинцетов. Процесс образования и разрушения агрегата, состоящего из двух эритроцитов, изучался путем измерения сил их взаимодействия с помощью оптического захвата. Обнаружено, что силы, развиваемые при спонтанной агрегации эритроцитов ($3^{\pm}0,5$ пН), значительно меньше сил ($4^{\pm}0,6$ пН), необходимых для разъединения уже образованных агрегатов. Интересно, что в плазме крови больных СД2 силы взаимодействия эритроцитов при их агрегации и дезагрегации существенно превышали указанные выше значения.

Микрореологические свойства крови изучались также на приборе Реоскан (RheoScan-AnD300) компании Реомедитех (Республика Корея). В основе действия прибора лежат методы лазерной дифрактометрии и диффузного рассеяния. Сильно разбавленная суспензия эритроцитов в микроканале подвергается изменяющемуся сдвиговому напряжению под действием непрерывно уменьшающегося градиента давления. Силы вязкого трения, возникающие в канале, приводят к деформации эритроцитов под действием сдвиговых напряжений от 0 до 20 Па. Лазерный луч, проходя через микроканал, дифрагирует на деформированных эритроцитах. По полученной дифракционной картине определяется зависимость деформируемости клеток крови от сдвигового напряжения. Прибор также измеряет зависимость интенсивности обратно рассеянного света от времени – агрегационную кинетику. По данной зависимости определяется характерное время образования агрегатов, характеризующее скорость их образования и амплитуда агрегации, характеризующая количество агрегированных клеток. Показано, что при СД-2 способность эритроцитов деформироваться уменьшается в среднем на 10 % по сравнению с контрольной группой. Наблюдалась гиперагрегация эритроцитов: характерное время образования агрегатов было на 70 % меньше, а амплитуда агрегации в 2-3 раза больше по сравнению с контрольной группой.

Выполнение работы поддержано грантом российского научного фонда № 14-15-00602.

Реологические свойства суспензий наночастиц На основе полимерных жидкостей

Rheological properties of the suspension of nanoparticles based on polymer liquids

Дембелова Т.С.[1,2], Бадмаев Б.Б.[1,2], Макарова Д.Н.[1], Дамдинов Б.Б[1].

[1]ИФМ СО РАН, 670047,г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой,6;

[2]ВСГУТУ, 670013, г. Улан-Удэ, ул.Ключевская, 40В

В работе исследованы реологические свойства коллоидных суспензий наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости акустическим резонансным методом. Коллоидные суспензии наночастиц получены ультразвуковым методом. Пьезокварцевый резонатор с основной резонансной частотой 73.2 кГц совершает тангенциальные колебания. Один конец резонатора контактирует с исследуемым объектом, накрытым твердой накладкой из плавленого кварца. При этом в жидкости устанавливаются стоячие сдвиговые волны. В экспериментах применяется пьезокварцевый кристалл X-18,5° среза, толщина жидкой прослойки намного меньше длины сдвиговой волны $H<<\lambda$. По изменению акустических параметров системы пьезокварц – прослойка жидкости – накладка (резонансной частоты и ширины резонансной кривой) определяются комплексный модуль сдвига и тангенс угла механических потерь tg θ исследуемой жидкости:

$$G^* = \frac{4\pi^2 M f_o \Delta f^* H}{S}, \qquad tg\theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'},$$

где $G^* = G' + iG''$ – комплексный модуль сдвига жидкости; $\Delta f^* = \Delta f' + i\Delta f''$ - комплексный сдвиг резонансной частоты; M – масса пьезокварца; S – площадь основания накладки; f_0 – резонансная частота пьезокварца; H – толщина прослойки жидкости.

Обнаружена более протяженная область линейной упругости на графике зависимости модуля сдвига исследованных жидкостей от величины сдвиговой деформации, свидетельствующая об увеличении прочности структуры коллоидной суспензии наночастиц по сравнению с базовой жидкостью, что представляет практическую ценность. С уменьшением размеров наночастиц протяженность линейной области увеличивается. Определены тангенсы угла механических потерь, по реологической модели Максвелла рассчитаны частота релаксации и эффективная вязкость растворов.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 15-42-04319-р_сибирь_а.

УДК 532.12

Государственный первичный эталон единицы кинематической вязкости жидкости ГЭТ 17-96

National primary standard of the unit kinematic viscosity of the liquid GET 17-96

Демьянов А.А., Неклюдова А.А.

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» Научно-исследовательская лаборатория государственных эталонов в области измерений вязкости и плотности

Вязкость - это величина, наиболее полно характеризующая качество жидкостей. Средства измерений вязкости широко применяются в химии, нефтехимии, в топливной, в оборонной, медицинской, и других отраслях промышленности России при проведении научных исследований, а также в технологических процессах для оценки качества выпускаемой продукции.

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» проводит научные исследования в области измерений вязкости с 1938 г. За прошедшие годы выполнены исследования, позволяющие установить единство измерений вязкости в Российской Федерации. Это единство обеспечено разработкой и внедрением в практику государственного первичного эталона, разрядных эталонов, а также рабочих средств измерений вязкости.

Государственный первичный эталон единицы кинематической вязкости жидкости ГЭТ 17-96 (рисунок 1) состоит из: десяти групп стеклянных капиллярных эталонных вискозиметров с «висячим уровнем»; жидкостного термостата, предназначенного для установления и поддержания необходимой температуры жидкости в эталонных стеклянных капиллярных вискозиметрах; аппаратуры для измерения времени истечения жидкости в эталонных стеклянных капиллярных вискозиметрах; эталонного платинового термометра сопротивления. [1]

Рисунок 1. Государственный первичный эталон единицы кинематической вязкости жидкости ГЭТ 17-96

Принцип действия эталона основан на измерении времени истечения определённого объёма жидкости через капилляр вискозиметра. В результате по времени истечения рассчитывают значение кинематической, а затем и динамической вязкости жидкости (формулы 1 и 2 соответственно).

– –, (1)

где – кинематическая вязкость жидкости, мм^2/с; *C* – постоянная вискозиметра, зависящая от его геометрических размеров, мм^2/с^2; *B* – постоянная вискозиметра, зависящая от потери жидкостью кинетической энергии, мм^2; *t* – время истечения жидкости, с; *e* – плотность воздуха, г/см^3; – плотность жидкости, г/см^3.

, (2)

где – динамическая вязкость жидкости, мПа*с; – кинематическая вязкость жидкости, мм^2/с; – плотность жидкости, г/см^3.

Метрологические характеристики Государственного первичного эталона единицы кинематической вязкости жидкости ГЭТ 17-96 приведены в таблице 1. [1]

Таблица 1. Метрологические характеристики ГЭТ 17-96.

№ п/п	Наименование характеристики	Значение
1	Диапазон измерений кинематической вязкости жидкости	$4\cdot10^{-7} \div 1\cdot10^{-1}$ м^2/с
2	Случайная погрешность воспроизведения	$1{,}5\cdot10^{-4}$
3	Неисключенная систематическая погрешность	$2\cdot10^{-4}$
4	Стандартная неопределенность по типу А	$1{,}5\cdot10^{-4}$
5	Стандартная неопределенность по типу В	$8{,}4\cdot10^{-4}$
6	Суммарная стандартная неопределенность	$8{,}5\cdot10^{-4}$
7	Расширенная стандартная неопределенность (коэффициент охвата k=2)	$1{,}7\cdot10^{-3}$

Калибровочные и измерительные возможности, а также метрологические характеристики и степень эквивалентности ГЭТ 17-96 подтверждены девятью СМС строками, полученными в результате участия в международных сличениях, проводимых по Программе консультативного комитета по массе и связанных с ней величин Международного бюро мер и весов (CCM.V-K2.A, CCM.V-K2.B, CCM.V-K1.C, CCM.V-K1.B3, CCM.V-K1.B2), а также в сличениях КООМЕТ (COOMET.M.V.-K1).

Список использованной литературы:

1. Российская Метрологическая Энциклопедия. Второе издание. Под ред. академика РАН В. В. Окрепилова. В двух томах. Том 1. СПб.: ИИФ «Лики России», 2015. с. 380.

УДК 532.12

Роль ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в области обеспечения единства измерений вязкости жидкостей

The role of the D.I. Mendeleyev Institute for Metrology in the field of ensuring the uniformity of measurements of the viscosity of liquids

Демьянов А.А., Неклюдова А.А.

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» Научно-исследовательская лаборатория государственных эталонов в области измерений вязкости и плотности

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» является не только хранителем Государственного первичного эталона единицы кинематической вязкости жидкости ГЭТ 17-96, но и обладает большим опытом в разработке и реализации методов и средств измерений вязкости. В частности, он разработал и оснастил рабочими эталонами вязкости центры стандартизации и метрологии Российской Федерации и стран СНГ, а также обеспечивает передачу единицы вязкости от Государственного первичного эталона России эталонам этих стран и организаций.

Лаборатория государственных эталонов плотности и вязкости ВНИИМ возглавляет рабочую группу «Измерения плотности и вязкости» технического комитета ТК 1.6 «Масса и связанные величины» международной метрологической организации КООМЕТ. В настоящее время в рамках этого технического комитета проводятся сличения по направлениям плотности и вязкости с АРКСМП Республики Азербайджан и Казахстанским институтом метрологии КазИНМетр.

Лаборатория является постоянным участником межлабораторных сличений по Международной Программе «Кинематическая вязкость», осуществляемой в рамках Комитета D02 «Нефтепродукты и масла».

Также лаборатория плотности и вязкости ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» является представителем РФ в техническом комитете TC17 Instruments for physico-chemical measurements SC5 Vicosimetry, Международной организации законодательной метрологии и является ответственным исполнителем по переработке таких международных документов, как:

- R 69: Glass capillary viscometers for the measurement of kinematic viscosity. Verification method (Стеклянные капиллярные вискозиметры для измерения кинематической вязкости. Метод поверки);
- D 17: Hierarchy scheme for instruments measuring the viscosity of liquids (Иерархическая схема для приборов, измеряющих вязкость жидкостей);

- Reference standard liquids (Newtonian viscosity standard for the calibration and verification of viscometers) (Образцы для сравнения жидкостей (Эталон ньютоновской вязкости для калибровки и поверки вискозиметров)).[1]

Лаборатория является разработчиком стандартных образцов вязкости жидкостей, которые используются при проведении таких процедур, как:

- поверка, калибровки и градуировка средств измерений вязкости;
- испытания в целях утверждения типа средств измерений вязкости жидкостей;
- аттестация методик выполнения измерений вязкости.

В настоящее время в государственном реестре средств измерений Российской Федерации утверждено более двухсот различных типов средств измерений вязкости, которые проходят первичную, периодическую, инспекционную и экспертную поверки. При этом, из них около 40 типов определяют вязкость не только при температурах от 20 °С до 100 ºС, но и при температурах ниже 0 ºС. Множество существующих на сегодняшний день вискозиметров определяют вязкость в потоке жидкости, а также при избыточных давлениях. Все эти приборы также должны проходить процедуру поверки или калибровки, при условии использования их в сфере государственного метрологического регулирования Российской Федерации. В связи с этим, являются актуальными мероприятия по совершенствованию государственного первичного эталона единицы кинематической вязкости жидкости ГЭТ 17-96.

Основными задачами мероприятий по совершенствованию ГЭТ 17-96 являются:

- расширение калибровочно-измерительных возможностей в области измерений вязкости для обеспечения международного признания в соответствии с «Соглашением о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами» (CIPM MRA);
- создание основы для метрологического обеспечения эталонов, в том числе стандартных образцов, и средств измерений вязкости жидкости в расширенном диапазоне температур и избыточного давления;
- разработка обновлённой Государственной поверочной схемы для средств измерений вязкости жидкостей.

Список использованной литературы:

1. Официальный сайт Международной организации законодательной метрологии http://www.oiml.org/en/technical-work/committee-drafts [Электронный ресурс].

Решения Malvern Instruments для характеризации дисперсных систем и анализа реологических свойств.

Malvern Instruments solutions for disperse systems characterization and analysis of rheological properties.

Дуплякин Е.О., Крутиков Д.М

ООО «КД Системы и Оборудование» – эксклюзивный представитель Malvern Instruments Ltd в России

Оборудование, технологии и опыт компании Malvern Instruments позволяют исследователям, инженерам и технологам понимать и контролировать свойства множества различных дисперсных систем: растворов белков и полимеров, коллоидов, микро и наночастиц, суспензий и эмульсий, аэрозолей и спреев, промышленных порошкообразных материалов и высококонцентрированных пульп. Системы компании Malvern Instruments, использующиеся для характеризации материалов на различных этапах исследований, разработки и производства, позволяют получать критически важную информацию о продукции или системе, сокращать длительность этапов исследований и разработки, улучшать и поддерживать стабильность качества продукции, повышать эффективность исследовательских и технологических процессов.

Оборудование/Решения Malvern используются во многих областях исследовательской и производственной деятельности для определения ряда важнейших характеристик дисперсных систем, в т.ч. это:

Реологические свойства: чрезвычайно важны для фундаментального понимания поведения дисперсных систем, взаимосвязи между технологией производства, эксплуатационными характеристиками и структурой материалов.

Дзета-потенциал/заряд: является определяющим параметром при оценке стабильности различных дисперсных систем.

Форма частиц: одна из основных характеристик, способствующих более точному пониманию технологических процессов и их оптимизации.

Гранулометрический состав (размер частиц): является исключительно важным параметром, определяющим характеристики исходного материала (сырья), промежуточного и конечного продуктов.

Молекулярная масса: фундаментальный параметр, определяющий множество физических свойств веществ, в частности температуры фазовых переходов, прочностные и вязкоупругие характеристики.

Размер молекул: информация о размере полимерных и белковых молекул необходима при исследовании макромолекулярных соединений.

Структура молекул: крайне важный показатель всех макромолекулярных соединений, необходимый для характеризации структуры белков, разветвлённости полисахаридов и искусственных полимеров

Химическая идентификация: фундаментальная информация для характеризации синтезированных продуктов и природных материалов, содержащих смеси различных компонентов.

К областям использования оборудования Malvern Instruments относятся:

- Фундаментальные и прикладные исследования
- Фармацевтика и биофармацевтика
- Пищевые производства
- Асфальт
- Цемент и строительные материалы
- Косметика и личная гигиена
- Химические производства
- Добыча и обогащение
- Минералы
- Энергетика
- Порошковая металлургия
- Пластики и полимеры
- Краски и покрытия
- Электроника
- Керамика
- Адгезивы и герметики

Влияние ультразвукового воздействия на реологические свойства воды

The effect of ultrasound exposure on the rheological properties of water

Евтушенко А.М., Крашенинникова И.Г., Колкин А.В., Красуля О.Н., Меркулов А.А

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

1099004 Москва ул. Земляной вал. 73

Особая роль в пищевой промышленности принадлежит воде, которая может образовывать структуру за счет водородных связей. Вода взаимодействует с полярными функциональными группами, находящимися в пищевых композициях, структурируется вокруг этих групп, становясь частью продукта. Изменение энергетического состояния используемой в пищевой промышленности воды в этом случае приобретает огромное значение. Физически аномальные свойства воды, связанные с ее способностью структурироваться, проявляются в сильном увеличении вязкости воды при понижении температуры. При нагревании соотношение связанной и свободной воды меняется в сторону увеличения последней. Переход от связанной воды к свободной за счет разрушения водородных связей может быть осуществлен посредством сонохимических превращений (кавитации). Сонохимия изучает процессы, происходящие при трансформации энергии упругих колебаний ультразвуковой частоты в жидких пищевых средах. При смешении сонохимически обработанной воды с пищевым объектом, за счет диполь-дипольных и ион-дипольных взаимодействий с молекулами дезинтегрированной воды образуется система с повышенными влагоудерживающими свойствами. В работе [1] было показано, что при температуре превышающей 45°С водные растворы 5% желатины переходят из структурированных жидкостей в ньютоновские. Такое поведение возможно за счет уменьшения сольватных оболочек вокруг макромолекулы желатины. Увеличение температуры изменяет характер взаимодействия растворителя с белковой молекулой, слабые типы связей (водородные) между белковой молекулой и молекулами воды разрушаются за счет возрастания кинетической энергии молекул растворителя. Следует отметить, что в растворах с сонохимически обработанной водой этот процесс идет медленнее, чем в контрольных опытах, что позволяет использовать это явление для направленного изменения структуры пищевых продуктов в технологическом потоке. Вопросы, связанные с изменением реологических свойств воды при сонохимическом воздействии, остаются открытыми. В данной работе исследовалось реологическое поведение воды при ультразвуковом воздействии. Вязкость определялась на синусоидальном вибровискозиметре SV10 японской фирмы AND в момент сонохимической обработки. Результаты исследований фиксировались в режиме реального времени на мониторе дисплея, интервал измерений 5 секунд.

Температура эксперимента варьировалась от 26 до 60°С. Сонохимическая обработка осуществлялась высокоэффективным резонансным излучателем ультразвука погружного типа на частотах 22-48 кГц. Из данных, представленных на рисунке, видно, что вязкость опытного образца больше вязкости контрольного, и характер данного изменения вязкости воды от температуры различен. У опытного образца изменение вязкости имеет экстремальный характер, в то время как у контрольного вязкость монотонно уменьшается с увеличением температуры.

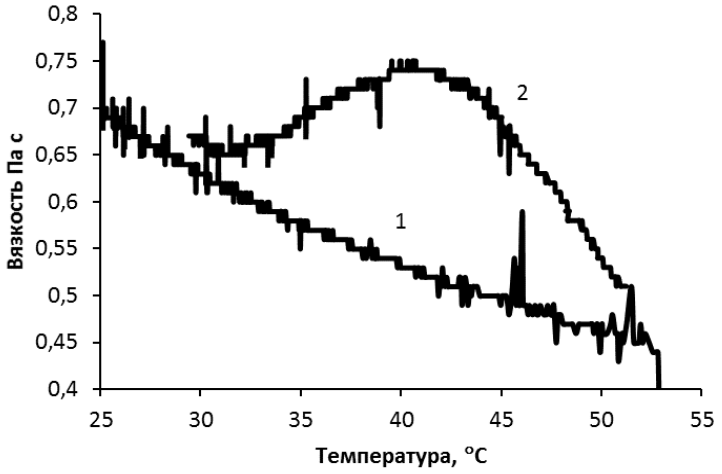


Рисунок – Вязкость воды: 1 – контрольный образец;
2 -(в момент сонохимической обработки)

Такое поведение вязкости у опытного образца может быть объяснено тем, что ультразвук, распространяясь в жидкости, создает зоны повышенного и пониженного давления с разницей в сотни атмосфер, что приводит к локальному вскипанию воды и образованию микропузырей. Схлопываясь микропузырьки (микокаверны) создают локальные микровзрывы с перепадом давления до $1 \cdot 10^3$ МПА, этот процесс называется кавитацией. В воде возникает дисперсная система (газ - вода), вязкость растет с увеличением температуры и при 40 – 42°С достигает максимума (вязкость увеличилась в 1,4 раза по отношению к контрольному образцу). Дальнейшее увеличение температуры разрушает дисперсную систему, и вязкость уменьшается. Таким образом, сонохимическое воздействие на водную среду имеет экстремальный характер, где максимум воздействия наблюдается при 40 - 42°С.

Литература

1. Колкин А.В., Крашенинникова И.Г., Евтушенко А.М., Красуля О.Н. Влияние сонохимически обработанной воды на реологические свойства водных растворов желатины. Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире. Материалы X Международной начно-практической конференции. Санкт-Петербург 2015.Т.1. С.4 – 8.

Реологическое поведение гипсовых суспензий в присутствии полиакриловых кислот

Rheological behavior of gypsum slurries in the presence of polyacrylic acid

Емельянов Д.Н.[1], Анисимова С.В.[2]

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

603950 г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

[2]Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет

603950 г. Нижний Новгород, ул. Ильинская, 65

Направленное изменение свойств гипсовых суспензий лежит в основе управления процессами структурообразования при твердении гипса в производстве строительных материалов. Рассмотрено влияние введения промышленно выпускаемых полиакриловых кислот (ПАК) различной молекулярной массы (ММ) (контроль ММ по удельной вязкости $\eta_{уд}$ 1%-ных растворов ПАК) на свойства гипсовых суспензий, полученных при водогипсовом соотношении В/Г=0,6. ПАК вводились в воду затворения, их содержание варьировалось и составляло от 0,005% до 0,15%. Для проведения испытаний приготовленная гипсовая суспензия помещалась в измерительный стакан ротационного вискозиметра Реотест (измерительный цилиндр Н, градиент скорости сдвига 27 $с^{-1}$) и измерения начинались строго через 3 минуты с момента затворения вяжущего водой, а далее производились через каждую минуту до фиксирования момента начала схватывания гипса.

Присутствие макромолекул, содержащих карбоксильные группы в микроколичествах изменяют реологические свойства гипсовых суспензий и влияют на процессы схватывания (Рис. 1). При введении ПАК ($\eta_{уд}$= 1,35) до 0,04% наблюдается некоторое ускорение процесса схватывания по сравнению с гипсом без добавок. При этом с ростом содержания ПАК фиксируется и более интенсивный рост значений динамической вязкости гипсовых суспензий до схватывания. Увеличение содержания ПАК до 0,08% позволяет получить гипсовые суспензии с меньшей начальной вязкостью по сравнению с гипсовыми суспензиями без добавок. При этом отмечается замедление процессов схватывания.

Проявление замедляющего действия рассмотрено при сравнении свойств гипсовых суспензий при использовании ПАК различной ММ при их введении к гипсу 0,04% (Рис. 2). Отмечено, что с уменьшением ММ полимера, приготовленные гипсовые суспензии характеризуются повышением текучести, сохраняемой до схватывания. В присутствии низкомолекулярной ПАК В-1 процесс схватывания откладывается на самое длительное время – до 1,5 часов, продолжительность схватывания при этом более растянута. С ростом ММ ПАК замедляющее действие на схватывание гипса уменьшается.

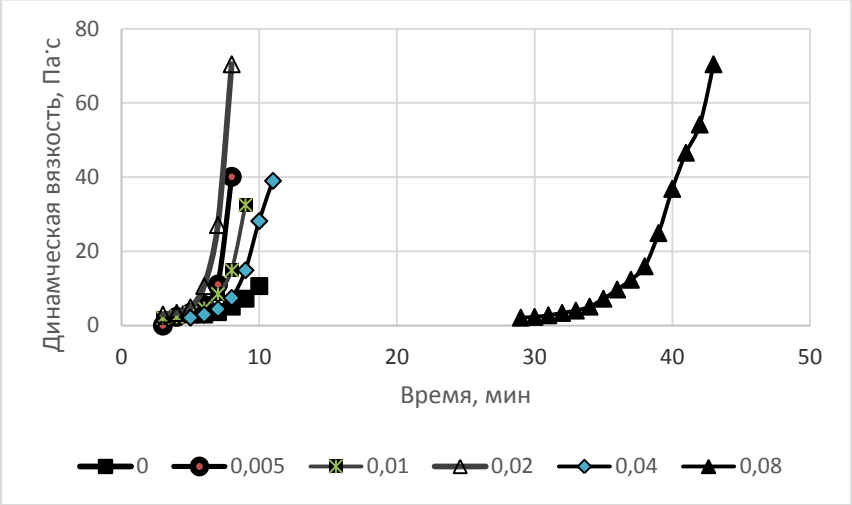


Рисунок 1 - Изменение динамической вязкости во времени для гипсовых суспензий (В/Г=0,6) в зависимости от содержания ПАК 3 ($\eta_{уд}$= 1,35)

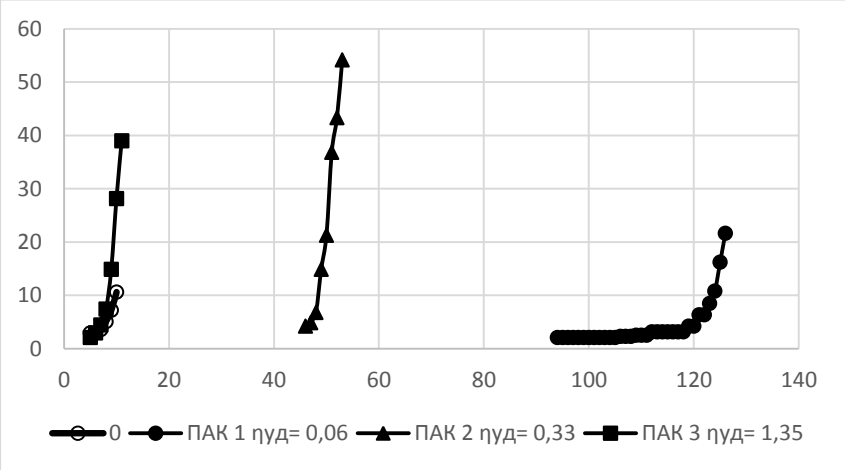


Рисунок 2 - Изменение динамической вязкости во времени для гипсовых суспензий (В/Г=0,6) в присутствии 0,04% ПАК различной ММ.

Выявленные особенности объяснятся двойственным действием ПАК на схватывание гипса. С одной стороны, введение поликислот увеличивает число активных центров, содержащих кислород, что сказывается на возможной интенсификации возникновения гидратных новообразований сульфата кальция с проявлением ускорения процессов схватывания. Увеличение содержания ПАК изменяет прежде всего pH среды гипсовой суспензии и, как следствие, характер гидратации, замедляя схватывание. Кроме этого, локальное распределение полимерной добавки концентрирует центры кристаллизации, препятствуя направлениям прорастания образующихся кристаллогидратов гипса. Также установлено, что нейтрализация растворов ПАК вызывает частичное закрытие кислородсодержащих полимерных группировок, и как, следствие, снижение влияния полимера на процессы схватывания гипсовых суспензий. Активные центры в этом случае менее локализованы, что не мешает развитию кристаллообразования. Установленные явления могут быть учтены в технологиях переработки гипсовых вяжущих.

Реологические характеристики высококонцентрированных модифицированных суспензий

Rheology of highly concentrated modified suspensions

Зуев К.В.[1,2], Ижик А.П.[1], Шумилин А.О.[1], Урьев Н.Б.[1], Емельянов С.В.[1]

[1] ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский просп., 31, стр. 4

[2] РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

Для многих дисперсных систем, особенно высококонцентрированных, основным методом регулирования реологического поведения является введение поверхностно-активных веществ или объемных реологических добавок. При этом часто используются комплексы из структурно-различных ПАВ, а также твердые пластификаторы. Ранее нами было установлено, что наибольший эффект снижения вязкости водных дисперсий наноразмерного диоксида кремния достигается при последовательном раздельном введении низкомолекулярного и высокомолекулярного ПАВ. За счёт того, что на первом этапе низкомол. ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, устраняет её лиофильно-лиофобную мозаичность, а введенное на втором этапе высокомол. ПАВ создаёт в объеме структурно-механический барьер для сближения частиц, достигается снижение эффективной вязкости дисперсий до 2-3 порядков.

По результатам последних исследований выяснилось, что успешно применённый ранее метод раздельного введения ПАВ в водной среде с гидрофильным аэросилом, в среде масла и с гидрофобным (метилированным) аэросилом даёт неоднозначный результат. Так, для 0,5%-х суспензий эффект раздельного введения ПАВ очевиден: достигнуто снижение вязкости и увеличение стабильности системы. В то же время, для 4%-х суспензий, наблюдается обратный эффект, что, возможно, связано с трудностью равномерного распределения ПАВ в высококонцентрированной системе. Практически при любой концентрации аэросила в системе раздельное последовательное введение ПАВ заметно снижает предельное напряжение сдвига (по Бингаму) и величину тиксотропности (т.е. препятствует структурообразованию), а совместное введение ПАВ их увеличивает.

При работе с реальными системами, подход раздельного последовательного введения ПАВ был реализован, например, при понижении вязкости и стабилизации гудронов и водных бентонитовых суспензий. Причём для гудронов данный эффект сохранялся даже через месяц хранения образцов при 100 °С. Для суспензий натриевого бентонита в воде, помимо более чем двукратного снижения эффективной вязкости при малых (ок. 0,3 $с^{-1}$) скоростях сдвига, наблюдалось также заметное увеличение седиментационной устойчивости.

Свободное движение кольца в вертикальной трубке с жидкостью

Free motion of the ring into the vertical tube with fluid

Иванов В.С.

E-mail: ivsci@rambler.ru

Реологические приборы разрабатываются на основе использования простейших теоретических схем течения жидкости: капиллярный вискозиметр (течение в трубе), прибор Вейлера-Ребиндера (плоскопараллельное течение), ротационный вискозиметр (вращательное течение между цилиндрическими поверхностями), шариковый вискозиметр (обтекание шарика в жидкости). Для оценки качества и стоимости зерна и муки используется прибор Falling Number, в котором свойства горячей водно-мучной суспензии определяют по скорости падения колёсиковой мешалки в вискозиметрической пробирке. Основное сопротивление суспензии падению мешалки возникает в кольцевом зазоре при продольном течении суспензии между колёсиком и пробиркой.

Рассмотрим свободное движение кольца в вертикальной трубке с жидкостью с учётом динамики продольного течения между цилиндрическими поверхностями. После преобразования системы уравнений динамики переноса механического импульса (количества движения) в цилиндрических координатах с учётом широкого спектра динамических свойств жидкости приходим к системе уравнений в частных производных для скорости движения жидкости и касательных напряжений, действующих в ней. Решая эту систему уравнений для продольного движения жидкости в зазоре между подвижным кольцом и неподвижной трубкой совместно с уравнением динамики свободного движения кольца массой m в жидкости, получаем зависимость перемещения кольца от времени:

$$h = \frac{v_{уст}}{\lambda}\left\{\lambda t + 1 - \exp\ -dt\ \left[\cos\ \omega t\ +\ d + \lambda\ \cdot \frac{\sin\ \omega t}{\omega}\right]\right\}.$$

Постоянные коэффициенты связаны с динамическими свойствами жидкости, внутренним радиусом трубки, массой и наружным радиусом кольца. Из решения видно, что при движении кольца под действием силы тяжести в жидкости возникают затухающие колебания, препятствующие равномерному падению кольца. Эти колебания до затухания в самом начале движения кольца могут заставить его подниматься вверх.

В июне 2010 года проф. В.Я.Черных с аспирантами М.Мальчиковым и Н.Быковой провели цифровую видеосъёмку движения мешалок при определении ЧП ("числа падения" – Falling Number) для разных проб муки. На графиках рисунка 1 показаны результаты обработки экспериментальных данных, на которые наложены теоретические кривые.

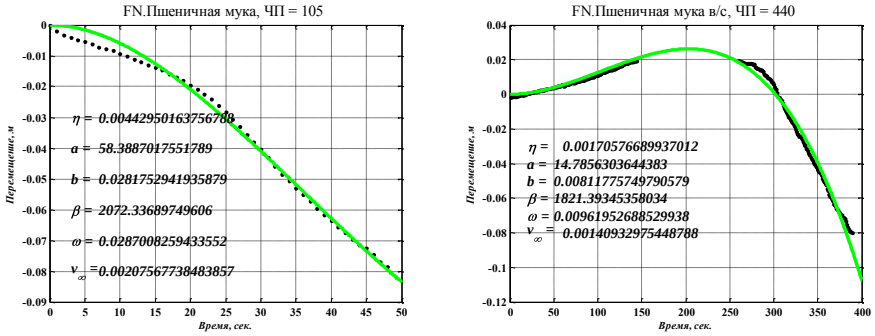


Рисунок 1 – Графики движения мешалки (на экспериментальные точки наложена теоретическая кривая, а на поле графика показаны расчётные значения свойств суспензии)

В суспензии из дешёвой муки с низким ЧП мешалка очень быстро переходит в режим установившегося падения. В суспензии из муки высшего сорта с большим ЧП мешалка вначале поднимается вверх на 27 мм и только через 200 с начинает падать вниз, а в момент времени 300 с переходит в установившийся режим падения. Объяснить подобное поведение мешалки только изменением вязкости невозможно.

Математический анализ явлений, происходящих в зазоре, показывает, что при движении кольца в слое жидкости на его поверхности возникают поперечные сдвиговые волны, распространяющиеся к неподвижной поверхности и обратно. На первых двух графиках рисунка 2 показано перемещение первой волны, возбуждающей движение жидкости и касательные напряжения в ней.

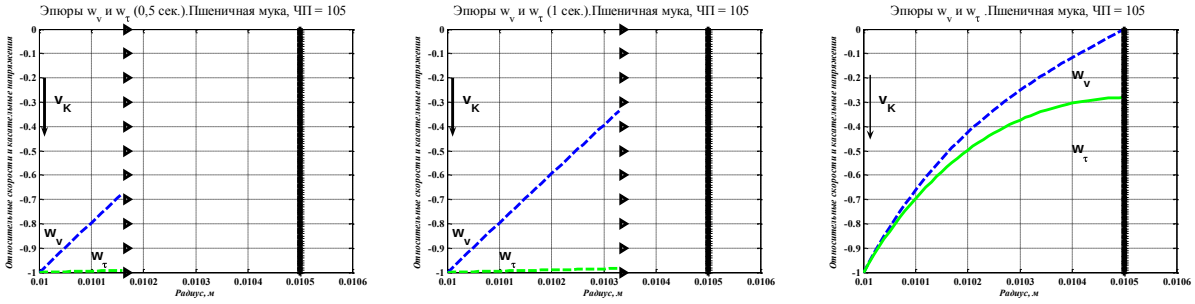


Рисунок 2 – Эпюры скоростей и касательных напряжений в начале и в установившемся режиме движения кольца (свободное кольцо – левый край графика, неподвижная пробирка – вертикальная толстая линия)

Сдвиговая волна отражается от неподвижной поверхности и увеличивает касательные напряжения на своём пути. Если релаксация напряжения и затухание волн идут быстро, то отражённые волны касательного напряжения, приходящие к поверхности кольца, не могут противостоять его весу. Для суспензии из муки с высоким ЧП характерны медленные релаксация напряжения и затухание сдвиговых волн, поэтому отражённые волны касательного напряжения накладываются друг на друга на поверхности свободного кольца и начинают поднимать его вверх. После затухания волн кольцо равномерно падает в вязкой суспензии.

Изучение особенностей протеомного профиля плазмы крови и влияние посттрансляционных модификаций на реологические свойства крови.

Study of the proteomic profile of blood plasma and the effect of posttranslation modifications of the rheological properties of blood.

Ионова В.Г[1]., Ланцова В.Б[1]., Ткач Е.Н[1]., Зиганшин Р.Х.[2]

1. ГБНУ НЦН, Москва

2. ИБХ им. Н.Н. Шемякина и А.Ю. Овчинникова РАН, Москва

Цель исследования состояла в применении комплексного подхода, включающего оценку, как состояния реологических характеристик крови, так и особенностей протеомного профиля плазмы крови пациентов с цереброваскулярными заболеваниями, осложненных сахарным диабетом II типа.

Материал и методы.

Материалом для проведения исследований служила плазма крови 12 пациентов, объединенных в следующие группы: в I - группа: сыворотка крови пациентов с диабетом с осложнениями, II группа: сыворотка крови пациентов с диабетом без осложнений, III группа: сыворотка крови здоровых доноров. Группы сравнивались следующим образом: I - II и I - III. Окрашенные флуоресцентными красителями образцы групп сравнения смешивали в равном соотношении и разделяли двумерным электрофорезом. Двумерный электрофорез проводилСЯ 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 (“Bio-Rad”, США) на приборе Protean 2-D Cell Components (“Bio-Rad”, США). Пробы наносили из расчёта не более 200 мкг общего белка на 1 трубку. После изоэлектрофокусирования трубки в течение 30 мин. уравновешивали в буфере. Разделение по второму направлению проводили на приборе Protean Multi-Cell (“Bio-Rad”, США). Гели были отсканированы на флюоресцентном сканере PharosFX (“Bio-Rad”, США), 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). В результате анализа 2D-гелей программой PDQuest был сформирован отчет, в котором представлены все белковые пятна, характеризующиеся значительной ($P<0,05$) разницей в интенсивности флуоресценции между группами сравнения. Отношение интенсивностей флуоресценции (Cy5/Cy3) белковых пятен соответствует отношению содержания соответствующих белков в образцах групп сравнения. Белковые пятна, обладающие разницей в интенсивности флуоресценции более чем в 1,5 раза, были вырезаны из геля и помещены в микропробирки в небольшом объеме воды для хроматографии.

Трипсинолиз и экстракцию пептидов проводили по стандартному протоколу [Shevchenko A., Wilm M., Vorm O., Mann M. Mass spectrometric sequencing of proteins silver-stained polyacrylamide gels // Anal Chem. – 1996. – V.68(5) – p. 850-8.]. Масс-спектры были получены на приборе MALDI Time-of-flight (Ultraflex TOF/TOF, Bruker Daltonik GmbH; Бремен, Германия) в отражательном режиме регистрации положительно заряженных ионов в диапазоне масс 500–5000 Да. Данные были обработаны при помощи программы Flex Analysis 3.3 (Bruker Daltonics), а пики автокаталитического расщепления трипсина, содержащиеся в образцах, были использованы для калибровки используемого метода. Для анализа были использованы следующие параметры: точность определения массы - 100 ppm, база данных SwissProt, таксономическая категория Человек (Human), допущение одного пропущенного сайта специфического расщепления трипсином. Если величина оценки достоверности идентификации (score), рассчитанной для каждого образца, превышает 56, то идентификация считается достоверной ($p<0,05$).

Результаты и обсуждение.

При сравнении групп I – II на геле наблюдалось 138 пятен. Концентрация белков, соответствующих 7 пятнам была повышена, а 18 пятнам – понижена, в плазме крови пациентов группы II по отношению к группе I. При сравнении групп I – III на геле наблюдалось 227 пятен. Концентрация белков, соответствующих 12 пятнам была повышена, а 20 пятнам – понижена, в плазме крови пациентов группы III по отношению к группе I.

Масс-спектральный анализ позволил выявить следующие белки в 1 группе больных: гаптоглобин и его посттрансляционные модификации, две из которых присутствовали только в плазме крови пациентов сахарным диабетом осложненным ангиопатией, крустерин, бета субъединица гемоглобина, лейцин-rich альфа 2 гликопротеин, альфа-1-антихимотрипсин, аполипопротеин A-IV, альфа-1-антитрипсин, цепь C-региона Ig альфа-1, альфа-1B-гликопротеин, аполипопротеин A-1, сывороточный амилоидный P-компонент, серотрансферин. Еще один маркерный белок - кератин II типа цитоскелета также был выявлен только у пациентов с осложнениями. Во второй группе визуализированы следующие протеины; комплемент C3, альфа субъединица 7 типа протеасом, витронектин, альфа-1-антитрипсин, цепь C-региона Ig альфа-1, цепь C-региона Ig альфа-2, кератин II типа цитоскелета, гемопексин, альфа-1B гликопротеин, аполипопротеин A1, сывороточный амилоидный P-компонент, серотрансферрин, каппа цепь V-III региона SIE Ig. Установлено, значительное превышение экспериментальных величин молекулярных весов идентифицированных белков от теоретических значений, что может говорить о наличии у этих белков объёмных пост-трансляционных модификаций (скорее всего гликозилирования). Наличие дополнительных гликозилированных белков предполагается сопоставить с

клинической картиной заболевания и наличием осложнений, что позволит проводить более объективную оценку дисметаболических нарушений и прогнозировать риск угрозы развития микро- и маркоангиопатии. Наличие объемных посттрансляционных модификаций белков плазмы крови способствует появлению крупных молекулярных структур, которые могут оказывать влияние на вязкость крови, изменяя ее текучие свойства. Появление и последующее увеличение концентраций таких крупных молекул, также затрудняет и прохождение эритроцитов по сосудам, имеющих малый диаметр. Все это требует проведение терапии антиагрегантами и выполнение гемодиллюции.

Заключение. Применение комплексного подхода к оценке состояния реологических характеристик крови и протеомного профиля плазмы крови у пациентов с цереброваскулярными заболеваниями, осложненным сахарным диабетом II типа позволило выявлять дополнительные маркеры, которые могут иметь большое значение в патогенезе заболевания и служить лекарственными мишенями для проведения профилактики осложнений на ранних стадиях заболевания.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проектов «Наука и Бизнес» проект BG 051P0001/3.3-05-0001 Болгария, проект «Фундаментальная наука – Медицине» 2013-2014 г.

Применение волновой технологии для получения жидкофазных дисперсных систем с различными реологическими свойствами.

Application of wave technology for preparation of liquid-phase disperse systems with different rheological properties.

Касилов В.П., Кислогубова О.Н., Курменев Д.В., Малюкова Е.Б.

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

Применение волновых технологий для диспергирования различных веществ открывает новые возможности для интенсификации процессов получения многокомпонентных дисперсных систем, применяющихся в ряде технологических производств химической, нефтехимической, фармакологической, пищевой и других отраслях промышленности. При использовании волновых методов диспергирования в большинстве случаев отмечается улучшение качества конечных продуктов. Данная работа посвящена изучению особенностей реологического поведения дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой, полученных с использованием волновой технологии, и взаимосвязи дисперсного состава полученных систем с их вязкостными свойствами.

Объектом исследования выбрана дисперсная система, являющаяся аналогом косметического крема, в котором дисперсионной средой являлась вода, а дисперсная фаза представляла собой многокомпонентную систему, состоящую из масел (масло Ши, парфюмерное масло) и эмульгатора (смесь частично замещенных глицеридов, жирных спиртов, восковых эфиров и оксиэтилированных жирных спиртов). Для приготовления таких сложных эмульсий обычно используют специальные технологические приемы, сочетающие различные способы обработки реакционных систем. Представляется перспективным использование для этой цели волновой технологии смешения компонентов. Приготовление композиции осуществляли параллельно двумя способами: 1) на волновой лабораторной установке ВСМ-1 при четырёх различных режимах обработки и для сравнения - 2) традиционным смешением с помощью перемешивающего устройства ПЭ-8100 . Установка ВСМ-1 представляет собой волновую машину с электромеханическим резонансным генератором колебаний и вращающимся ротором. При обработке композиции на волновой установке ВСМ-1 в рабочей емкости обеспечивается волновое воздействие на обрабатываемую среду в сочетании с циркуляционным течением, сформированным за счет вращения ротора.

Во всех образцах сразу после получения и охлаждения до комнатной температуры проверялась их агрегативная устойчивость по ГОСТ 29188.3-91 путем центрифугирования при частоте вращения 100 $с^{-1}$ в течение 5 минут. После центрифугирования ни в одном образце не наблюдалось разделения фаз. Все образцы были стабильными. Полученные дисперсные системы имели схожий внешний вид (белый цвет), но при этом значительно отличались по консистенции.

В виду того, что реологическое поведение дисперсных систем во многом определяется структурными особенностями композиций, в данной работе наряду с определением реологических характеристик было проведено микроскопическое исследование структуры полученных дисперсий и выполнен дисперсионный анализ. Применение волновой технологии позволило получить за счет использования разных режимов волнового воздействия образцы с уровнем дисперсности аналогичным образцу, полученному традиционным способом, а также композиции с существенно более высокой степенью дисперсности. При этом дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой одинакового состава, но разной степени дисперсности различались и реологическими свойствами. Композиции с низкой степенью дисперсности, структурирующиеся непосредственно после охлаждения, обладали тиксотропными свойствами. Образцы с промежуточной степенью дисперсности, проявляющие реопексные свойства, структурировались только под действием дополнительных внешних приложенных напряжений, после чего также приобретали тиксотропные свойства. Дисперсная система с высокой степенью дисперсности, проявляющая свойства ньютоновской жидкости, не структурировалась ни при каких условиях в ходе проведенных испытаний, что может быть связано с недостаточной концентрацией эмульгатора – структурообразователя для возросшей площади межфазной поверхности.

Результаты проведенных исследований показали, что применение волновых технологий перспективно для интенсификации процессов, связанных с получением или использованием сложных многокомпонентных дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой (например, в химических процессах, пищевых технологиях, фармацевтике, производстве косметических продуктов и пр.). При этом необходимо учитывать особенности их реологического поведения, зависящего, как показано в настоящей работе, не только от компонентного состава, но и в том числе от режима волновой обработки, который можно варьировать в зависимости от технологических и эксплуатационных требований к конечному продукту.

Реологические свойства связующих на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов

Rheological Properties of Epoxy Binders Modified With Thermoplastic Blends

*Кербер М.Л., Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Костенко В.А., Дорошенко Ю.Е., Тузова С.Ю.**

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

** Фонд информационного обеспечения науки*

Во многих отраслях современной промышленности требуются констукционные материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками. К таким материалам в первую очередь можно отнести высокопрочные армированные пластики (АП), достоинством которых являются высокие упруго-прочные характеристики в сочетании с лёгкостью и технологичностью пластмасс. Связующими для АП являются различные системы, но наибольшее распространение получили эпоксидные олигомеры. Однако, как известно, отверждённые эпоксидные олигомеры – вещества достаточно хрупкие. В связи с этим они требуют модификации. На сегодняшний день существует довольно много способов модификации эпоксидных олигомеров, наиболее распространённый – введение различных совместимых термопластов для повышения температуры стеклования и ударной вязкости.

Методами ротационной вискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа исследовано влияние термопластичных модификаторов (полисульфона, полиэфирсульфона, полиэфиримида, поликарбоната и их смесей) на реокинетику отверждения эпоксидного олигомера диаминодифенилсульфоном.

Введение термопластичных модификаторов может ускорять процесс отверждения, а также вызывать появление сетки лабильных физических связей, что приводит к появлению зависимости критической степени превращения от температуры. Начальный этап процесса отверждения описывается уравнением второго порядка, а конечный – уравнением, учитывающим эффект автоторможения. На характерные значения степеней превращения, соответствующие гелеобразованию, фазовому разделению и изменению скорости процесса, оказывает влияние количество и вид термопластичных модификаторов.

В процессе отверждения происходит фазовое разделение для композиций, содержащих полисульфон и полиэфиримид. Ударная вязкость модифицированных эпоксиполимеров зависит от размеров частиц второй фазы. При одинаковом размере частиц ударная вязкость несколько возрастала с увеличением молекулярной массы модификатора, что объясняется изменением механизма диссипации энергии. Более высокая молекулярная масса ускоряет фазовое разделение, а фазовое разделение, в свою очередь, обычно приводит к повышению ударной вязкости.

Стационарное течение и осциллирующее сдвиговое течение в рамках структурной реологической модели

Shear-state flow and oscillatory shear flow in the structural rheological model

Кирсанов Е. А.

Государственный социально-гуманитарный университет, кафедра химии и экологии

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

Kirsanov47@mail.ru

Реологические кривые, полученные при осциллирующем течении во многом сходны с кривыми стационарного сдвигового течения [1]. На графиках можно выделить участки с различным характером течения. При изучении вязких свойств (сдвиговой или динамической вязкости) наиболее просто разделить режим «ньютоновского» течения и режим «псевдоластичного» течения, участок перехода к «срыву течения», где напряжение сдвига становится постоянной величиной или уменьшается. Для описания «вязкого» поведения будем использовать обобщённое уравнение течения $\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi}\dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2}$ и уравнение для модуля вязкости (потерь) $G''^{1/2} = \frac{g'\omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta'^{\,1/2}_{\infty}\omega^{1/2}$. Кривая первой разности нормальных напряжений $N_1(\dot{\gamma})$ может быть описана в интервале высоких скоростей сдвига уравнением упругости $N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}}\dot{\gamma}^{1/2} + n_\infty\dot{\gamma}^{1/2}$, при более низких скоростях уравнением $N_1^{1/2} \approx n_0\dot{\gamma}^{1/2} + \Delta N_1$, при очень низких скоростях (и достаточно редко) появляется степенная зависимость вида $N_1 \approx n_{00}\dot{\gamma}^n$, где $n \approx 2$. Сходная картина наблюдается при рассмотрении модуля упругости $G'(\omega)$. В области высоких частот можно использовать уравнение модуля упругости (накопления) $G'^{1/2} = \frac{g''\omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta''^{1/2}_{\infty}\omega^{1/2}$, при уменьшении частоты может наблюдаться участок, описываемый уравнением $G'^{1/2} \approx g''_0\omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}$, при дальнейшем уменьшении частоты колебаний иногда появляется кривая $G' = g_2\omega^n$, где $n \approx 2$.

В некоторых полимерных системах отдельные режимы течения могу занимать большие интервалы скоростей сдвига или частот, как, например, в растворах ксантана и полиакриламида (рис. 1), экспериментально описанных в работе [2]. Сплошные линии на рис. 1 соответствуют уравнениям структурной реологической модели.

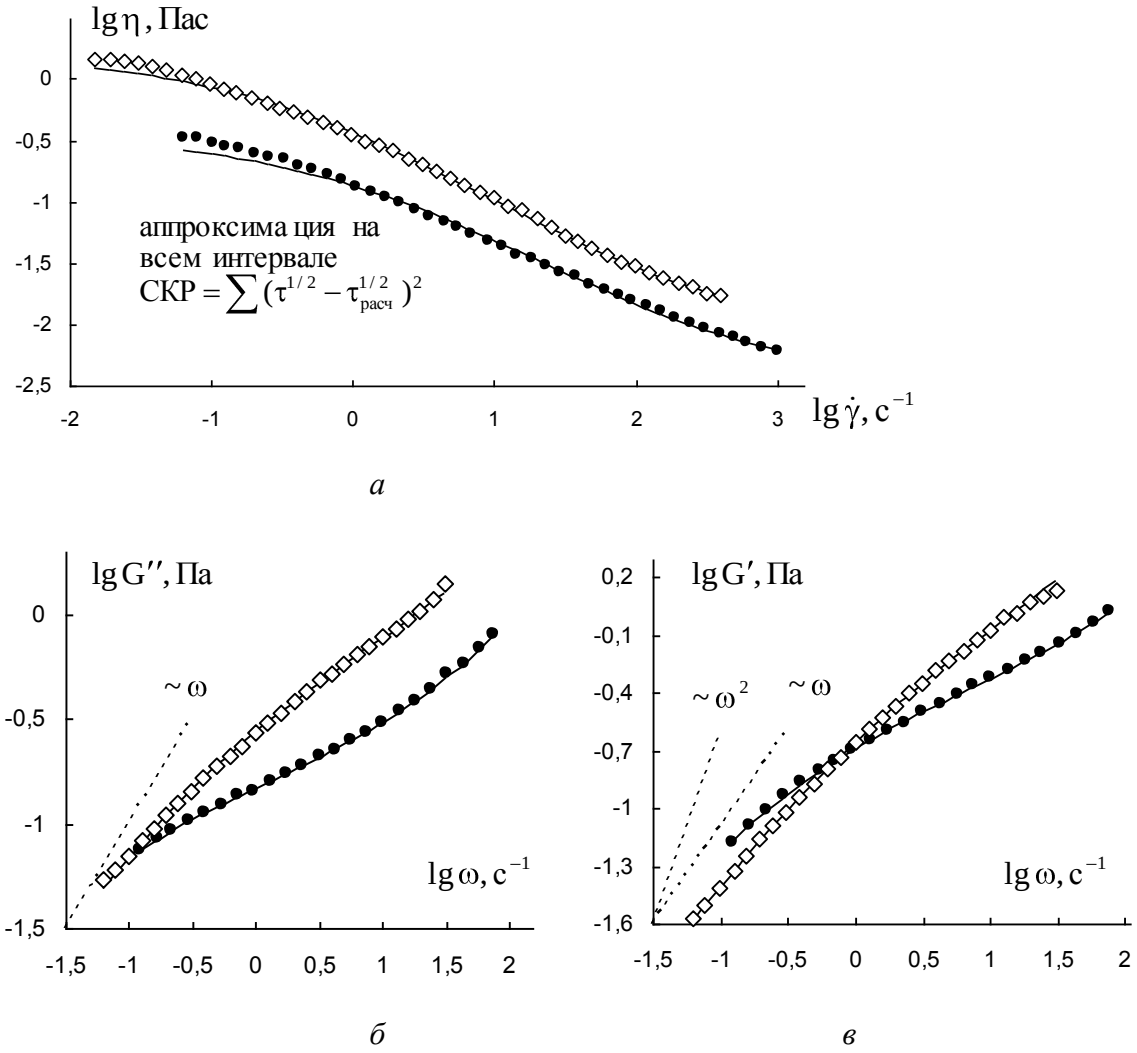


Рис. 1 - Реологические кривые водных растворов 0,2% ксантана (ромб) и 0,125% полиакриламида (точка), представленные в двойных логарифмических координатах: кривые сдвиговой вязкости (а); кривые модуля вязкости (б); кривые модуля упругости (в), пунктирные линии показывают степенные зависимости. Экспериментальные данные из работы [2]

1. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем**.** XV. Сдвиговые колебания // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15. № 2. С. 63-72.

2. Cavadas A.S., Pinho F.T., Campos J.B.L.M. Flow filed of non-Newtonian fluids in impinging jets confined by slopping plane walls // 14th Int. Symp. on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lisbon, Portugal, 07-10 July, 2008. P. 1-12.

Сканирующая вискозиметрия и структурно-механические свойства границы раздела двух несмешивающихся жидкостей.

Кожевников И.С., Богословский А.В.

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

Межфазное натяжение является фундаментальной термодинамической характеристикой границы раздела двух жидкостей и многими исследователями используется в качестве основной.

Однако, во многих случаях, для характеристики области контакта жидкостей сложного состава, значения межфазного натяжения недостаточно, необходимо учитывать реологию поверхности. В частности, это относится к нефтям с высоким содержанием смол и асфальтенов. Такие нефти склонны к формированию на границе с водой межфазных слоев различной прочности.

Причиной такого реологического поведения являются присутствующие в нефтях смолисто-асфальтовые вещества – природные высокомолекулярные поверхностно активные соединения нефти. Реология поверхности раздела нефть-вода, а также поверхностная активность высокомолекулярных компонентов нефти в настоящее время изучена недостаточно.

Изначально разработанный для изучения реологии объемов ньютоновских жидкостей, метод вибрационной вискозиметрии перспективен в области поверхностной реологии.

В разработанном в ИХН СО РАН вискозиметре «Виброскан» реализован сканирующий вариант вибрационного метода измерения вязкости. Вибрирующее пробное тело, представляющее собой горизонтально натянутую на стержнях зонда струну, в ходе измерения перемещается через макроскопическую границу раздела фаз. При этом происходит непрерывная регистрация выходного сигнала вибрационного датчика, величина которого пропорциональна тормозящей силе, действующей со стороны вмещающей фазы на пробное тело. Результат измерения – стратификационная зависимость выходного сигнала датчика вискозиметра, на которой переходу пробного тела через границу раздела двух жидкостей соответствуют два экстремальных фрагмента – α и β.

Были исследованы керосиновые растворы нефти Усинского месторождения (содержание смолисто-асфальтовых веществ – 41 % по массе) на границе с водой.

Показано, что с увеличением концентрации α- и β- фрагменты стратификационных зависимостей изменяются по-разному. Величина β-фрагмента уменьшается, что связанно с уменьшением величины межфазного натяжения. Величина α-фрагмента увеличивается, что свидетельствует об образовании прочного межфазного слоя, обладающего вязко-упругими свойствами.

Температурная зависимость реологических параметров пены из полидоканола

Temperature Dependence of the Rheological Parameters of the Polydocanol Foam

Коробко Е. В [1]., Виланская С. В. [1], Баешко А.А. [2], Шестак Н.Г. [2]

[1]Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова НАН Беларуси», 220072, г. Минск, ул. П.Бровки, 15;

E-mail: evkorobko@gmail.com, vilanskaya@rambler.ru

[2]Учреждение образования «Белорусский Государственный Медицинский Университет», Минск, Беларусь; E-mail: dr.shestak@gmail.com

Цель: Приготовление пены склерозанта может различаться и не стандартизировано, что влияет на сравнение результатов исследований, а также может влиять на эффективность склеротерапии. За последние годы было выполнено несколько исследований, посвященных специфическим характеристикам пены. Было установлено, что на стабильность пены влияют множество факторов. Цель данного исследования оценить влияние температурного фактора на реологические показатели пены из полидоканола.

Материал и методы: Пену приготавливали по методики Tessari (4:1), использовали 2 шприца объемом 5 мл, которые соединяли 3-ходовым коннектором. В качестве склерозанта применяли полидоканол (Этоксисклерол) 1 и 3 % концентрации. Пену получали, используя 1 мл препарата и 4 мл воздуха

Зависимости вязкости образцов пены от скорости сдвига в заданном интервале температур 10–25°C и заданном диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma}$=3.75–82.5 c^{-1} исследованы на вискозиметре Brookfield LVDV-III Ultra CP с термостатом Brookfield TC-102.

Результаты. Полученные зависимости вязкости от скорости сдвига описаны степенной реологической моделью: $\eta = \tau / \dot{\gamma} = K(\dot{\gamma})^{n-1}$, где τ − напряжение сдвига, Па; η − вязкость, Па·с; K − показатель консистенции, Па·c^n; n − индекс течения; $\dot{\gamma}$ − градиент скорости сдвига, c^{-1}.

Температурные зависимости параметров модели в исследуемом диапазоне температур с точностью (R^2=0.9–0.99) могут быть аппроксимированы линейной функцией:

из раствора полидоканола 1%: $K = -0.003t + 0.22$, Па·c^n; $n = -0.003t + 0.73$;

из раствора полидоканола 3%: $K = -0.007t + 0.32$, Па·c^n; $n = -0.003t + 0.72$.

В заданном диапазоне температур определены диапазоны значений параметров модели для пены:

из раствора полидоканола 1%: K=0.14–0.19 Па·c^n, n = 0.65–0.7;

из раствора полидоканола 3%: K =0.16–0.26 Па·с^n, n=0.63–0.68.

Установлено, что вязкость пены из раствора полидоканола разной концентрации (1%, 3%) в диапазоне температур 10–25°С и в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma}$=3.75–82.5 с$^{-1}$ изменяется в пределах 0.028–0.165 Па·с.

Выводы. Вязкость пены полидоканола возрастает при: 1) повышении концентрации полидоканола; 2) снижении температуры пены; 2) использовании в методике приготовления пены предварительно охлажденных шприцев, коннектора и раствора полидоканола.

Влияние размера ферромагнитных частиц на реологическое поведение композиционных материалов при воздействии внешнего магнитного поля

The influence of the size of ferromagnetic particles on the rheological behavior of composite materials when exposed to an external magnetic field

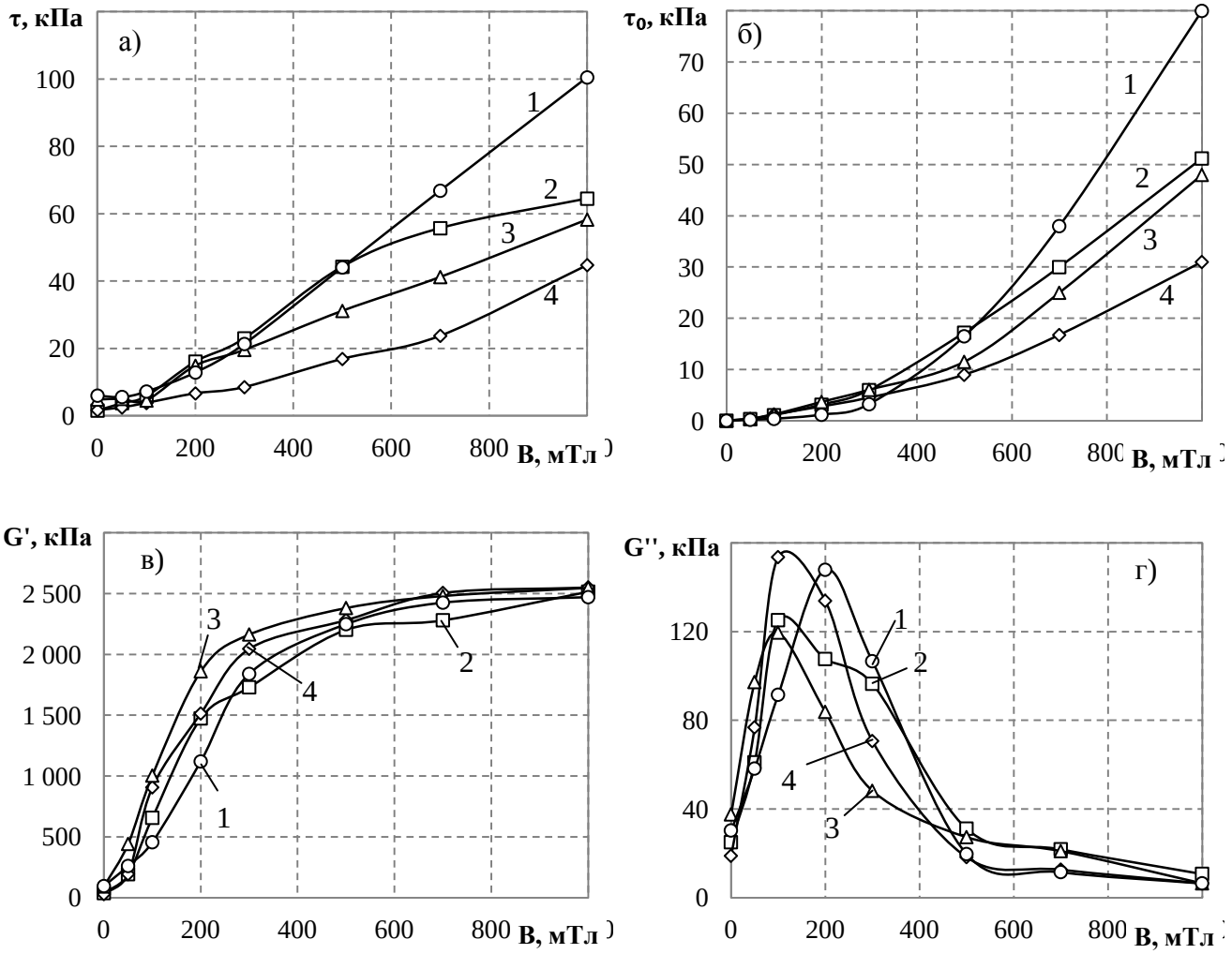
Коробко Е.В., Новикова З.А., Новик Е.С.

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

e-mail: novik.katya03@gmail.com

Применение нано- и ультрадисперсных наполнителей различного типа для создания нового поколения композиционных материалов дало мощный толчок исследованиям по их применению в качестве дисперсной фазы электро- и магниточувствительных материалов и разработке технологии диссипативных слоев управляемых «сэндвич» панелей для регулируемого демпфирования различных объектов.

Настоящая работа посвящена определению влияния размера ферромагнитных частиц на реологическое поведение композиционных материалов при воздействии внешнего магнитного поля. Для формирования магнитоуправляемых демпфирующих слоев разработаны эффективные магнитореологическе материалы (МРМ), которые представляют собой высоконаполненные пасты, содержащие комплексную дисперсную фазу. Наноразмерные частицы γ-окиси железа (5,0 об.%) введенные в дисперсионную среду (синтетическое масло) создают тиксотропную структурную сетку. В качестве дисперсной фазы, обладающей высокой магнитореологической чувствительностью, использованы частицы карбонильного железа различной дисперсности (35,0 об.%). С помощью реометра Physica MCR 301 фирмы Anton Paar с использованием измерительной ячейки типа пластина – пластина исследованы реологические свойства образцов МРМ при изменении индукции магнитного поля от 0 до 1000 мТл. Для определения кривых течения τ( ) использовался режим тангенциального горизонтального сдвига верхней пластины с постоянной скоростью сдвига в диапазоне 0,001-100 $с^{-1}$. В режиме линейного роста сдвигающей нагрузки получены кривые деформации и определены значения статического предела текучести τ_0 – напряжения сдвига, при превышении которого фиксируется пластичное течение. Также определены зависимости компонентов комплексного модуля сдвига (модуля накопления G’ и модуля потерь G”) от деформации ε в диапазоне 0,01% до 10 %, полученные в режиме периодического (синусоидального) деформирования образцов. Рисунок иллюстрирует влияние индукции магнитного поля на величины: напряжения сдвига τ при скорости сдвига γ=15 $с^{-1}$ (а), предела текучести τ_0 (б), модуля накопления G’ (в) и модуля потерь G” (г) образцов МРМ.



○ – МРМ-1 (размер частиц карбонильного железа d = 1,2 мкм), □ – МРМ-2 (d= 3,5 мкм), Δ –МРМ-3 (d = 13 мкм), ◊ – МРМ-4 (d = 23 мкм),

Рисунок – Зависимости напряжения сдвига τ (γ=15 c^{-1}) (а), предела текучести τ_0 (б), модуля накопления G’ (в) и модуля потерь G”(г) ε=0,02 % образцов МРМ, содержащие частицы карбонильного железа различного размера, от индукции магнитного поля *B*.

Значения напряжения сдвига при непрерывном течении, предела текучести и модуля накопления МРМ увеличиваются с ростом индукции магнитного поля. Образцы МРМ, содержащие частицы карбонильного железа меньшего размера, показывают большие величины напряжения сдвига при непрерывном течении и предела текучести в магнитном поле индукцией $B \geq 500$ мТл, чем МРМ с крупными частицами. Сложный механизм формирования структуры в МРМ не позволяет однозначно определить связь реологических характеристик при невысоких деформациях в магнитном поле индукцией $B < 500$ мТл с размером частиц карбонильного железа.

Реологическое моделирование стационарного течения дисперсных сред

The rheological modeling of stationery flow of dispersed media

Корячкин В.П., Гончаровский Д.А.

ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет», 302020, г. Орел, ул. Академическая, д. 1, телефон (4862) 474917, email: mapp-unpk@mail.ru

Предложены реологические модели в форме трехпараметрических уравнений состояния для описания стационарного течения дисперсных сред в диапазоне скоростей сдвига, включающем 1,5-2 порядка, при этом графики кривых течения имеют характерные точки перегиба.

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

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

Каждая из кривых течения дисперсных сред $\lg \theta = \lg \theta(\lg D)$ представляет собой нелинейный график, состоящий из двух участков с разным направлением выпуклости. Уравнения обеспечивают высокую точность обработки экспериментальных данных и позволяют сравнивать результаты реометрии, полученные разными авторами.

Предлагаемыми уравнениями описаны кривые течения: линейного полиэтилена [1]; ацетата целлюлозы [2]; смазки ГОИ – 54п и солидола жирового [3] и различных пищевых масс [4, 5].

Список использованных источников

1. Торнер Р.В. Теоретические основы переработки полимеров. – М.: Химия, 1977. – 462 с.

2. Бернхард Э. Переработка термопластичных материалов. – М.: Химия, 1965. – 747 с.

3. Фройштетер Г.Б., Трилиский К.К., Ищук Ю.Л., Ступак П.М. Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок. – М.: Химия, 1980. – 175 с.

4. Корячкин В.П. Особенности стационарного течения сплошных пластических сред в сквозных каналах с учетом пристенного скольжения// Современные наукоемкие технологии. – М: РАЕ, 2004, № 2, С 12 - 18.

5. Корячкин, В.П. Моделирование течения сплошных дисперсных сред [Текст] / В.П. Корячкин // Коллективная монография «Прогрессивные узлы и агрегаты технологических машин». – М.: Издательский дом "Спектр", 2012. – С. 207–231.

Механотропный механизм электроформования микроволокон

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

Институт Нефтехимического синтеза Российской академии наук, Москва, Россия

Электроформование волокон из растворов полимеров широко используется для получения наноразмерных волокнистых материалов. До настоящего времени было принято считать, что осаждение полимера из раствора в условиях электроформования происходит за счет испарения растворителя при течении и вытяжке струи раствора полимера под действием электростатической силы. Нами рассмотрен другой механизм волокнообразования, связанный с «механотропным» фазовым распадом струи раствора при вытягивании с высокой скоростью, характерной для процесса электроформования. Такой механизм более вероятен для формования из растворов в высококипящих растворителях (например амидного типа). В зависимости от фазового поведения раствора полимера при растяжении и летучести растворителя при формовании возможно сочетание двух механизмов. На примере электроформования из раствора сополимера ПАН в ДМСО и жесткоцепного сополимера полиамидбензимидазоламида в ДМАА показано образование волокон из низкоконцентрированных растворов с «отжимом» растворителя в виде капель на поверхность волокна без его испарения. Методом электроформования впервые получены ультратонкие нити из жесткоцепного сополимера полиамидбензимидазолтерефталамида.

Структурно-механические свойства формовочных масс для экструзионного формования высокотемпературных блочных носителей сотовой структуры на основе корунда

Structural and mechanical properties of forming mass for extrusion molding of corundum based high temperature honeycomb supports

Кругляков Василий Юрьевич, Исупова Любовь Александровна, Куликовская Нина Александровна, Сутормина Елена Фёдоровна, Марчук Андрей Анатольевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева,5, Новосибирск

krugl@catalysis.ru

Для использования в высокотемпературных реакциях, протекающих при малых временах контакта, например, таких как разложение закиси азота и окисление аммиака, предпочтительно использовать блочные катализаторы, одним из способов приготовления которых является нанесение активного компонента на высокотемпературный блочный носитель [1,2]. Одним из перспективных носителей, представляющих интерес для высокотемпературных процессов, является блочный носитель на основе корунда [3], в котором при относительно невысокой удельной поверхности может быть создана разветвленная система транспортных пор, обеспечивающая даже без формирования вторичного носителя (подслоя) прочное закрепление активного компонента в высокодисперсном состоянии. Это ставит задачу приготовления прочного блочного носителя с оптимизированной пористой структурой и выявления закономерностей ее формирования. Как правило, блоки сотовой структуры получают методом экструзионного формования, включающего стадии приготовление формовочной массы и экструзии на аппаратах различной конструкции. Условия приготовления формовочной массы для экструзии (исходное сырье, влажность, количество и природа вводимого пептизирующего агента, время смешения и др.) могут оказывать влияние как на свойства самой массы, так и на текстурные и механические свойства готового продукта. Структурно-механические характеристики формовочной массы определяют её способность к качественному формованию - получению сотовых структур без дефектов.

В литературных источниках практически отсутствую данные о реологических и структурно-механических свойствах пластичных масс на основе гидроксидов и оксидов алюминия, приготовленных для экструзионного формования. Поэтому целью данной работы является исследование влияния используемого сырья (фазового состава и размера частиц) на свойства блочного корундового носителя. Изучение структурно-механических характеристик масс на основе гидроксидов алюминия смешанного фазового состава, выявление взаимосвязи между структурно-механическими характеристиками паст и

свойствами готовых блочных носителей, позволит определить критерии получения носителей с требуемыми характеристиками уже на стадии экструзионного формования пасты с целью последующего использования для получения нанесенных катализаторов для высокотемпературных процессов.

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.

Установлено, что исследуемые массы с частицами одного размера относятся к 0-ому структурно-механическому типу с преимущественным развитием упругих деформаций. Использование исходного сырья с различным размером частиц приводит переходу паст в 1-ый структурно-механический тип с преобладанием медленных эластических деформаций (при использовании гидраргиллита в качестве исходного сырья) или в 4-ый структурно-механический тип с преобладанием пластических деформаций (при использовании термоактивированного гидроксида алюминия). Определены интервалы значений эластичности (λ=0.24÷0.55), пластичности (Пс = 0.13÷1.27·$10^{-6}$$c^{-1}$) и периода релаксации ($\Theta$= 287÷12138 с). Установлено, что значения пластической прочности (P_m) и оптимальной влажности (φ) масс зависят от условий приготовления носителей и изменяются в интервалах: φ= 24.50 ÷ 27.21 мас. % и P_m = 11.2 ÷28.7·10^4 Па.

Полученные носители характеризуются удельной поверхностью 7 – 10 $м^2$/г и общим объемом пор 0.32 - 0.42 $см^3$/г. Использование на стадии приготовления формовочной массы более крупных частиц корунда приводит к увеличению удельной поверхности и общего объема пор блочного носителя за счет увеличения доли более крупных (> 1 мкм) пор, однако при этом ухудшается качество формовки пасты и снижается прочность блоков. Показано, что использование для приготовления формовочной массы корунда со средним размером частиц около 45 мкм позволяет приготовить блочный носитель с механической прочностью не менее 4.5 МПа и высокой устойчивостью к термоциклам – не менее 12 .

1. Isupova L.A., Sutormina E.F., Kulikovskaya N.A., Plyasova L.M., Rudina N.A., Ovsyannikova I.A., Zolotarskii I.A., Sadykov V.A. Catalysis Today, 2005, v. 105, p. 429-435.

2. Нойман Йюрген, Катализатор и способ разложения монооксида диазота и способ и устройство для получения азотной кислоты, Патент РФ 2397810, от 27.08.2010.

3. Власов Е.А., Мальцева Н.В., Александрова Ю.В., Пантелеев И.Б., Орданьян С.С. Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 7-8. С. 62-66.

Моделирование трехмерного течения расплава полимера в сходящемся канале с прямоугольным сечением

Modeling three-dimensional flow of the polymer melt in a converging channel with a rectangular cross section

Кузнецов А.Е.[1], Макарова Н.А.[1], Пышнограй Г.В.[2], Кошелев К.Б.[3]

[1] ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 656049, г. Барнаул, пр. Ленина, д.46

[2]ФГБОУ ВО «Алтайский государственный педагогический университет», 656031, г. Барнаул, ул. Молодежная, д.55

[3]ФГБУН «Институт водных и экологических проблем СО РАН», 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, д.1

В работе рассмотрено влияние температуры полимерного расплава на размеры вихревой области, возникающей при течении на входе в щелевой канал. Математическое моделирование трехмерного течения расплава в сходящемся плоскопараллельном канале реализуется с использованием модифицированной реологической модели Виноградова-Покровского, обобщенной для учета немонотонного характера градиентной зависимости вязкости при растяжении и при наличии остаточной вязкости с ньютоновским законом поведения. На твердой стенке были использованы условия прилипания для скорости. Температурная зависимость начальной сдвиговой вязкости полимерного расплава имеет Аррениусовский вид. Начальное время релаксации оценивалось как путем сравнения с экспериментальными данными для градиентной зависимости стационарной вязкости при одноосном растяжении, так и на основе молекулярно-кинетического подхода. Дискретные аналоги системы уравнений динамики полимерной жидкости находились методом контрольного объема с разделением по физическим процессам. При реализации численного алгоритма учитывалась возможность применения технологии параллельных вычислений на базе графических процессоров. В работе проведено сравнение гидродинамических характеристик течений полимерных расплавов при различных температурах в сходящемся канале с прямоугольным сечением и показано, что внезапное сужение канала приводит к появлению вихревого течения, размеры которого проходят через максимум при увеличении температуры расплава, что обнаруживается в экспериментах. Это является ещё одним подтверждением возможности применения модифицированной реологической модели Виноградова-Покровского для описания течений полимерных расплавов в областях со сложной геометрией. Также полученные в работе результаты служат доказательством эффективности применения технологии параллельных вычислений CUDA при нестационарных расчетах трехмерных течений нелинейных вязкоупругих сред с

реологическим законом поведения в дифференциальной форме. Из приведенных расчетов видно, что сходящиеся течения некоторых полимерных расплавов могут демонстрировать существенную трехмерную картину, которая проявляется в наличии компонент скорости в нейтральном потоку направлении. Это следует принимать во внимание при организации экспериментов, так как есть методы, которые не в состоянии измерять все компоненты скорости. Также следует отметить, что профиль скорости в щелевой части канала устанавливается на значительном расстоянии от входа в канал. Это следует учитывать при проведении замеров в узкой части каналов.

Модификация неорганических наполнителей для электрореологических жидкостей

Modification of inorganic fillers for electrorheological fluids

Кузнецов Н.М.,[1] Белоусов С.И.,[1,2] Чвалун С.Н.[1]

[1]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» 123182, Москва, пл. Академика Курчатова 1, e-mail: kyz993@yandex.ru

[2]Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова, 105064, Москва, пер. Обуха, д.3-1/12, стр.6.

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) дисперсные системы, способные изменять свои свойства при наложении электрического поля. ЭРЖ представляют собой суспензии полупроводниковых микро- или наночастиц в среде с низкой диэлектрической проницаемостью. Для получения материалов с новыми характеристиками необходимо получение новых наполнителей. Одним из способов улучшения характеристик наполнителей является их поверхностная модификация.

Объектами исследования были выбраны ЭРЖ на основе полидиметилсилоксана с различными наполнителями - наноразмерный порошок диоксида кремния и натриевая форма монтмориллонитовой глины, а также их модифицированные формы. Модификацию наполнителей проводили методом соосаждения частиц наполнителя с солями кальция и титана в растворе этанол-вода, значение pH реакционной смеси регулировали разбавленным раствором аммиака. Так же использовали лимонную кислоту как хелатирующий агент. Были получены частицы с кристаллической структурой. Образцы исследовали методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, и рентгеновскими методами с использованием источника синхротронного излучения. ЭРЖ получали диспергированием наполнителей в полидиметилсилоксановое масло ПМС-100 с помощью магнитной мешалки в течении 24 часов и последующей ультразвуковой обработкой.

Реологические характеристики образцов исследовали методами ротационной вискозиметрии с электрореологической приставкой. Получены зависимости предела текучести суспензий от напряжения электрического поля и концентрации наполнителя. Исследуемые ЭРЖ обладают повышенной устойчивостью в электрическом поле – в диапазоне напряжений (1-12 кВ) не наблюдается проводимости системы. В работе обсуждаются результаты синтеза новых наполнителей и свойства суспензий на их основе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01121 А.

Влияние природы порогена на свойства монолитных капиллярных колонок

Influence of the porogen nature on the properties of monolithic capillary columns

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

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский проспект 29, ИНХС РАН e-mail: popova@ips.ac.ru

Изучение влияния параметров синтеза на структуру полимерных монолитов таких как температура, продолжительность термической полимеризации, соотношение мономер/ порообразователь показало, что варьирование традиционных параметров синтеза не приводит к изменению пористости монолитных колонок. Проведенные исследования показали, что изменение продолжительности синтеза монолита, а также изменение температуры синтеза, не является эффективным средством повышения разрешающей способности колонок. Из полимерной химии известно, что пористость макропористых полимеров определяется не столько природой мономеров сколько природой и количеством порогена. Выбор конкретных порогенов до сих практически осуществляется эмпирическим путем. На примере синтеза монолитных капиллярных колонок на основе дивинилбензола нами было показано, что содержание порогена в полимеризационной смеси определяет полную пористость монолита, а его состав – распределение пор по размерам [1]. В наших исследованиях мы использовали в составе порогена постоянное количество хорошего растворителя (толуол) и варьировали при этом длиной алкильной цепи (от гептанола-1 до додеканола – 1). Поскольку содержание толуола в исходном двухкомпонентном порогене составляло относительно небольшое количество (8%), мы приготовили также монолиты, используя только алканолы [2, 3]. Удаление толуола из порогена в полученных монолитах привело к резкому снижению, доли рабочего объема колонки, а также заметно увеличиваются радиус проходных пор и проницаемость колонки. Результаты исследований показали (см. таблицу), что увеличение длины алкильной цепи от C_7 до C_{10} оказывает заметное влияние на величину рабочего объема (ΔV) колонок и вызывает его постепенное снижение с одновременным увеличением проницаемости (B_0) сорбента для монолитов, синтезированных с двухкомпонентным порогеном (колонки 2, 4, 6). При этом доля проходных пор (ϑ) практически не меняется и не зависит от состава порогена для всех колонок состава. И, напротив, доля непроходных пор (1- ϑ) при использовании спиртовых порогенов практически постоянна (колонки 1, 3, 5, 7) и очень значительно меняется для колонок, синтезированных в присутствии двухкомпонентного порогена при замене деканола на нонанол (колонки 4 и 8). Как видно из результатов радиус проходных пор (R_o)

монолитов, синтезированных с порогеном алканол/толуол уменьшается от додеканола к октанолу более чем в 7 раз, а для монолитов, полученных при однокомпонентном порогене R_o возрастает с увеличением длины алкильной цепи. Радиус проходных пор на колонках, синтезированных с однокомпонентным порогеном значительно превышает значения R_o для колонок, полученных при двухкомпонентном порогене (от 3 до 15 раз). Надо отметить, что радиус непроходных пор R_n выше для монолитов, полученных при двухкомпонентном порогене, нежели R_n для монолитов, синтезированных при однокомпонентном порогене.

Таблица. Свойства монолитных колонок на основе дивинилбензола

Условия синтеза: длина колонки– 100 см; диаметр колонки 100 мкм; мономер ДВБ 35% масс.; время синтеза – 60 мин; температура синтеза- 75°С.

№	Хороший растворитель (толуол)	Плохой растворитель - алканол	Полная пористость ε_t	Проницаемость $B_o x10^{-10}$ см^2	Доля проходных пор ϑ	Доля непроходных пор 1- ϑ	Рабочий объем колонки $\Delta V_{раб}$	Радиус проходных пор R_o мкм	Радиус непроходных пор $R_п$ нм
1	-	C_7	0,84(2)	2,1(1)	0,89	0,11	0,24	0,52(6)	1,5(2)
2	Т	C_8	0,73(4)	0,31(1)	0,83	0,17	0,34	0,18(4)	3,0(1)
3	-	C_8	0,81(4)	11(2)	0,90	0,10	0,23	1,0(1)	1,2(4)
4	Т	C_9	0,79(5)	0,23(1)	0,82	0,18	0,49	0,22(2)	1,7(4)
5	-	C_9	0,75(5)	26(1)	0,89	0,11	0,16	0,7(2)	1,2(3)
6	Т	C_{10}	0,76(5)	0,35(1)	0,87	0,13	0,44	0,26(1)	1,4(2)
7	-	C_{10}	0,77(2)	0,69(4)	0,89	0,11	0,15	4,0(5)	1,6(8)
8	Т	C_{11}	0,72(4)	3,6(2)	0,89	0,11	0,33	0,76(8)	2,0(3)
9	Т	C_{12}	0,79(4)	1,9(1)	0,87	0,13	0,24	1,38(7)	1,5(4)

Из полученных результатов видно, что оптимальная структура монолитов достигается при использовании двухкомпонентного порогена - нонанол/толуол.

Литература

1. Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А. Журн. физ. Химии. 2006. Т. 80. № 1. С.132-136

2. Викторова Е.Н., Королев А.А., Ибрагимов Т.Р., Курганов А.А. Высокомолекулярные соединения, серия А. 2012. Т. 54. № 5. С. 1-9

3. Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Канатьева А.Ю., Курганов А.А. Журн. физ химии. 2015. Т. 89. № 2, С. 324-331

Влияние структуры алюмосиликатного нанонаполнителя, введенного в пленкообразующий материал, на характеристики формируемых покрытий

Effect of structure of aluminosilicate nanofiller, introduced into film-forming material, on characteristics of obtained coatings

Куренков В.В., Герасин В.А.

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

г. Москва, Ленинский проспект, 29). E-mail: viktorkur@yandex.ru

Перспективным путем создания новых полимерных материалов и покрытий, в том числе лакокрасочных покрытий, является получение полимер-алюмосиликатных нанокомпозитов – материалов, содержащих в качестве наноразмерных наполнителей хорошо диспергированные глинистые минералы группы смектитов, в частности монтмориллонит (ММТ). ММТ состоит из стопок (тактоидов) отдельных алюмосиликатных пластин толщиной около 1 нм при линейных размерах порядка десятков нанометров, при этом возможно диспергирование тактоидов на отдельные нанопластины. Поверхностные свойства ММТ можно эффективно изменять путем модификации поверхности ММТ, обычно четвертичными аммониевыми солями. Введение ММТ в полимеры позволяет получать композиционные материалы с повышенными прочностью, жесткостью, сниженными газо- и паропроницаемостью и т. д.

Введение органоглин в покрытия в ряде случаев позволяет обеспечить улучшение защитных свойств покрытий вследствие снижения проницаемости покрытий по воде, кислороду и другим коррозионным агентам, так как присутствие наноразмерных пластин глины с большим размерным фактором обусловливает значительное увеличение пути диффундирующих частиц в покрытии (особенно в случае ориентации пластин нанонаполнителя в плоскости пленки). В результате может быть обеспечено снижение скорости коррозии под покрытием, сохранение адгезии покрытия с подложкой, а также улучшение комплекса механических свойств покрытия.

Цель настоящей работы – выбор типов органоглин для формирования структуры непигментированных и пигментированных покрытий с оптимальным комплексом свойств из органорастворимых лакокрасочных материалов.

В исследованиях использовали природный ММТ и органомодифицированные ММТ производства Southern Clay (США), различающиеся структурой ПАВ и его содержанием (от 0 до 1,25 емкости катионного обмена (ЕКО) исходной глины). Модельное пленкообразующее – лак ПФ-060 ЛЮКС (раствор в летучих органических растворителях пентафталевого алкидного олигомера).

Для оценки совместимости органоглин с компонентами раствора пленкообразующего материала были измерены седиментационные объемы глин в суспензиях в чистых и смесевых растворителях и в растворах алкидного олигомера. Установлено, что наибольшей совместимостью с раствором алкидного олигомера характеризуется глина, содержащая более 1 ЕКО модификатора с двумя длинными алифатическими цепями. При этом глины можно разделить по степени набухания в алкидном олигомере на «набухающие» и «ненабухающие».

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что «ненабухающие» глины сохраняют структуру тактоидов в суспензии в растворе олигомера, после отверждения формируется микрокомпозит. «Набухающие» глины в суспензии разориентируются и становятся рентгеноаморфными, а после отверждения возможно формирование как микрокомпозита, так и интеркалированного нанокомпозита (в зависимости от структуры ПАВ и его совместимости с олигомером).

Рентгеноструктурным анализом пленок композитов до и после экспозиции в атмосфере 100%-ной влажности показано, что во избежание сорбции воды нанокомпозитной пленкой (и, следовательно, снижения атмосферостойкости покрытия) необходимо использовать глины, содержащие ПАВ в количестве не менее 1 ЕКО.

Для изучения эксплуатационных свойств пигментированных и непигментированных нанокомпозиционных покрытий были выбраны две органоглины: «ненабухающая», формирующая микрокомпозит, и «набухающая», формирующая интеркалированный нанокомпозит.

Показано, что введение органомодифицированных глин способствует улучшению эксплуатационных свойств как непигментированных, так и пигментированных покрытий: может быть обеспечено снижение паропроницаемости покрытий, увеличение твердости и значительное снижение водопоглощения пигментированных покрытий. При этом улучшение всех характеристик более значительно при введении органоглины, формирующей в покрытии интеркалированный нанокомпозит. Также при введении этой глины обеспечивается увеличение стойкости непигментированного покрытия в коррозивной среде (3 %-ный водный раствор NaCl). Оптимальное содержание органоглин в покрытиях составляет 1...3 % (мас.).

Моделирование динамических характеристик дисперсных систем при модифицировании поверхностей частиц добавками ПАВ

Simulation of dynamic characteristics of disperse systems with surfaces modified by surfactants

Кучин И.В., Урьев Н.Б.

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

Ленинский просп., 31 к.4, Москва, 119071, Россия

Эффект совместного действия добавок ПАВ различной молекулярной массы при их последовательном введении исследован методом компьютерного моделирования. Изучен механизм данного явления на уровне взаимодействия частиц, обладающих неоднородными физико-химическими свойствами поверхности, влияния адсорбционных слоев ПАВ на динамику контактных взаимодействий. Получены зависимости показателей динамического состояния моделируемых систем от характеристик поверхностно-активных веществ, их адсорбционной способности и механических свойств адсорбционных слоев. В подходе используются классические представления П.А. Ребиндера [1] о структурно-механическом барьере для повышения агрегативной устойчивости дисперсных систем, а также результаты, полученных в рамках физико-химической динамики [2,3], - научного направления, ориентированного на изучение свойств дисперсных систем в динамических условиях. Компьютерное моделирование осуществлялось в развитие разработанных ранее [4,5] математической и компьютерной моделях на основе методов стоксовской и броуновской динамик. Результаты моделирования позволяют оптимизировать регулирование структурно-реологических свойств дисперсий, в первую очередь достижение практически важного снижения эффективной вязкости при одновременном повышении однородности их структуры.

Литература

1. Ребиндер П.А. Избранные труды. Наука, Москва, 1979.
2. Урьев Н.Б. Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 39.
3. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992.
4. Uriev N.B., Kuchin I.V. Adv. Colloid Interface Sci. 2007. V. 134–135. P. 249.
5. Кучин И.В., Урьев Н.Б. Коллоид. журн., 2013, т. 75, № 5, с. 596.

Композиционные волокна на основе целлюлозы с кремнийорганическими добавками.

Макаров И.С., Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Бондаренко Г.Н., Скворцов И.Ю., Миронова М.В.
ИНХС РАН, г. Москва makarov@ips.ac.ru

Развитие современной техники постоянно требует создание новых или модификацию известных материалов на основе композитов, в которых роль армирующей фазы выполняют высокопрочные углеродные волокна (УВ). На сегодняшний день крупнотоннажный промышленный выпуск УВ освоен из полиакрилонитрильных (ПАН) и гидратцеллюлозных волокон-прекурсоров (ГЦ) [1].

Отличительным свойством УВ на основе ПАН волокон является их высокая удельная прочность и жесткость. Для УВ, получаемых из ГЦ волокон, характерны повышенные величины коэффициента термического расширения, что позволяет использовать их в комбинации с карбидокремниевыми волокнами для термоизоляции объектов с высоким тепловыделением при умеренных значениях прочности [2].

Основными ГЦ прекурсорами УВ являются вискозные волокна и Лиоцелл (волокна, полученные из растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде) [3-4]. Термическая обработка ГЦ волокон с целью получения УВ затруднительна без применения т.н. катализаторов пиролиза. Использование катализаторов позволяет подавить снизить тепловые эффекты основных реакций разложения целлюлозы и, в результате, увеличить выход углерода, сократить время процесса переработки и получить УВ с требуемыми механическими свойствами [5].

Использование кремнийорганических соединений в качестве катализаторов считается альтернативой фосфоро- и азотсодержащими соединениям, солям переходных металлов и т.д., широко используемым в настоящее время [6]. Существует множество методик использования катализаторов в процессах карбонизации и графитизации ГЦ волокон, однако анализируя эти методики, можно прийти к заключению, что большинство способов введения сводятся к предварительной пропитке волокон-прекурсоров в растворе катализатора.

Целью данного исследования стало изучение возможности получения УВ на основе целлюлозы и кремнийорганических добавок, вводимых в прядильный раствор в процессе получения ГЦ волокон. В результате, была разработана методика получения композиционных волокон на основе целлюлозы и тетраэтилортосиликата (ТЭОС) из растворов в ММО, которая позволяет достигнуть высокой степени диспергирования наночастиц добавки (рис. 1).

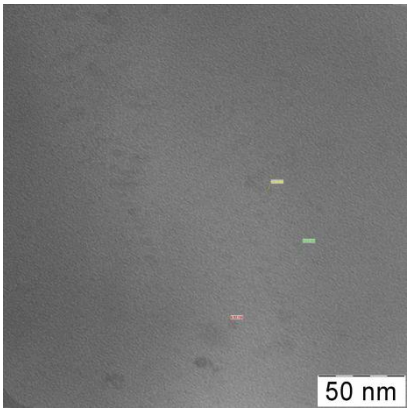


Рисунок 1. Микрофотография волокна, состоящего из 95% целлюлозы и 5% ТЭОС.

Средний размер частиц в волокне находится в пределах 20-40 нм. Незначительное число наблюдаемых в поле зрения агломератов имеют размеры, не превышающий 100 нм. Наработка образцов композиционных волокон осуществлялась из 18%-ных растворов целлюлозы в ММО, содержащих до 20% кремнийорганики методом сухо-мокрого формования.

Методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии исследованы структурные особенности композиционных прекурсоров, получаемых через стадию твердофазного растворения целлюлозы в ММО и показано, что введение в целлюлозные растворы кремнийорганических добавок подавляет кристаллизацию целлюлозы в готовом волокне-прекурсоре. Введение до 20% ТЭОС в растворы целлюлозы в ММО не оказывает влияния на реологическое поведение смесевых систем.

Исследование механических свойств композиционных волокон показало, что добавление в целлюлозу до 5% ТЭОС не влияет на их значения. Поведение этих волокон в процессе термообработки (первые стадии карбонизации) показало перспективность введения катализатора пиролиза в прядильный раствор.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 16-33-60218 мол_а_дк).

1. Каданцева А.И., Тверской В.А. Углеродные волокна. Учебное пособие. М. МИТХТ им. М.В.Ломоносова; 2008. С. 55.
2. Skolunov A.V., Kazakov M.E. Specific surface area of carbon materials based on hydrated cellulose and polyacrylonitrile fibres calculated by sorption and electrochemical methods. // Fibre Chemistry. 2000. V. 32. №5. P. 365-371.
3. Peng S., Shao H., Hu X. Lyocell fibers as the precursor of carbon fibers. // Journal of Applied Polymer Science; 2003. V.90. № 7. P. 1941–1947.
4. Голова Л.К. Новое целлюлозное волокно Лиоцелл. // Российский химический журнал; 2002. Т. XLVI. № 1. С. 49-57.
5. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров // Москва. Наука; 1970. С. 420.
6. Олри П., RF Patent 2256013; 2005.

Трехмерное моделирование течения расплава LLDPE в щелевых каналах
Three-dimensional modeling of a linear low-density polyethylene (LLDPE) into a slit die

Макарова Н.А.[1], Пышнограй Г.В.[2], Кошелев К.Б.[3]

[1] ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 656049, г. Барнаул, пр-кт. Ленина, д.46

[2]ФГБОУ ВО «Алтайский государственный педагогический университет», 656031, г. Барнаул, ул. Молодежная, д.55

[3]ФГБУН «Институт водных и экологических проблем СО РАН», 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, д.1

Важной задачей в изучении полимерных растворов и расплавов является изучение их реологического поведения путем трехмерного моделирования течения в щелевых и сходящихся каналах. Это обусловлено тем, что промышленность работает с полимерами в их вязкоупругом состоянии в областях со сложной геометрией [1].

Расчетная область представляет собой узкий прямоугольный канал. Полимер течет вдоль оси X, подается на вход в виде параболического профиля в плоскости XOY. Таким образом, исследуется движение жидкого полимера по щелевому каналу.

Математически течение полимера описывается модифицированной моделью Виноградова-Покровского [2].

Расчет проводился на графическом процессоре NVIDIA, модель Tesla C2075 (512 потоков). Программа расчета написана на языке C++, поддерживает архитектуру CUDA.

Были просчитаны 1,5 секунды движения полимера. Начальные установки следующие:

- шаг по времени равен 1e-7 с. (после достижения времени в 1с был увеличен вдвое);
- коэффициент сжимаемости равен 1e-4 (на времени 1,2-1,5 с увеличен до 5e-4);
- расход жидкости равен 0,000000185 л.

Следует сделать замечание по поводу коэффициента сжимаемости. Реальный коэффициент сжимаемости для данного полимера в жидком виде равен примерно 1e-9. Существенное увеличение значения данного коэффициента на начальном этапе (течение полимера в первые 1-2 секунды) вызвано необходимостью достичь сходимости расчета при сильной нелинейности самой математической модели. Изучаемая система уравнений крайне неустойчива, что приводит к трудностям со сходимостью численного решения.

На рисунке 1 представлены результаты расчета: зависимость скорости полимера от координаты y. График строился в плоскости XOY, выделенной в середине расчетной области по координате Z. Далее, X также брался из середины расчетной области.

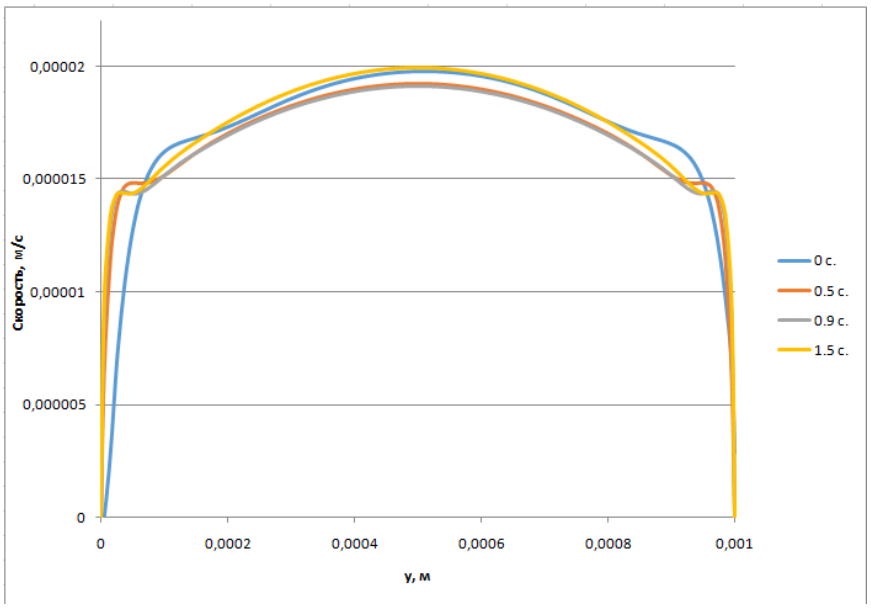


Рисунок 1 – Графики зависимости скорости о координаты y при значениях времени 0-1,5 с.

Как видно из графиков, профиль скоростей изменяется с течением времени. Так, выпуклость в центральной части постепенно снижается, в то время как прогибы по краям движутся к стенкам. Но затем скорость потока увеличивается, и на 1,5 с выпуклость снова увеличивается, при этом прогибы по краям профиля сохраняются. Таким образом, было проведено моделирование 1,5 секунд течения расплава полимера, представляющего собой вязкоупругую жидкость, по щелевому каналу.

Библиографический список

1. Кошелев К.Б., Пышнограй Г.В., Толстых М.Ю. Моделирование трехмерного течения полимерного расплава в сходящемся канале с прямоугольным сечением // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. – 2015. - №3. – С. 3-9.

2. Пышнограй Г.В., Покровский В.Н., Яновский Ю.Г., Образцов И.Ф., Карнет Ю.А. Определяющее уравнение нелинейных вязкоупругих (полимерных) сред в нулевом приближении по параметрам молекулярной теории и следствия для сдвига и растяжения // Докл. РАН. - 1994. - Т. 339. № 5. - С. 612–615.

О мониторинге динамики замеса пшеничного теста в тестомесильной машине периодического действия

On monitoring the dynamics kneading wheat dough in the kneading machine batch

Максимов А.С.[1]., Черных В.Я.[2]

1 - ФГБОУ «Московский государственный университет пищевых производств». 125080, Москва, Волоколамское ш,11

2 - ФГАНУ «Научно-исследовательский институт хлебопекарной промышленности» ФАНО, РАН.107553, Москва, ул. Большая Черкизовская, 26а

Целью мониторинга динамики замеса пшеничного теста является осуществление оперативной и объективной оценки хлебопекарных свойств пшеничной муки и выдача рекомендаций по формированию реологических свойств теста, обеспечивающих максимальную эффективность процесса производства хлебобулочных изделий и включающих в себя установление частоты вращения месильного органа и продолжительности смешения.

При исследовании реологического поведения пшеничного теста при замесе в лабораторных условиях используются зарубежные информационно-измерительные системы (ИИС) на базе приборов «FarinographAT», «Do-CorderC3», «Mixolab», а также отечественные системы, например, ИИС, созданная на базе прибора «Полиреотест ПРТ-1», разработанный на кафедре «Технология хлебопекарного, макаронного и кондитерского производств» МГУПП [1].

Основным показателем реологических свойств является момент на валу месильного органа, который в лабораторных условиях определяется посредством тензометрического датчика. В производственных условиях такой метод неприемлем.

При разработке новой ИИС в основу был положен метод непрерывного контроля температуры теста и мощности, потребляемой приводом месильного органа. В качестве производственного объекта была выбрана тестомесильная машина периодического действия «Прима-300», позволяющая вести двухскоростной процесс замеса. Чтобы превратить производственный объект в ИИС, потребовалось оснастить тестомесильную машину измерительными преобразователями.

Для измерения температуры были выбраны термометры сопротивления ТС-1388 (НПП «Элемер»). Термопреобразователь был встроен в отсекатель тестомесильной машины «Прима-300» для более точного измерения температуры. Измерение мощности осуществляется посредством датчика мощности ДИМ-200 (ОАО»НИИЭМ»), который предназначены для преобразования активной мощности, потребляемой нагрузкой в цепях

переменного тока частоты 50 Гц и постоянного тока, в пропорциональный сигнал токового интерфейса 0-20 или 4-20 мА.

Сопряжение измерительных преобразователей с компьютером АРМ оператора обеспечено применением модулей УСО ЭЛЕМЕР-EL-4000, которые являются универсальными инструментами при создании распределенных систем управления и сбора данных и могут быть подключены к единой сети на основе интерфейса RS-485.

Для преобразования унифицированного выходного сигнала мощности в цифровой код и передачи информации персональному компьютеру был выбрал модуль УСО ЭЛЕМЕР-EL-4019. Сигналы с термопреобразователей сопротивления преобразовывались в цифровой код с помощью модуля УСО ЭЛЕМЕР-EL-4015. Для организации сбора, обработки и передачи цифровой информации предусмотрен модуль преобразователя интерфейса ЭЛЕМЕР-EL-4020RS.

В результате анализа созданной информационной модели замеса пшеничного теста, определены задачи, которые необходимо решить на данной технологической операции (расчет температуры воды; определение времени замеса пшеничного теста на первой скорости; определение общей продолжительности замеса), а также разработан алгоритм замеса пшеничного теста.

Для визуализации процесса измерения и выполнения необходимых вычислений разработано программное обеспечение для ПК, имеющее интуитивно понятный интерфейс в виде нескольких экранных форм, содержащих стандартные управляющие элементы. Программа работает с популярными базами данных, что обеспечивает универсальность и упрощает интеграцию в промышленную сеть.

Таким образом, ИИС построена по модульному принципу и предусматривает постоянную связь между датчиками и ПК в реальном времени путем опроса по интерфейсу RS-485. Передача данных на персональный компьютер осуществляется по интерфейсу RS-232 или USB.

Список литературы

Максимов А.С. Система мониторинга динамики реологического поведения пшеничного теста в лабораторной тестомесильной машине. IV научно-практическая конференция с международным участием «Управление реологическими свойствами пищевых продуктов». Программа и сборник материалов. – 2015 №4. – с.18-23.

Информационно-измерительная система для проведения комплексных исследований реологических свойств пищевых продуктов

Information-measuring system for conducting complex studies of the rheological properties of food products

Максимов А.С.[1]., Черных В.Я.[2]., Козловская А.Э.[1]., Стипанюк К.В.[1]

1 - ФГБОУ «Московский государственный университет пищевых производств». 125080, Москва, Волоколамское ш,11

2 - ФГБАНУ«Научно-исследовательский институт хлебопекарной промышленности» ФАНО, РАН. 107553, Москва, ул. Большая Черкизовская, 26а

Под комплексными исследованиями реологических свойств пищевых продуктов следует понимать систему последовательных или параллельных измерений выбранных исследователем реологических параметров полуфабриката или готового продукта применительно к отдельной технологической операции, группе операций или технологическому процессу в целом. Например, при исследовании замеса макаронного теста необходимо получить данные о реологическом поведении продукта непосредственно в процессе замеса, а также оценить реологические характеристики готового теста по окончании замеса. Для этой цели применяют различные измерительные комплексы, различающиеся как принципом действия и конструкцией, методами и средствами измерений, так имеющие собственное программное обеспечение.

Современные требования к информационно-измерительным системам предусматривают высокую степень автоматизации управления экспериментом, получения, обработки, интерпретации и хранения данных. Удовлетворение указанных требований обеспечивает высокий уровень культуры труда исследователей.

В Центре реологии пищевых сред ФГАНУ НИИХП разработана информационно-измерительная система для проведения комплексных исследований реологических свойств пищевых продуктов. Система имеет достаточно простую структуру, состоящую из двух подсистем, объединенных сервером на базе Windows Server 2008 R2 Enterprise. Сервер обеспечивает единовременный доступ к двум подсистемам; хранение протоколов исследования и методик выполнения измерений; передачу управляющих файлов с настройками режимов работы для отдельной подсистем; удалённое управление учётными записями и политикой безопасности на любом компьютере, включённом в доменную сеть.

Каждая из подсистем представляет собой самостоятельный информационно-измерительный комплекс.

Первая подсистема предназначена для изучения реологических свойств макаронного теста при замесе и прессовании. Основой подсистемы является лабораторный макаронный

агрегат ЛМА-1[1] с тремя датчиками температуры и ультратермостатом для поддержания постоянной температуры, который присоединен к универсальному приводу DO-Corder E330. Для создания необходимого уровня давления предназначена насосная станция с датчиком давления. Информационный канал оснащен системой модулей производства НПО «Элемер», в состав которых входят модули преобразования сигналов датчиков и модуль преобразования интерфейса, обеспечивающего передачу сигналов на персональный компьютер.

Вторая подсистема создана на базе Структурометра СТ-2 [2] и позволяет исследовать динамику и кинетику реологического поведения пищевых продуктов при различных скоростях их деформирования и получать значения общей, упругой и пластической деформации, работы пластической деформации, модуля упругости, предельного напряжение сдвига, вязкости, времени релаксации механических напряжений и др. Информационный канал представляет собой последовательную цепочку, содержащую тензорезисторный датчик, модуль сопряжения Lcard E14-440 и персональный компьютер.

Для реализации работы информационно-измерительной системы разработано программное обеспечение. Особенностью алгоритма ПО является работа с DDE-сервером, который считывает данные с модулей преобразования сигнала с определенной частотой и точностью. В соответствии с разработанным алгоритмом производится подключение к серверу, калибровка данных в холостом режиме, устанавливается время замеса, после чего выполняется считывание данных с сервера и одновременное графическое представление динамики крутящего момента. По окончании измерений автоматически формируется протокол, содержащий данные, округленные с заданной точностью, график динамики крутящего момента, а также рассчитанные параметры, определенные пользователем.

Протоколы измерений созданы в формате MS EXCEL, что позволяет при необходимости продолжить обработку данных средствами надстройки «Пакет анализа», например, построить многофакторную регрессионную модель исследуемого процесса и выполнить ее полный статистический анализ.

Список литературы

1. Черных В.Я., Митин В.Ю., Сарбашев К.А. Формирование требований к современному лабораторному макаронному агрегату. Хлебопечение России. – 2015. - № 5. – с.26-28

2. Черных В.Я. Информационно-измерительная система на базе прибора Структурометр СТ-2 для контроля реологических характеристик пищевых сред. IV научно-практическая конференция с международным участием «Управление реологическими свойствами пищевых продуктов». Программа и сборник материалов. – 2015 №4. – с.24-29

Ставнительная реометрия макаронного теста

Comparative rheometry for pasta dough

Мачихин С.А., Стрелюхина А.Н.

Московский государственный университет пищевых производств

Москва, Волоколамское шоссе, д.11

В качестве одного из направлений совершенствования технологических систем может быть организация эффективного контроля и регулирования технологического процесса. Как показывают исследования в различных отраслях пищевой промышленности, для проведения такого контроля могут найти применение реологические характеристики перерабатываемых масс. Есть данные, подтверждающие связь реологических свойств перерабатываемых пищевых масс с отдельными качественными характеристиками полученного продукта. Основная трудность заключается в оснащении производств экспресс - мини датчиками, встраиваемыми в технологические потоки. Кроме того реологические свойства очень лабильны и зависят не только от вида сырья и технологических параметров, но и непрерывно изменяются в процессе механической обработки продукта.

При использовании реологических методов и реологических характеристик пищевых масс для решения задач, связанных с разработкой и совершенствованием процессов и оборудования, контролем и регулированием свойств полуфабрикатов в ходе технологического процесса, очень важно быть уверенными в корректности используемых реологических характеристик. Следует обращать особое внимание на метод, с помощью которого получены данные характеристики.

Для решения задач контроля и управления необходимо:

- оценить степень влияния технологических и режимных параметров на реологические свойства продукта и выбрать параметр, с помощью которого целесообразно регулировать эти свойства;

- исследовать зависимость качества готового продукта от реологических свойств полуфабриката на разных стадиях технологического процесса;

- определить диапазон допустимых значений реологических характеристик полуфабриката, в котором обеспечивается производство готовой продукции высокого качества.

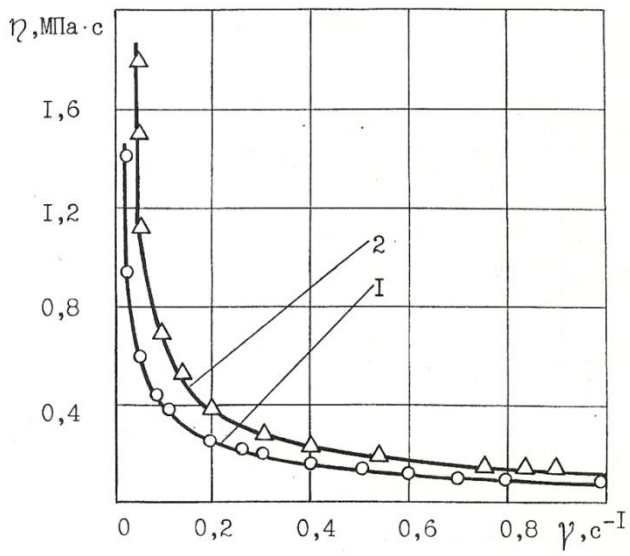
Для исследования реологических характеристик пищевых масс имеется большое количество приборов, основанных на различных принципах, и в которых осуществляются принципиально различные типы течения. Представляет интерес сравнение экспериментальных данных, полученных с использованием различных приборов.

Нами проведены сравнительные исследования реологических свойств макаронного теста с применением капиллярного и ротационного вискозиметров, которые в последующем позволили более обоснованно выбрать метод для непрерывного контроля и измерения реологических свойств макаронного теста в процессе тестоприготовления и обработки в макаронном прессе.

Установлено, что реологическое поведение макаронного теста описывается степенной зависимостью вида , где –

- скорость сдвига; *n*- индекс течения.

Данные, полученные для одного и того же теста методами капиллярной и ротационной вискозиметрии не совпадают. Расхождение хорошо видно на представленном рисунке.



Зависимость вязкости макаронного теста от скорости сдвига при влажности 30% и температуре 45 °С : 1- капиллярная вискозиметрия; 2- ротационная вискозиметрия (Р= 7,5 МПа).

Наибольшее различие наблюдается в значениях индекса течения, который при ротационной вискозиметрии в 2-2,5 раза меньше, чем при капиллярной. Пример полученных результатов приведен в таблице.

Влажность теста, %	*Температура теста, °С*	*Давление, МПа*	*Ротационная вискозиметрия*			*Капиллярная вискозиметрия*		
			Коэффициент консистенции	*Индекс течения*	*Эффективная вязкость (Па с) при скорости сдвига 5 с⁻¹*	*Коэффициент консистенции*	*Индекс течения*	*Эффективная вязкость (Па с) при скорости сдвига 5 с⁻¹*
30	*40*	*6.0* *7,5* *10*	*117900* *139800* *182000*	*0,19* *0,17* *0,08*	*32020* *36760* *41400*	*107600*	*0,40*	*40970*

Несовпадение полученных данных можно объяснить различными условиями и характером течения теста в ротационном и капиллярном вискозиметрах. Кроме того

реологические свойства зависят от степени разрушения структуры теста и ориентации макромолекул в потоке, что в этих вискозиметрах тоже различно. Поэтому при проведении реологический исследований необходимо более критически подходить к выбору метода исследования, добиваясь максимального приближения условий течения и деформации масс в вискозиметрических системах к реальному процессу.

При формовании макаронных изделий в реальных условиях макаронное тесто проходит через каналы формующей матрицы, по длине которых давление изменяется от значения давления прессования до нуля, что соответствует характеру течения теста в капиллярном вискозиметре. Ротационная же вискозиметрия может проводиться при определенном давлении и не ясно, как в последующем использовать эти данные для контроля технологического процесса и расчета процессов течения с перепадом и пульсациями давления.

Влияние технологических добавок на скорость фотоокислительного старения ПЭВД и композитов ПЭВД/глина.

The effect of additives on LDPE and LDPE/clay composites UV aging rate.

Менделеев Д.И., Старожицкая А.В., Герасин В.А.

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991, Москва, Ленинский пр., 29.

При переработке полиэтилена высокого давления (ПЭВД) широко распространено использование в качестве технологических добавок полярных соединений, таких как сополимер этиленвинилацететата (ЭВА), малеинизированные полилефины, четвертичные аминные ПАВ и др., введение которых в полимер приводит к его пластификации и снижению вязкости расплава [1]. При получении композитов ПЭВД/глина введение подобных добавок необходимо для обеспечения термодинамической совместимости с полимером [2].

Наличие в их составе карбонильной группы, ароматических систем или сопряжённых ненасыщенных связей обуславливает поглощение полученным составом в УФ-диапазоне, практически отсутствующее для исходного ПЭВД [3], что приводит к ускорению естественного старения таких пластиков, снижению их механических свойств и срока службы [4]. В композитах ПЭВД/органоглина подобное действие также оказывают присутствующие в органоглине четвертичные аммониевые модификаторы [5].

Нами получены результаты по старению 100 мкм плёнок ПЭВД марки 15803-020, содержащего следующие технологические добавки (их количество соответствует окну перерабатываемости состава 140–160°C): 5 мас.% ЭВА «Сэвилен–122», 5% мас. малеинизированного политилена (ПЭ-МА) «Метален F-1018», 2,5 мас.% четвертичного бензиламмониевого ПАВ «Arquad HTB-75», а также нанокомпозита, содержащего 5 мас.% ЭВА «Сэвилен–122» и 5 мас.% немодифицированного натриевого монтморриллонита (Na-ММТ) при облучении УФ-источником «Vilber Lourmat VL-208.BL» до 420 ч. Продолжительность экспонирования, приводящая к потере механических свойств плёнок при облучении в данных условиях рассчитана по измеренному методом Фурье-ИК-спектроскопии карбонильному индексу облученных плёнок по методике из [6].

При анализе ИК-спектров пропускания облученных плёнок обнаружено, что состав нелетучих продуктов и функциональных групп, образующихся в цепи ПЭВД при УФ-облучении (кетоны, карбоновые кислоты, концевые винильные группы), не зависит от введённой технической добавки. Скорость образования карбонильных групп при окислении полимерной цепи хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Таблица 1: Состав и скорость фотоокислительного старения плёнок ПЭВД и нанокомпозита, содержащих технологические добавки.

Состав образца	Концентрация УФ-сенсибилизирующих групп (карбонилы, ароматические кольца, ионы Na), $\times 10^2$, моль/кг	Продолжительность экспонирования, приводящая к полной потере пленкой механических свойств, ч
ПЭВД	0	550
ПЭВД + ЭВА	16,0	410
ПЭВД + ЭВА + Na-ММТ	16,0 (+2,3)	275
ПЭВД + ПЭ–МА	1,1	405
ПЭВД + ПАВ	7,0	240

Результаты УФ-старения плёнок ПЭВД представлены в таблице 1. Показано существенное (в 1,5 раза) увеличение скорости разложения ПЭВД, содержащего ЭВА, для нанокомпозита с 5% Na-ММТ, по сравнению с ПЭВД+ЭВА. Карбонилсодержащие технологические добавки также обладают существенно различающейся эффективностью фотосенсибилизации; при различии концентрации карбонильных групп в ЭВА и ПЭ–МА на порядок, обе добавки повышают скорость разложения исходного ПЭВД одинаково (на 30%). Непосредственное ведение ароматического ПАВ в отсутствие глины также существенно (в 2,3 раза) ускоряет разложение полимерной плёнки, что согласуется с предполагаемым в [5] механизмом влияния глины на стабильность композита при фотоокислительном старении.

[1] Plastics Additives: An A-Z reference / под ред. G. Pritchard. London: Chapman & Hall, 1998. 633 с.

[2] Gerasin V.A., Antipov E.M., и др. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: from structural materials to high-tech applications // Russian Chemical Reviews. 2013. Т. 82. № 4. Ст. 303–332

[3] Качан А.А., Замотаев П.В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов Киев: Наукова Думка, 1990. 280 с.

[4] Annamalai P.K., Martin D.J. Can clay nanoparticles accelerate environmental biodegradation of polyolefins? // Materials Science and Technology. 2014. Т. 30. № 5. Ст. 593–602

[5] Dintcheva N.T. и др. Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites // Polymer Degradation and Stability. 2009. Т. 94. № 9. Ст. 1571–1588

[6] Fontanella S. и др. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives // Polymer Degradation and Stability. 2010. Т. 95. № 6. Ст. 1011–1021

Совместимость различных пленкообразующих систем с биоцидными добавками на основе гуанидинсодержащих полиэлектролитов.

Compatibility of various film-forming systems with biocide additives based on guanidine-containing polyelectrolytes.

Меняшев М.Р., Сивов Н. А., Клещева Н.А., Герасин В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 119991,

Москва, Ленинский пр., 29.

На данный момент известно великое множество биоцидных веществ, однако для применения в качестве биоцидных добавок к покрытиям пригодны лишь очень немногие из них. Одними из важнейших требований к подобным добавкам являются низкая токсичность по отношению к теплокровным, а также совместимость с пленкобразующим. Одним из классов биоцидных веществ с высокой избирательнстью являются поликатиониты.

В данной работе рассматривалась возможность совмещения гуанидинсодержащих полимеров (сополимер МГГХ с ДАДМАХ, полиДАДМАХ, ПГМГ ГХ), и композитов на их основе с акрилат-стирольным латексом, сополимером винилацетата с этиленом, полиэтиленом низкой плотности. В качестве критериев совместимости использовались изменение механических свойств свободных пленок полимеров с введением наполнителей, а также изменение биоцидных свойств свободных пленок полимеров с введением наполнителей.

Сделаны выводы о необходимости использования гуанидинсодержащих полимеров в виде композита с NaMMT, об ориентировочных концентрациях наполнителя, необходимых для придания поверхности композита бактериостатических и биоцидных свойств.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки, соглашение № 14.607.21.0135

Dynamic surface properties of mixed fibrinogen-polyelectrolyte solutions. Динамические поверхностные свойства растворов комплексов фибриногена и полиэлектролитов.

Миляева О.Ю. [*], *Носков Б.А.*

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, СПб, Университетский пр., д.26, [*]*strekoza88-88@mail.ru*

В последнее время большой интерес вызывает исследование свойств растворов комплексов белков и полиэлектролитов. Взаимодействие между белками и полиэлектролитами может приводить к образованию растворимых комплексов, агрегатов и коацерватов. Интерес к этим системам связан с их применением в качестве биокатализаторов, биосенсоров, для разделения и очистки белков, направленной доставки лекарств. Несмотря на важность поверхностных свойств таких систем с точки зрения практических приложений, информация о поверхностных свойствах в литературе практически отсутствует.

Динамическая поверхностная упругость растворов фибриногена и его смесей с полистиролсульфонатом натрия (ПСС) или хлоридом полидиалилдиметламмония (ПДАДМАХ) измерялась методом осциллирующего барьера как функция возраста поверхности, концентрации полиэлектролита и pH раствора. Динамическая поверхностная упругость растворов чистого фибриногена монотонно увеличивалась с ростом времени жизни поверхности, достигая значений около 50 мН/м при приближении к равновесию. Эти значения заметно ниже результатов для глобулярных белков. Зависимости динамической поверхностной упругости от поверхностного давления смещаются в область более высоких поверхностных давлений с увеличением концентрации белка за счет реорганизации молекул белка в поверхностном слое. Добавление полиэлектролитов приводит к значительным изменениям скорости адсорбции. При величинах pH, соответствующих одноименному заряду белка и полиэлектролита, ПСС и ПДАДМАХ по-разному влияют на динамические поверхностные свойства растворов фибриногена. ПДАДМАХ не влияет на динамические поверхностные свойства белка при pH ниже изоэлектрической точки фибриногена. Добавление ПСС приводит к уменьшению скорости изменения поверхностных свойств. Сильное замедление процесса адсорбции связано с увеличением заряда адсорбирующейся частицы в результате взаимодействия гибкого относительно гидрофобного ПСС и положительно заряженных участков на поверхности макромолекулы. Увеличение заряда комплекса белок-полиэлектролит приводит к увеличению электростатического барьера. При pH, соответствующем разноименному заряду компонентов, сильное взаимодействие между компонентами приводит к образованию комплексов без заметной поверхностной активности

для растворов фибриноген/ПСС, что подтверждается результатами эллипсометрии и динамического рассеяния света.

В случае растворов ПДАДМАХ/фибриноген скорость изменения динамических поверхностных свойств увеличивалась, так как заряд образующегося комплекса меньше заряда молекулы фибриногена. Все зависимости динамических поверхностных свойств безотносительно величины pH, химической природы и концентрации полиэлектролита, оставались монотонными. Фибриноген оказывается устойчив к денатурирующему действию полиэлектролитов. Зависимости динамической поверхностной упругости от поверхностного давления для смешанных растворов совпадают с соответствующими зависимостями для чистого белка. Таким образом, полиэлектролиты влияют только на кинетику адсорбции и не меняют структуру адсорбционной пленки. Поверхностные свойства вблизи равновесия определяются взаимодействием между адсорбировавшимися молекулами белка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований The work was financially supported by the Russian Foundation of Basic Research (РФФИ №. 14-03-00670_а) и Санкт-Петербургского государственного университета (12.38.241.2014).

Реологическая модель вязко - инертно деформируемой среды

Rheological model of viscous - inert deformable medium

Мирзоев А.А.[1] Хусанов И.Н.[2]

[1] Ташкентский архитектурно – строительный институт, Узбекистан, Ташкент.

[2]Научно исследовательский центр по проблемам отраслевого машиноведения при Ташкентском государственном техническом университете, Узбекистан, Ташкент.

Г.А. Лоренц впервые указал, что в турбулентных движениях трение - турбулентная вязкость, в отличие от обычной вязкости, обусловливается переносом сквозь слои движущейся жидкости количества движения не микроскопических частиц, а перемешивающихся конечных объемов среды.

На современном этапе развития механики течений одно- и двухфазных сред, установлению закономерностей процессов переноса физических субстанций, построению математических моделей движения и взаимодействия как между фазами, так и с ограничивающими поток поверхности, а также разработке методов их решения большой вклад внесли работы ученых: Н.А. Слезкин [1], В. Прагера, К. Трусделля, Х.А. Рахматулина, Д.Ф. Файзуллаева, Р.И. Нигматулина, К.Ш. Латипова и др.

Шлихтингом, Лойцянским [2] и другими утверждается, что при внутренних молярных процессах переноса основной характерной величиной должна являться динамическая скорость потока.

Проблема молярного переноса в турбулентном движении жидкостей и газов; проблема миграции частиц дисперсной фазы в движущейся дисперсионной среде при малых скоростях потока; и образование, разрушение структуры (ядра) потока при движении вязкопластических сред - эти три современные проблемы гидроаэродинамики смыкаются в одну проблему, проблему установления более адекватно описывающей закономерности внутреннего молярного процесса переноса в потоках или реологии.

В данный период развития науки проблема внутренних процессов переноса в течениях жидкостей, газов и плазмы превратилась в центральную проблему современной механики, физики и химии. Развитие большого числа фундаментальных и прикладных разделов науки связано с продвижением в понимании и теоретическом описании внутренних процессов молярного переноса различного рода субстанций в одно- и многофазных средах.

Поэтому назрело необходимость изыскания нового подхода к моделированию внутреннего процесса молярного переноса в текучих средах с целью разработки математической модели данной проблемы, учитывающей механизм переносов, более адекватно описывающей процесс и дающей возможность расширения знаний в этой области.

Поскольку, во многих практически важных ситуациях эволюция внутренних

молекулярных и молярных процессов не поддается непосредственному детальному математическому моделированию, важно развить такую теорию внутренних процессов, которая позволила бы феноменологически связать характеристики внешнего действия и реакцию системы на него с происходящими в системе внутренними процессами.

В связи с этим в данной работе однозначна, определена ускорений деформация тела, относительно систем координат, дающей возможность установления закона деформационной инерции деформируемого тела.

Тело сохраняет свое деформированное состояние или равномерное его изменение до тех пор, пока не вынуждено изменить его под влиянием внешних или внутренних напряжений.

По аналогии с обобщением деформации в теории упругих деформируемых тел и скорости деформации в теории вязкой жидкости введена в рассмотрение компоненты тензора ускоренных деформаций, соответствующей изменению ускорения.

Поскольку при деформировании различных сред наиболее ярко проявляется различие в свойствах и особенностях их поведения, ниже говоря о реологических уравнениях, мы будем говорить о связи между скоростями, ускоренными деформациями и напряжениями.

В работе [3] ведены компоненты тензора ускоренной деформации, соответствующие пространственному изменению компонент ускорений, в виде $\ddot{\gamma}_{ij} = \frac{\partial W_i}{\partial x_j}$ и установлен закон по которому произведение массы в единице длины m_ℓ на тензор ускоренной деформации $\ddot{\gamma}_{ij}$ прямо пропорционален тензору напряжения τ_{ij} т.е.

$$\tau_{ij} = m_\ell \ddot{\gamma}_{ij}.$$

Таким образом, в тензорном виде получена, реологическая уравнения вязко – инертно деформируемой среды.

Литература

1. Слезкин Н.А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости М.1955,520 с.

2. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Дрофа, 2003, 840 с.

3. Хусанов И.Н., Мирзоев А.А., Ходжаев Я.Д. Молярный перенос в двухфазной среде. «Многофазные системы: теория и приложения» 2–5 июля 2012 г., – Уфа, УНЦ РАН., Труды института механики С. 171-173.

Реология водно-нефтяных эмульсий с твёрдыми частицами

The rheology of oil-water emulsions with solid particles

Миронова М.В., Ильин С.О.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский проспект, 29

Потребление нефти и нефтепродуктов значительно выросло в последние десятилетия. Основные объёмы добычи нефти приходятся на так называемые лёгкие нефти. Однако в связи с постепенной выработкой известных нефтяных месторождений, всё больший интерес представляют тяжёлые нефти. Для тяжёлой нефти характерны более высокие значения вязкости по сравнению с вязкостью лёгкой нефти, что в значительной степени затрудняет её транспортировку по трубопроводам. В связи с этим актуальной является задача снижения вязкости тяжёлых нефтей.

Добываемая из пласта нефть содержит взвешенные частицы механических примесей, таких как глина и кремнезем. При эмульгировании нефти эти частицы могут выступать как стабилизаторы, адсорбирующиеся на межфазной границе, так и как вредные примеси, повышающие вязкость эмульсий. Цель данной работы – выяснение роли частиц глины и окиси кремния при формировании водно-нефтяных эмульсий; установление влияния частиц на стабильность, морфологию и реологические свойства эмульсий, а также определение целесообразности очистки нефтей от таких примесей для осуществления транспортировки.

В работе рассмотрен способ снижения вязкости нефти путём создания эмульсий на её основе с использованием традиционных ПАВ (Triton X100, додецилсульфат натрия, Tween 85, триметилдодециламмоний бромид) и содержащих твёрдые частицы (натриевый монтмориллонит, пирогенный диоксид кремния). В качестве объекта исследования выбран образец тяжёлой нефти ярегского месторождения. Изучены реологические свойства серии обратных и прямых нефтяных эмульсий с объёмной долей нефти 50-65 об.%.

Исследуемые нефтяные эмульсии проявляют вязкопластичное течение. Для всех систем характерно наличие предела текучести. При сдвиговых напряжениях, превышающих значение предела текучести, наблюдается течение маловязкой системы (типичные кривые течения представлены на **рисунке**).

В зависимости от типа используемого ПАВ могут формироваться как прямые, так и обратные эмульсии. Наиболее низковязкие концентрированные эмульсии образуются при использовании Triton-X100. Следует отметить, что выше предела текучести, вязкость эмульсий, стабилизированных Triton-X100, становится практически на порядок ниже вязкости сырой нефти. При этом твердые частицы способствуют формированию эмульсий типа нефть-в-воде, но повышают эффективную вязкость и предел текучести эмульсий.

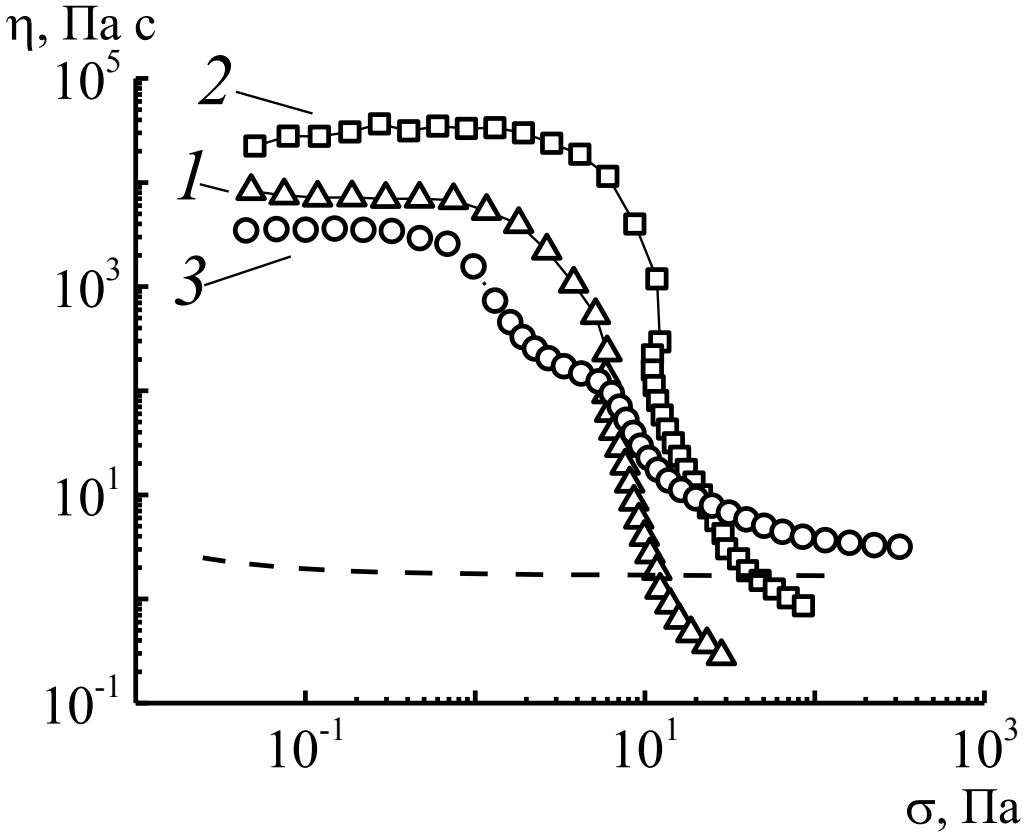


Рисунок. Зависимость сдвиговой вязкости нефтяных эмульсий, содержащих 65 об.% нефти, 5 мас.% ПАВ (*1* - Triton-X100, *2* - додецилсульфат натрия, *3* – Twin 85) и 3 мас.% SiO_2 в водной фазе, от напряжения сдвига. Пунктирной линией обозначена кривая течения сырой нефти.

Для исследования особенностей течения концентрированных эмульсий в условиях, приближенных к реальным, были проведены испытания ряда эмульсий на модели трубопровода. При этом вне зависимости от наличия твердых частиц в образцах, эффективная вязкость эмульсий оказывалась десятикратно меньшей вязкости нефти. Таким образом, была показана возможность создания концентрированных эмульсий на основе неочищенной от механических примесей нефти с вязкостью многократно меньшей вязкости исходной сырой нефти.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00072).

Описание механического поведения наполненных вулканизатов в рамках псевдо-упругой модели

Description of mechanical behaviour of filled vulcanizates as part of pseudo-elastic model

Мохирева К.А.[1,2], Свистков А.Л.[1,2]

[1]Институт механики сплошных сред УрО РАН, Россия,

г. Пермь, 614013, ул. Академика Королева, 1

[2]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия,

г. Пермь, 614990, ул. Букирева, 15

Идея построения новой математической модели явилась следствием анализа результатов испытаний по изучению влияния истории нагружения вдоль разных направлений (наведенная анизотропия) на свойства эластомеров. Эксперименты были нестандартными и выполнялись на двухосной испытательной машине фирмы Zwick. Уникальность данной установки заключается в том, что она позволяет задавать историю нагружения по каждому из двух направлений и отслеживать поле перемещений с помощью видеодатчиков. Исследования проводились на плоских крестообразных образцах для нескольких групп резин: 1) на основе бутадиен-стирольного каучука с низкой долей наполнения разными углеродными частицами [1] и 2) вулканизатов с высокой долей наполнения (а) техническим углеродом и (б) частицами шунгита.

Результаты выполненных экспериментов показывают влияние истории нагружения на поведение материалов в зависимости от направления приложения нагрузки. Такая зависимость зачастую может наблюдаться даже при малой доли наполнения матрицы и малых деформациях. Этот вывод говорит о том, что необходимо принимать во внимание изменение свойств в зависимости от направления нагружения при построении определяющих соотношений. Однако пока что предлагаемая нами математическая модель не учитывает данное явление, но разработки по ее улучшению ведутся в данной области.

На данном этапе построены уравнения, включающие влияние временных эффектов (вязкоупругие свойства, ползучесть) и эффекта размягчения Маллинза [2]. Чтобы учесть явление снижения уровня жесткости при повторных растяжениях, так называемое размягчение, была рассмотрена предложенная Огденом и Роксбургом [3] феноменологическая модель псевдо-упругости:

$$\omega = \eta\omega_0 + \Phi, \tag{1}$$

где η – параметр размягчения; $\omega_0 = \omega_0(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ – удельная энергия деформации (упругий потенциал); $\Phi(\eta)$ – функция диссипации, которая определялась условием $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = -\omega_0$.

В этой же работе иностранные авторы представили формулу для задания параметра размягчения, но мы решили использовать свой вариант записи:

$$\eta = \frac{1}{1 + \alpha(\max \omega_0 - \omega_0)^n}, \tag{2}$$

где α $(\alpha > 0)$, n – материальные константы; $0 < \eta \le 1$.

В итоге были проведены серии экспериментов, которые заключались в стандартных одноосных испытаниях и испытаниях по исследованию эффекта наведенной анизотропии, для разных групп эластомеров. На основании полученных результатов сформулирован вывод о необходимости учитывать явление наведенной анизотропии в наполненных резинах при построении математической модели. На первоначальном этапе нашей работы были записаны соотношения для описания поведения эластомеров с учетом эффекта размягчения Маллинза и вязкоупругих свойств. Это является первым приближением на пути построения определяющих соотношений, включающих влияние возникающих в материале эффектов. Полученная «приближенная» модель апробировалась на экспериментальных данных для разных вулканизатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-08-00914 и № 16-08-00756).

Список литературы

1. Мохирева К.А., Комар Л.А. Экспериментальная оценка влияния углеродных нанонаполнителей разной геометрической формы к проявлению анизотропии механических свойств в эластомерных композитах // Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред: Сборник материалов. – Москва, 2015. – С. 216–218.

2. Mullins L. Effect of Stretching on the Properties of Rubber // Rubber Chemistry and Technology. – 1948. – V. 21, No. 2. – P. 281-300.

3. Ogden R.W., Roxburgh D.G. A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber // Proceedings of the Royal Society of London. – 1999. – V. 455 (A), No. 1988. – P. 2861–2877.

Природа и температура нефти: как подобрать эффективную присадку для снижения гидродинамического сопротивления

The Nature and the Temperature of Crude Oil Define Which DRA Is More Effective

Несын Г.В., Ляпин А.Ю., Зверев Ф.С.

ООО «НИИ Транснефть»

Доля тяжёлой нефти в объёме добычи и, соответственно, транспортировки в настоящее время возрастает, и эта тенденция будет сохраняться. По мере утяжеления перекачиваемой нефти возникает ряд проблем по снижению вязкости, снижению температуры начала кристаллизации парафинов, уменьшению отложений тяжёлых компонентов на стенках трубы и в резервуаре. Проблема возникает и с агентами снижения гидродинамического сопротивления (DRA, Drag reducing agent). Отметим, что в магистральных нефтепроводах большого диаметра даже при вязкости нефти 30 – 45 сСт реализуется турбулентный режим течения. Если в лёгкой нефти и дизельном топливе в качестве DRA успешно применяются полимеры высших альфаолефинов (ПВАО) высокой молекулярной массы, то в тяжёлой нефти они эффективны далеко не всегда.

Если тяжёлая нефть содержит более 3% асфальтенов, ПВАО могут вообще в ней не растворить. Соответственно будет нарушено одно из двух необходимых условий эффекта Томса: (1) хорошая растворимость полимера в жидкости и (2) высокая молекулярная масса. По влиянию асфальтенов на растворимость ПВАО можно провести следующую параллель. Когда полимер добавляют в дизельное топливо при перекачке по продуктопроводам, он напрямую попадает в двигатель и даже при концентрации порядка 15 – 25 ppm может вызывать дополнительный нагар на стенках цилиндров. Поэтому в ряде случаев топливо очищают от полимера с помощью сорбента. Оказалось, что лучшим сорбентом для ПВАО является активированный уголь. Это к тому, что асфальтены по сути являются мельчайшими графитовыми пластинками, окаймлёнными заместителями, которые, вероятно, легко адсорбируются на полимерных частицах, образуя слой, препятствующий их растворению.

Проблему DRA для тяжёлой нефти решают заменой ПВАО на (со)полимеры высших (мет)акрилатов. Лучшие результаты описаны на сополимерах 2-этилгексилметакрилата и бутилакрилата. Высокомолекулярный полимер получают эмульсионной сополимеризацией в водной среде под действием окислительно-восстановительного инициирования, что позволяет снизить температуру полимеризации до +6°С. Иногда в цепь вводят более полярные сомономеры. По молекулярной массе такой сополимер уступает ПВАО, синтезированным на катализаторе Циглера-Натта, однако полимеры высших (мет)акрилатов

одновременно со снижением гидродинамического сопротивления работают и как депрессорные присадки, что немаловажно для тяжёлой нефти.

Другим осложнением применения DRA является снижение температуры углеводородной жидкости, даже в случае лёгкой нефти и дизельного топлива. Полимеры высших альфаолефинов являются по своей природе высокомолекулярными алканами, и вблизи точки помутнения (WAT, wax appearance temperature), когда парафины начинают кристаллизоваться, ПВАО перестают растворяться, по крайней мере без остатка. Это справедливо как для дизельного топлива, так и для лёгкой нефти. Как результат – существенное падение эффективности в интервале температуры от 0 до +3 °С. Затруднения в растворении вызывает не только высокая молекулярная масса ПВАО, но и стереорегулярное строение полимера: катализаторы Циглера-Натта продуцируют лишь изотактическую кофигурацию цепи. Для уменьшения склонности к кристаллизации, а следовательно ослабления полимер-полимерных взаимодействий при понижении температуры применяют следующие способы разупорядочения макромолекулярной цепи:

- введение в полимеризацию нескольких альфаолефинов, например C_6, C_{10}, C_{14};
- использование в качестве сомономеров виниларомaтические соединения;
- использование в качестве сомономеров несопряжённых диенов, например 1,5-гексадиена или дивинилбензола, приводящих к образованию разветвлённых структур.

Сочетание этих факторов позволяет получать на базе альфаолефинов присадки, эффективно работающие в холодных углеводородных жидкостях.

Капельная склон-реометрия вязких ньютоновских жидкостей

Drop inclined (sloping) plane rheometry of viscous newtonian fluids

Николаев В.Ф.[1,2], Яшина А.В.[2], Хазиева А.М.[2], Ильясов Р.А.[2], Султанова Р.Б.[2]

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

420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, 8, nikolaev@iopc.ru

[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет

420015, г. Казань, ул. К. Маркса,68

Изучено течение капельных объемов (0,2 мл) вязких ньютоновских жидкостей - стандартов вязкости РЭВ-100, 200, 300, 1000 по полукруглым канавкам-направляющим наклонной термостатируемой (20°С) дюралюминиевой (чистота обработки класс 12) панели реометра Депар-022. Варьируемым параметром (при постоянном объеме 0,2 мл образца) служил угол наклона панели к горизонту (α = 15, 30, 45, 60, 75°). Конструкция капельного склон-реометра показана на рис.1.

Рис. 1. Капельный склон-реометр Депрар-022

Кинетика течения жидкостей при обработке эксперимента описывалась мультипликативной функцией

(1)

где L – длина траектории протекания (см), τ – время (с), А, В – постоянные коэффициенты, определяемые статистической обработкой данных. Для ньютоновских жидкостей коэффициент В находится в интервале 0,44-0,47, для нефтей он равен 0,35. Кроме того, примечательно, что уравнению (1) подчиняется движение фронта растворителя в тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Для линеаризации экспериментальных данных использовалась логарифмическая форма уравнения (1):

(2)

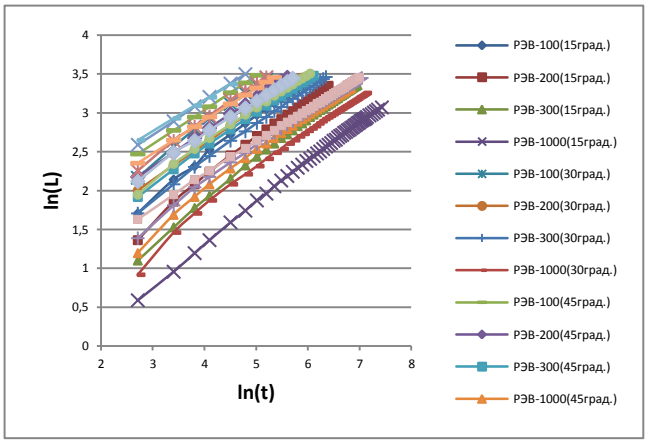


Рис 2. Логарифмическая форма представления кинетики течения ньютоновских жидкостей gпо наклонной поверхности.

Для установления взаимосвязи параметров уравнения течения жидкостей с уравнением Ньютона [1] в качестве меры

напряжения сдвига использована величина , где V – первоначальный объем образца, ρ – плотность, α – угол наклона панели. Дифференцирование (1) по времени позволяет определить скорость течения образца в заданный момент времени (τ > 60 с):

— . (3)

Используя в качестве меры скорости сдвига произведение коэффициентов AB, которому может быть приписан физический смысл «гипотетической» скорости течения образца через 1 с после его нанесения на панель, получаем в первом приближении уравнение для описания вязкости ньютоновских жидкостей $\eta = K \quad V \quad \rho \quad sin\alpha/AB$.

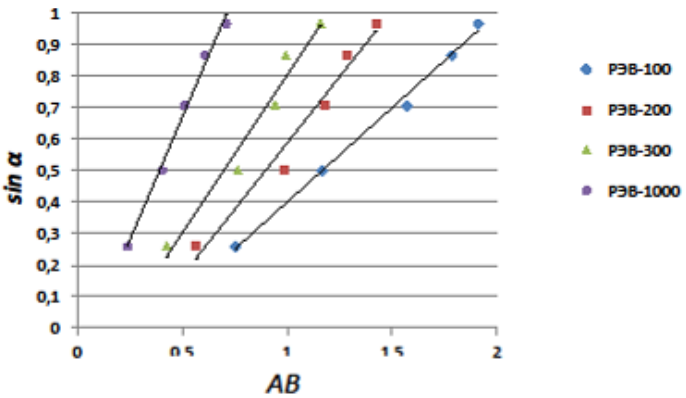


Рис. 3. Представление экспериментальных данных в координатах AB-sinα.

Обработка экспериментальных данных дает уточненное уравнение для оценки вязкости ньютоновских жидкостей:

$$\gamma(мм^2/с) = \frac{\eta}{\rho} = K \quad sin\alpha^P / AB^Q,$$ где K, P и Q равны 470; 1,50; 1,98, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии.-М.: КолоссС, 2001.– 312 с.

2. Николаев В.Ф., Егоров А.В., Николаев И.В., Козлов А.И. Установка для определения характеристик подвижности вязких технологических жидкостей// Патент №101193 РФ МПК G01N 11/00 на полезную модель, 2011

3. Nikolaev V.F., Egorov A.V., Nikolaev I.V., Sultanova R.B. Method of Testing the Pour Point of Petroleum Products on Refrigerated Sloping Surface //Petroleum Science and Technology, 2013. Vol.31. N3, pp.276-283.

4. Николаев В.Ф. Экспресс-методы тестирования композиционных продуктов нефтепромысловой химии и моторных топлив : монография М-во образ. и науки России; Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 124 с.

5. Николаев В.Ф., Яшина А.В., Ильясов Р.А., Юсупова Т.Н., Султанова Р.Б., Романов Г.В. Капельная склон-реометрия в исследовании фазовых переходов в многокомпонентных нефтяных системах //Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2014.т. 17,№6. – С.257-260.

6. Николаев В.Ф., Яшина А.В., Султанова Р.Б. Капельная склон-реометрия и рефрактометрия в аутентификации молочного жира //Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2013. - №24. – С.98-101.

Реологические особенности строения пограничных слоев жидкости в области межфазной границы

Rheological features of the structure of boundary layers of liquid in region of interfacial boundaries.

проф., д.х.н. Новосадов В. С., novosadov@list.ru

Твердая поверхность является макродефектом - сильным структурирующим фактором, определяющим строение и свойства прилетающих слоев жидкости. По порядку возрастания протяженности слоев на границе раздела твердой и жидкой фаз следует различать:1) межфазная граница; 2) межфазный слой структурированной жидкости; 3) анизотропные граничные слои с переменной структурой и вязкостью; 4) диффузионные слои, формируемые при растворении; 5) динамический флюидный пограничный слой.

1. **Межфазная граница** твердая фаза-расплав имеет толщину ~2нм (по 2 параметра кристаллической решетки по обе стороны Гиббсовой границы раздела).

2. Для всех жидкостей в процессе химической адсорбции кластеров на поверхности твердой фазы за время 10^{-7}с формируется **структурированный слой** толщиной соизмеримой с диаметром кластера жидкости. Дано описание структуры и диффузионной проницаемости слоя. Этот слой еще не твердая фаза, но уже не жидкость. В модели жидкости «континуумного типа» этот слой обеспечивает «прилипание» и нулевую относительную скорость на поверхности.

3. **Анизотропные граничные слои** с измененной (по сравнению с объемным состоянием) структурой и свойствами могут образовывать практически все жидкости, что имеет важное значение для понимания коллоидно-поверхностных явлений. Слои характеризует изменение вязкости как наиболее структурно-чувствительного свойства. Величина протяженности граничных слоев h_c зависит от: 1) особенностей структуры объемной жидкости (полярности, температуры, молекулярной массы, наличия растворенных ионов и т.д.); 2) состояния, чистоты и химической активности твердой поверхности; 3) интенсивности взаимодействия фаз, определяемой разностью химических потенциалов, краевым углом смачивания θ, полем напряжений и дислакационной структурой, формируемой в поверхностном слое твердой фазы при смачивании. Толщина пограничных слоев изменяется от 100 Å до 7...8мкм. В зависимости от природы контактирующих фаз возможно образование одного слоя толщиной h_c

$_0$ = 20...30Å , слой с высокой (на 30...40% и более) вязкостью h_c = 150...200Å и далее при 1000Å жидкость принимает объемные значения (ПМС и ООС на стали); возможно также появление слоев h_c = 150Å, где вязкость изменяется скачком (себацино- амиловый эфир) и т.д. Ориентация молекул планарно (вдоль поверхности)

понижает вязкость, а гомеотропно (нормально) к поверхности - повышает. С увеличением размеров молекул и молекулярной массы растет вязкость слоя. В случае широкого молекулярно-весового распределения наблюдается фракционирование - обогащение граничных слоев тяжелой фракцией с большой энергией адсорбции. Вблизи гидрофобной поверхности молекулы распределяются слоями параллельно поверхности, причем диполи (вода) располагаются навстречу друг другу при нулевом суммарном дипольном моменте. Такая структура обеспечивает на порядок большую диффузионную проницаемость слоя. Отсутствие эффекта переменной вязкости на границе характерно для неполярных CCl_4 и C_6H_6, а также тщательно очищенного от полярных примесей вазелинового масла и турбинного масла, требует специального анализа.

4. Толщина δ_∂ **диффузионного слоя** зависит от скорости движения жидкости, кинематической вязкости и диффузионной подвижности растворенных атомов. Наибольшее развитие получили экспериментальные исследования при использовании метода вращающегося диска в условиях малой растворимости. Оценки показывают, что толщина пограничного слоя Прандля δ_0 =1мм, а ширина диффузионных зон в зависимости от числа оборотов диска находится в пределах 30...120мкм. В случае отсутствия смачивания капилляра поверхностная диффузия на порядок превышает объемную. При использовании капилляров диаметром менее 1,5 мм влиянием конвективного переноса можно пренебречь. Наиболее точные результаты расчета ширины диффузионной зоны дает использование феноменологических моделей массопереноса в слое неподвижной жидкости, разработанных автором.

5. Теория **пограничного слоя** Прандтля (1904г.) достаточно хорошо развита в условиях ламинарного и турбулентных потоков. Толщина пограничного слоя δ не может быть оценена точно и поэтому обычно вычисляют толщину вытеснения δ*. Толщина слоя зависит от вязкости, скорости потока, температуры и числа Рейнольдса. Переход от ламинарного потока в турбулентное течение поисходит постепенно между Re = 60 и 600. Сопротивление течения становится независимо от числа Re при Re~1000. Расчеты, выполненные для капли, растекающейся по стали за $t = 2\cdot10^{-2}$ с, показывают, что при $r = x = 1{,}8\ 10^{-3}$м, $\upsilon = 0{,}1$ м/с число Re при $t = 3\cdot10^{-3}$с и $x = 2\ \cdot10^{-4}$ м составляет Re~100, а при завершении растекания Re~500...600 в зависимости от кинематической вязкости (3...4) 10^{-7} м^2/с) меди. В этом случае толщина пограничного слоя при $\theta\to10^{o}$ составит δ = 440мкм. При равновесном течении $\delta = 5x/\ Re^{½}$, а на начальной стадии неустановившегося течения $\delta = x/\ Re^{½}$ = 45мкм. Возрастание толщины пограничного слоя $\delta \sim\sqrt{t}$ приводит к замедлению течения капли на завершающей стадии и смене режима растекания.

Влияние массопереноса на движущие силы смачивания и растекания. Почему капля не растекается в пленку?

The influence of mass transfer on the driving force of wetting and spreading. Why does not the drop spread into a film?

Проф., д.х.н. Новосадов В.С. , novosadov@list.ru

При анализе смачивания и растекания обычно применяют уравнение Юнга. Показано, что уравнение Юнга, полученное в рамках молекулярной теории капиллярности, может быть корректно использовано только в условиях равновесия при отсутствии смачивания: $\theta>90°$ и $W_A<W_K$. При необратимых условиях смачивания и растекания, когда $\theta < 90°$ и энергия адгезии $W_A > W_K$ - работы когезии уравнение не работает, т.к. $\cos\theta$ не может быть больше 1. Уравнение не учитывает вертикальную составляющую суммарного вектора и особенности структуры твердой фазы. Предлагается новая запись уравнения $\cos\theta = N^d(\sigma'_{тг} - \sigma'_{тж})/\sigma'_{жг}$, где $N^d \leq 1$, σ'_{ij} — динамические натяжения на межфазных границах, N^d — функция, включающая в себя неизвестное скалярное уравнение, учитывающее особенности неравновесного растекания. При $N^d = 1$- получаем известное уравнение Юнга.

На стадии быстрого растекания $t \sim 2\cdot 10^{-2}$ с движущая сила имеет максимальное значение $F^d_{дв} = \sigma_{тг} - \sigma_{тж}(\tau) = const$, которое определяется в основном величиной динамических значений межфазного натяжения $\sigma_{тж}(\tau)$. На этой стадии величина $\sigma_{тж}(\tau)$ имеет минимальное значение и может быть $\sigma_{тж}(\tau)<0$. По мере уменьшения толщины растекающегося слоя жидкости его толщина становится меньше толщины пограничного слоя, который у поверхности имеет максимальный градиент вязкости. Скорость движения капли замедляется,т.к. движущей силы становится недостаточно для преодоления вязкого сопротивления и трения у твердой поверхности и наступает вторая стадия медленного растекания, длительность которой составляет 1...10мин. Таким образом, в тех случаях, когда у поверхности твердой фазы формируется пограничный слой с перменной вязкостью, жидкая капля не может растеакться в пленку жидкой фазы толщиной в 3...4 молекулярных слоя (6...12Å).

В случае одностороннего растворения, когда возможен только процесс растворения твердой фазы в жидкости, диффузионная зона (фронт конфрантационного возмущения) достигает тройной точки. Концентрация на межфазной границе достигает равновесных значений, приводя к уменьшению движущей силы, и начинается вторая стадия равновесного растекания. Аналогично, в случае одностороннего растворения атомов жидкости в твердой

фазе вследствие диффузии также происходит смена кинетических режимов. Особенностью этого процесса является повышенная скорость масссопереноса перед движущимся фронтом благодаря поверхностной диффузии. В этом случае капля движется по сформированному ею диффузионному слою или будет происходить ее оттекание (гистерезис смачивания). Растекание капли по поверхности жидкойфазы более высокой вязкости имеет специфические особенности: 1) повышенная диффузия в поверхностном слое жидкости перед фронтом растекания и

2) снижение на порядок диффузионной проницаемости слоя под каплей вследствие формирования пограничного слоя повышенной вязкости.

Для модернизирования процессов массопереноса в области межфазной границы при контакте жидкости с твердой или жидкой фазой (в1985-1990г.) разработана феноменологическая теория растворения в плоском капиллярном зазоре. Разработанные аналитические модели позволяют в зависимости от растворимости и величины капиллярного зазора (или толщины слоя растекающейся жидкости) определять: 1) скорость движения межфазных границ; 2) время завершения кинетических стадий (граничная, диффузионная кинетика растворения); 3) поле концентраций в твердой и жидкой фазах; 4) изменение количества жидкой фазы во времени, начиная со стадии смачивания и растекания (10^{-7}...10^{-2} с — граничная кинетика растворения) и до полного исчезновения жидкой фазы из зазора в процессе изотермической кристаллизации.

При математическом моделировании процессов массопереноса на движущихся границах с учетом диффузионных потоков как в жидкую так и в твердую фазах использован интегральный метод решения дифференциальных уравнений в полиномиальном приближении (поле концентраций аппроксимируется полиномом).

Разработанные аналитические модели позволяют анализировать вклад в кинетику растворения: температуры, взаимной растворимости, величины зазора (толщина слоя растекающейся жидкости) и анализировать изменения химического состава в области движущихся межфазных границ. Расхождение между аналитическими решениями, экспериментом и численным моделированием не превышает 3...8%.

Структурообразование в водных дисперсиях Na^+-монтмориллонита

Покидько Б.В., Грачева А.В., Кутенина А.П.

Московский технический университет, Институт тонких химических технологий, г. Москва, пр. Вернадского, д.86

pokidko2000@mail.ru

Разнообразное промышленное применение бентонитовых глин обусловлено уникальной кристаллической структурой частиц монтмориллонита и способностью частиц к структурообразованию в глинистых дисперсиях, весьма чувствительной к типу и концентрации электролита в системе [**1-3**]. Современные представления о структурообразовании глинистых частиц в дисперсиях, несмотря на высокую интенсивность исследований в данной области, носит дискуссионный характер и не теряет своей актуальности, поскольку наличие точной информации о характере и типе взаимодействия глинистых частиц определяет эффективность использования бентонитов.

Исследован переход из жидкообразного в твердообразное состояние в дисперсиях Na+-монтмориллонита Таганского месторождения при содержании глинистых частиц 1,5 – 4,5% вес. при концентрации NaCl 5-50 мМ. Предел текучести проявляется в дисперсиях при содержании электролита выше порогового. Кинетика разрушения и формирования гелевых структур исследована методом ротационной вискозиметрии в режиме контроля сдвиговых напряжений с использованием реометра Brookfield R/S plus. Для дисперсий с концентрацией частиц 2-3% вес. вблизи пороговых значений динамического напряжения сдвига обнаружены осцилляции вязкости (скорости сдвига).

Результаты реологических исследований концентрированных дисперсий и исследований дисперсионного состава разбавленных дисперсий сопоставлены с данными электронно-микроскопических исследований морфологии частиц и агрегатов монтмориллонита.

[1] - Осипов, В. И., Соколов, В. Н., Румянцева, Н. А. «Микроструктура глинистых пород». Под ред. акад. Сергеева, Е. М —М.: Недра, 211 с. 1989.

[2] - Van Olphen, H. «An Introduction to Clay Colloid Chemistry». Crieger Publishing Company, USA, 1991

[3] - Bergaya F., Lagaly, G. Handbook of Clay Science. Ch.8 (Colloid clay science. ed. by G.Lagaly, I.Dekany, pp. 243-346). Elsevier Science, Oxford, UK, p.1246, ISBN: 0080441831, 2006.

Фазовое состояние и реология смесей полимеров и наночастиц оксида кремния с модифицированной поверхностью

Phase state and rheology of polymer blends with surface-modified silica nanoparticles

Полякова М.Ю., Макарова В.В., Ильин С.О.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук

Ленинский проспект 29, 119991 Москва

chipmunk2005@yandex.ru

Актуальным направлением науки о материалах является получение и изучение свойств полимерных нанокомпозитов. В качестве наполнителей для полимеров, как правило, используют неорганические частицы природного или синтетического происхождения. При этом основной проблемой является невысокое сродство поверхности частиц к полимерной матрице, что приводит к агломерации частиц в объеме материала с получением в действительности микро-, а не нанокомпозитов. В случае твердых частиц нанометрового размера (силикаты, наноалмазы, аэросилы) взаимодействие полимер – дисперсная среда практически отсутствует, что приводит к накоплению на межфазных границах внутренних напряжений и, в пределе, расслаиванию двух фаз.

Одним из решений задачи повышения совместимости полимера и наполнителя является функционализация поверхности последнего органическими функциональными группами. В частности, получение модифицированных наночастиц оксида кремния можно проводить методом гидролитической конденсации тетраэтоксисилана в уксусной кислоте [1]. Достоинством метода является функционализация поверхности частиц непосредственно в процессе их синтеза, что в свою очередь позволяет ограничить размер растущих частиц долями нанометра.

Объектами исследования выступали наночастицы оксида кремния разного размера, к поверхности которых были привиты децильные группы. В качестве линейных полимеров (матриц нанокомпозитов) служили полиизобутилен (ПИБ) и полидиметилсилоксан (ПДМС). Первый из них схож химическим строением с органической периферией модифицированных наночастиц, а второй – с их неорганическим ядром. Совместимость частиц и полимера определяли методом лазерной интерферометрии [2].

Наночастицы с децильным обрамлением ограничено растворимы в ПДМС и ПИБ. В качестве примера, на рис.1 показана интерферограмма, отражающая взаимодействие кремнезема с децильными функциональными группами и ПДМС. Загиб полос наблюдается, в основном, со стороны линейного полимера, что свидетельствует о предпочтительности

диффузионного потока частиц в полимер. Тем не менее, фазовая граница присутствует, что говорит только о частичной совместимости компонентов.

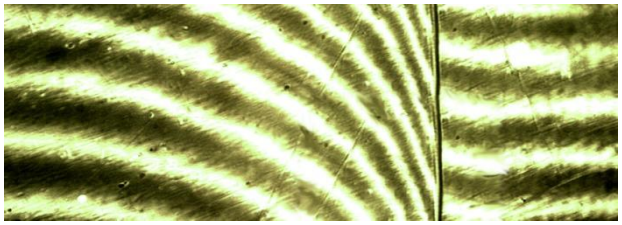


Рис. 1. Интерференционная картина в зоне контакта наночастиц с децильным обрамлением (справа) и ПДМС (слева) при 240°С.

Во всех случаях ограниченной совместимости поведение смесевых систем отвечает аморфному равновесию и описывается бинодалью с ВКТС (рис. 2). Увеличение молекулярной массы линейного полимера и размера наночастиц приводит к снижению растворимости и повышению ВКТС [3].

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПИБ – наночастицы с децильным обрамлением.

Кривые течения и частотные зависимости компонент динамического модуля совместимых, согласно фазовой диаграмме, систем качественно аналогичны кривой течения и вязкоупругим свойствам ненаполненного линейного полимера. Наночастицы при этом пластифицируют композицию, снижая ее вязкость и вязкоупругость (рис. 3).

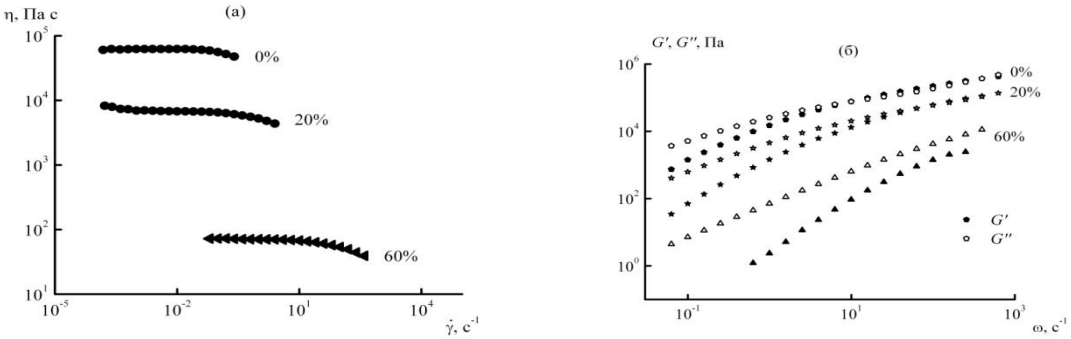


Рис. 3. Кривые течения (а) и частотные зависимости модулей упругости и потерь (б) гомогенных систем на основе ПИБ и наночастиц с децильным обрамлением. У кривых указано содержание наночастиц.

Вязкость смесей наночастиц и полимера в гетерофазной области фазовой диаграммы сложным образом зависит от скорости сдвига, демонстрируя изломы при низких скоростях сдвига и резкое снижение вязкости (почти на четыре порядка) при высоких скоростях [4]. Их

вязкоупругое поведение свидетельствует о превалировании упругости над вязкостью даже при малых частотах, что свидетельствует о сильном структурировании композиций в гетерофазной области составов (рис. 4).

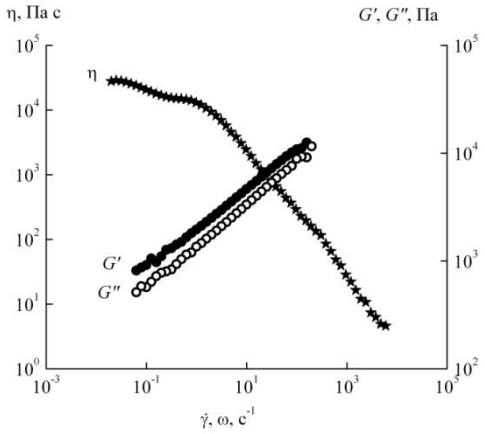


Рис. 4. Кривая течения и частотные зависимости модулей упругости и потерь смеси ПДМС и 30% наночастиц с децильным обрамлением.

Таким образом, сродство полимер – поверхность наночастиц влияет на взаимную растворимость компонентов. В свою очередь, реологические характеристики систем в стационарном и динамическом режимах сдвигового деформирования существенно изменяются при переходе от раствора к двухфазной системе, причем детали этих изменений определяются размером неорганического ядра.

Литература

[1] Kazakova V.V., Zhiltsov A.S., Gorbatsevitch O.B., Meshkov I.B., Pletneva M.V., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2012. V. 22. № 3. P. 564.

[2] Makarova V., Kulichikhin V. Interferometry. Research and Applications in Science and Technology. Ed. by Padron I. Rijeka, Croatia: InTech. 2012.

[3] Карпухина Е.А., Ильин С.О., Макарова В.В., Мешков И.Б., Куличихин В.Г. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2014. Т. 56. № 6. С. 670.

[4] Ильин С.О., Полякова М.Ю., Макарова В.В., Мешков И.Б., Куличихин В.Г. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. Т. 58. № 6. В печати.

Фазовый распад водных растворов полиэтиленоксида на границе раздела воздух - вода

Постнов Е.М., Семаков А.В.,Шабеко А.А., Терешин А.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29.

e-mail: sav@ips.ac.ru

Для получения ленгмюровских слоев полимеров используются, как правило, метод полива на поверхность раздела фаз воздух - вода растворов полимеров в низкокипящих растворителях. При этом процессе формирование слоя амфифильных макромолекул на поверхности воды происходит за счет испарения растворителя. Однако, возможны и другие физико-химические методы формирования таких слоев. В данной работе рассмотрен метод фазового распада растворов полимеров на поверхности растворителя на примере водных растворов полиэтиленоксида (ПЭО). Было обнаружено, что при контакте капли разбавленного раствора ПЭО с поверхностью воды происходит процесс растекания с образованием устойчивого монослоя полимера. Этот факт был установлен путем оценки толщины слоя, исходя из площади растекания и количества вылитого полимера. Для широкого диапазона ММ была получена степенная зависимость толщины слоя с показателем, близким к 0,5. Это обстоятельство позволило высказать предположение, что граница раздела воздух - вода по отношению к ПЭО выполняет роль плохого растворителя - осадителя. Иными словами, при контакте раствора полимера с растворителем основным механизмом формирования слоя полимера является фазовый распад раствора. В данной работе была изучена роль концентрации полимера в субфазе - растворителе и температуры на условия фазового равновесия монослоев ПЭО на интерфейсе воздух - вода. Так, было впервые установлено, что существует критическая концентрация макромолекул ПЭО в субфазе, выше которой растекания (фазового разделения) не происходит, и полимер полностью растворяется. С повышением температуры субфазы площадь пятна и, следовательно, количество вещества, адсорбированного поверхностью раздела, вначале монотонно уменьшается, а затем при достижении определенных температур резко уменьшается - полимер растворяется и уходит в объем растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 14-03-00538_а и 16-03-00259).

Современный подход к диагностике нарушений системы гемостаза при сепсисе и полиорганной недостаточности в кардиохирургии

Рогальская Е.А., Климович Л.Г., Самсонова Н.Н.

НЦ ССХ им. А.Н. Бакулева

Разработка алгоритмов диагностики нарушений системы гемостаза у больных с инфекционно-септическими осложнениями и полиорганной недостаточностью имеет важное клиническое значения в плане своевременной коррекции терапии и улучшения исхода заболевания.

Цель. Оценить информативность клинико-лабораторных маркёров в оценке системной воспалительной реакции, сепсиса, нарушений гемостаза у кардиохирургических пациентов в послеоперационном периоде.

Материалы и методы. Обследовано 198 взрослых пациентов ОРИТ с инфекционно-септическими осложнениями послеоперационного периода. Все пациенты перенесли операцию в условиях длительного искусственного кровообращения, ишемии миокарда и находились на ИВЛ и кардиотонической поддержке. Критериями включения в группу исследования были признаки ССВР, повышенный уровень прокальцитонина (ПКТ) и эндотоксинемии. Наряду с клинической оценкой состояния пациентов выполнялись расширенные исследования системы гемостаза, включающие уровень естественных антикоагулянтов, показателей фибринолиза, продуктов деградации фибрина, антител к комплексу гепарин/фактор-4-тромбоцитов. Контроль эффективности гепаринотерапии оценивали с использованием анти Ха. Тяжесть синдрома ДВС оценивалась с помощью модифитцированной нами шкалы ДВС по показателям времён свёртывания, количеству тромбоцитов и оценке клинической картины. Данные представлены медианами и интерквартильным размахом.

Результаты. Маркеры системы гемостаза указывали на эндотелиальную дисфункцию с потерей антикоагулянтного и фибринолитического потенциала. При подсчете баллов по шкале ДВС у 100% пациентов был диагностирован синдром ДВС, из них декомпенсированная форма (с суммой баллов более 4) обнаружена в 79% случаев. Наибольшая доля пациентов с декомпенсированной формой синдрома ДВС обнаружена в группе пациентов с тяжелым сепсисом – 91%, наименьшая доля таких больных соответствовала группе с признаками ССВР – 47%, в группах пациентов с диагнозом СПОН и сепсис – 86% и 79%, соответственно. Смертность пациентов с декомпенсированным синдромом ДВС в 28-дневный период превосходила смертность пациентов с компенсированным синдромом в 1,4 раза, p = 0,03. Недостаточный уровень антикоагуляции

гепарином подтверждался низкой анти Ха активностью, резистентностью, обусловленной снижением антитромбина, появлением антител к гепарин/фактор-4 тромбоцитов.

Выводы. Разработан алгоритм исследования системы гемостаза и оценки тяжести синдрома ДВС (шкала ДВС) у кардиохирургических больных с осложненным послеоперационным периодом, Наиболее информативным в оценке тяжести синдрома ДВС при ROC анализе клинико-лабораторных показателей является Д-димер (cut off = 513 нг/мл), SOFA (cut off = 10 баллов) и уровень активности эндотоксина - 0,59. Изменение антикоагулянтной терапии при выявлении ГИТ способствовало профилактике тромботических осложнений.

Нижняя концентрационная граница фазового распада растворов полимеров при растяжении

The lower concentration limit of phase separation of polymer solutions in tension

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29.

e-mail: amber5@yandex.ru

Хорошо известно, что низкомолекулярные жидкости при растяжении способны образовывать нити с конечным временем жизни в силу ограничений, обусловленных капиллярной (рэлеевской) неустойчивостью. Для растворов полимеров ситуация качественно меняется – существенно возрастает время жизни жидкой нити, поскольку нить становится упругой. Почему так происходит для полуразбавленных и разбавленных растворов - до сих пор ясного ответа нет и вопрос остается дискуссионным. В случае концентрированных растворов полимеров, способных к волокнообразованию, растяжение струй при достижении критических напряжений сопровождается явно выраженным фазовым распадом раствора с образованием упругого волокна и выделением капель растворителя на его поверхности. Причина возникновения упругости понятна - это результат фазового распада. Тогда вполне логична постановка вопроса о существовании минимальной концентрации растворов волокнообразующих полимеров, при которой возможен их фазовый распад при растяжении, и ее связи со свойствами раствора, например, концентрацией кроссовера.

В работе были проведены исследования семи групп полимеров различной природы, всего 55 образцов с различной ММ - от 200 Да до 18 МДа. Преимущественно это были водные растворы полиэтиленгликоля и полиэтиленоксида (ПЭО), акриламида, гидроксипропилцеллюлозы, поливинилового спирта, поливинилпирролидона. Особую группу составляли растворы ряда сополимеров полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде (ДМСО), поскольку актуальным является поиск альтернативных методов получения ПАН-волокон.

Концентрацию кроссовера оценивали по значениям характеристической вязкости, измеренной методом капиллярной вискозиметрии. Минимальные концентрации растворов, при которых образуются упругие нити, фиксировали с помощью скоростной видеосъемки процесса растяжения капли. Образование упругих нитей носит статистический характер. Поэтому концентрационная граница оценивалась на основе анализа большого объема

отснятого видеоматериала. Экспериментально было также показано, что минимальная концентрация образования упругих нитей не зависит от скорости растяжения раствора. При этом сравнивались данные при ускоренном растяжении струи с результатами, полученными при самоутонении нити.

Методом светорассеяния, путем внутренней подсветки струи, на растворах ПЭО было показано, что образование упругих перемычек соответствует моменту фазового распада струи, при котором мостик-перемычка, соединяющий капли раствора, начинает ярко светиться. Таким образом, есть основания считать, что упругость нитей полуразбавленных и разбавленных растворов при растяжении обусловлена фазовым распадом.

На основе полученных данных была построена корреляционная диаграмма: минимальная концентрация фазового распада струй полимерных растворов - концентрация кроссовера. Анализ этой диаграммы показал, что можно выделить две основные закономерности. Для ряда растворов, главным образом растворов ПАН в ДМСО, нижняя концентрационная граница расположена выше линии кроссовера, и линейно зависит от концентрации кроссовера. Полагаем, что ключевую роль в фазовом распаде растворов при их растяжении играет сетка зацеплений. При растяжении раствора запутанных макромолекул при достижении критических напряжений образуются узлы, в которых рептации макромолекул ограничены и которые по существу являются центрами десольватации.

Другим новым экспериментальным результатом является необычная степенная (с показателем, близким к 4) зависимость минимальной концентрации разбавленных водных растворов ПЭО, претерпевающих фазовый распад, от концентрации кроссовера. Теоретический анализ этой зависимости показал, что это возможно, если макромолекулы распрямляются в растягивающем потоке. Можно далее предположить, что в случае притягивающего межмолекулярного потенциала, выпрямленные цепи будут агрегировать, и, следовательно, таким образом, запускают механизм фазового распада. Измерение минимальной концентрации растворов полимеров, при которых возможно образование упругих нитей, несет в себе важную информацию, а именно: позволяет анализировать природу и механизмы фазового распада при растяжении.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00003)

Реология смесей эпоксид – теплостойкий термопласт и ее связь с технологическими параметрами намотки волокнистых композиционных материалов

The rheology of the epoxy – heat resistant thermoplastics blends and its relationship with technological parameters of the fibers reinforced plastics winding technique

Солодилов В.И., Горбаткина, Ю.А., Клюев И.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Россия, Москва, ул. Косыгина, д.4

Большинство композиционных материалов на основе эпоксидных матриц не удовлетворяют возрастающим требованиям к трещино- и ударостойкости, а также стойкости к агрессивным средам. Один из путей решения этих проблем – модифицирование эпоксидных матриц теплостойкими термопластами. Однако многократное увеличение вязкости при добавлении термопластов в олигомеры препятствует качественной пропитки волокон, а следовательно, и получению композитов с низким содержанием пор и высоким содержанием волокна. В процессе изготовления композиционного материала вязкость смесей реактопласт – термопласт может меняться и вследствие отверждения связующего, и при его фазовом распаде, что в конечном итоге накладывает существенные ограничения на температурные и временные параметры технологического процесса. Поэтому исследование зависимости вязкости смесевых композиций реактопласт – термопласт от концентрации модификатора и изменения температуры (как основного фактора, влияющего на вязкость а, следовательно, и на качество пропитки наполнителя), а также изучение реологических свойств смесей при отверждении – необходимый этап создания технологии получения перспективных полимерных композитов на основе матриц с высокими физико-механическими характеристиками. В данной работе такое комплексное исследование проведено для эпоксиполисульфоновых смесей.

Связующим служила эпоксидная смола ЭД-20, в которую вводили от 5 до 20 мас. % полисульфона ПСК-1 с молекулярной массой M_n равной 10000, 35000 и 42000. Исследования проводили на ротационном вискозиметре Реотест-2 с измерительной ячейкой “конус—плоскость”. Каждое связующее исследовали при 10 скоростях сдвига в диапазоне от 25 до 250 $с^{-1}$ (при температурах 80, 100 и 120 °С). Именно в этом интервале предполагалось наматывать волокнистые композиты на основе исследуемых матриц. При изучении кинетики отверждения полимерных смесей в качестве отвердителей использовали триэтаноламинотитанат (ТЭАТ) или диаминодифенилсульфон (ДАДФС). Измерения проводили при постоянной скорости сдвига 100 $с^{-1}$, которая примерно соответствует

скоростям, возникающим при переработке связующего. Момент резкого нарастания вязкости при изотермическом отверждении характеризовал жизнеспособность полимерной смеси и определял предельное время переработки.

Оказалось, что на жизнеспособность эпоксиполисульфоновых смесей существенно влияют не только температура и количество модификатора, но и тип отвердителя. Жизнеспособность композиций, отверждаемых ДАДФС, выше, чем у связующих, содержащих ТЭАТ. Характер течения всех исследованных полимерных смесей (без отвердителя) дилатантный; с повышением температуры он приближается к ньютоновскому. На рис. 1 и 2 приведены концентрационные зависимости вязкости и зависимость вязкости от молекулярной массы термопласта при разных температурах, представляющие наибольший интерес при выборе режимов переработки высоковязких композиций. Видно, что введение ПСК-1 (С > 10%) заметно увеличивает вязкость связующих. Чем ниже температура и выше M_n, тем больше разница в величинах вязкости для немодифицированных и модифицированных связующих.

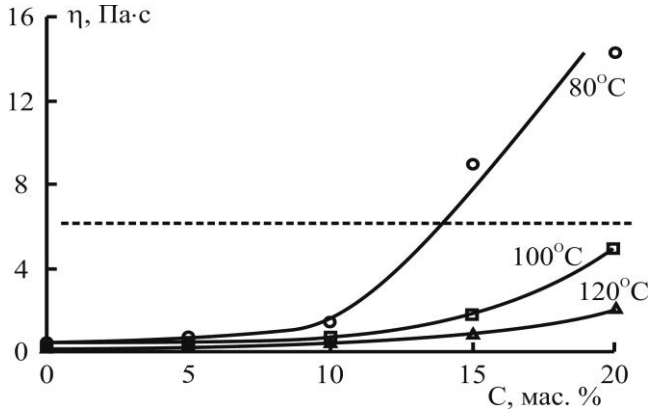


Рис. 1. Зависимость вязкости ЭД-20 от концентрации ПСК-1(M_n = 35000, скорость сдвига 180 $с^{-1}$).

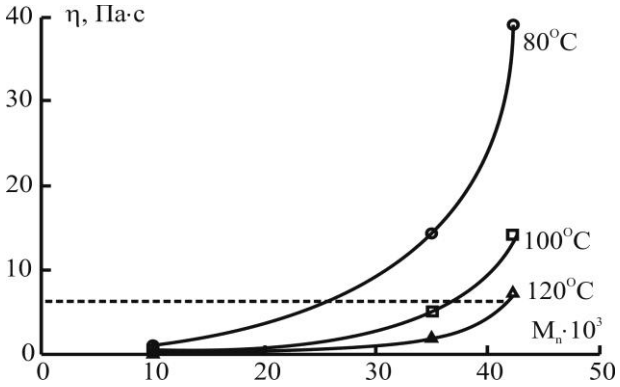


Рис. 2. Зависимость вязкости ЭД-20 + 20% ПСК-1 от молекулярной массы термопласта при различных температурах (скорость сдвига 180 $с^{-1}$).

Используемое нами технологическое оборудование для намотки волокнистых композитов позволяет получать материалы с высоким содержанием волокна (60-70 об.%) и низким содержанием пор (1-3 об. %), если вязкость связующего не превышает 6 Па·с. (На рис. 1 и 2 это значение отмечено пунктирной линией.) Полученные зависимости позволили выбрать оптимальные температурно-временные режимы переработки смесевых композиций с разным содержанием термопласта и обеспечить наилучшую реализацию в материале свойств волокон и связующих. Максимальный рост характеристик волокнистых композитов наблюдается при введении в эпоксидную смолу 20 мас. % ПСК-1 с M_n = 35000.

Реологические измерения тяжелой нефти

Rheological measurements of heavy oils

Стрелец Л.А.

Институт химии нефти СО РАН

Томск, пр. Академический 4

Во всем мире происходит изменение структуры добываемых углеводородов, неуклонно повышается доля тяжелых и вязких нефтей и природных битумов, По разным оценкам, их запасы составляют от 790 млрд. т. до 1 трлн.т., что в 5-6 раз больше остаточных извлекаемых запасов легкой и средней нефти, так называемых «традиционных» запасов. «Нетрадиционные» УВ не только являются важным ресурсом получения нефти, но также оказываются ценным источником серы и металлов, например ванадия и никеля. Ведущие страны получают эти элементы преимущественно из нефтей, причем в природных битумах их содержание, чем нефтях. Однако добыча «нетрадиционных» УВ и разработка их месторождений гораздо дороже и сложнее, чем «традиционных».

XII Нефтяной мировой конгресс (Хьюстон, 1987 г.) к тяжелым нефтям ТН относит нефти плотностью 920.0-1000 кг/м^3, сверхтяжелые нефти СВТН и природные битумы ПБ попадают в одну группу по плотности (более 1000 кг/см^3), но различаются по вязкости; вязкость СВТН менее 10000 мПа·с, ПБ – более 10000 мПа·с.

Известно, что нефти являются чрезвычайно сложной многокомпонентной системой. Чаще всего в нефтехимии и промысловой литературе они характеризуются по плотности, температуре застывания (ТЗ) и групповым составом – массовым содержанием смол, асфальтенов и парафинов. Как правило, нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) имеют высокую вязкость и низкую ТЗ, а высокое содержание парафинов (> 6.0 мас%) определяет повышенную ТЗ. Однако существует множество «исключений», поскольку процессы структурообразования в тяжелой и/или высоковязкой нефти, во многом определяющие её свойства, сильно зависят от температуры системы и соотношения компонентов. Как следствие, сложно предсказать реологическое поведение нефтяной системы (НС), даже зная её плотность и групповой состав. Добыча и транспорт НС определяются их вязкостью, поэтому необходимо подробное изучение реологических свойств нефтяных систем при различных температурах и гидродинамических условиях.

Были изучены две тяжелые нефти практически одинаковой плотности, но с разным групповым составом и ТЗ (Таблица). Реологические измерения выполнены на реометре RheoStress 600, использовалась геометрия плоскость/плоскость. Эксперименты проводились в температурном интервале 10-80°C.

Получены температурные зависимости реологических модулей и вязкости образцов, а также кривые течения. Представлен рисунок частотных зависимостей модулей потерь *G'* и накопления *G''*, и комплексной вязкости рабочих нефтей. Как видно на графиках, не смотря на принадлежность к одному классу тяжелых нефтей (по плотности), их реологическое поведение при нагревании различно. Возможно, это связано с более высоким содержанием (почти в 7 раз) парафина в Ляохэ. При такой концентрации парафинов ожидалось, что *G'* Ляохэ будет достаточно высоким, но обнаружить этого в условиях нашего эксперимента не удалось. Согласно общепринятой точке зрения, при высоком уровне САВ (более 34-35 мас%) создание пространственного парафинового каркаса затруднено, и структурообразование имеет другой механизм. Хотя ТЗ нефти Ляохэ определяется в районе +50°С, и мы ожидали изменение хода кривых, графики имеют общий характер при 20 и 80°С, тогда как для Усинской нефти картина совсем другая. К сожалению, нет возможности сравнить полученные данные с результатами других авторов из-за дефицита литературных данных о реологии тяжелых нефтей и битумов, обусловленного сложностью работы с этими объектами. Очевидно, что реологические свойства «нетрадиционных» УВ требуют дальнейшего подробного изучения.

Таблица. Физико-химические характеристики образцов тяжелых нефтей/битумов.

Параметры/Месторождение	Усинское	Ляохэ (Китай)
температура застывания, °С	+2	≈ +50
ρ, г/см^3	0.965	0.960
смолы, масс%	41.0	34.0
асфальт., масс%		
парафины, масс%	1.1	7.5

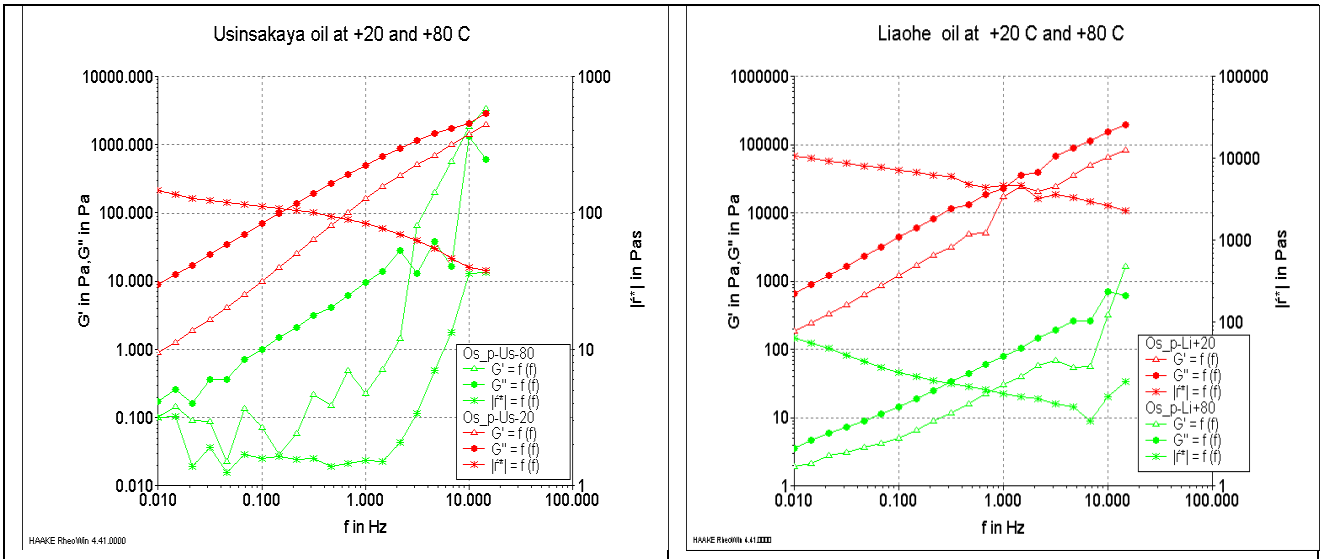


Рис. Реологические модули и комплексная вязкость нефтей Усинской и Ляохэ при 20°С и 80°С

Течение крови как неньютоновской жидкости в кровеносных сосудах с аневризмой

Blood as a non-Newtonian fluid flow through a channel with aneurism

Тазюков Ф.Х., Кутузова Э.Р., Гарифуллин Ф.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Российская Федерация, Республика Татарстан,420015, Казань, ул.К.Маркса, 68.

Повсеместное внедрение компьютерных технологий послужило толчком к стремительному развитию медицины. Появляются уникальные возможности для исследования, выявления, моделирования и прогнозирования причин многих заболеваний, в том числе сердечно-сосудистой системы и системы кровообращения в целом. В основе этих заболеваний чаще всего лежит нарушение анатомической и функциональной целостности кровеносных сосудов, и, как следствие, нарушение тока крови по пораженным сосудам. Особо уязвимыми являются места анатомического и патологического сужения, или расширения и бифуркации сосудов, где возникновение аневризмы (стеноза) приводит к нарушению циркуляции крови.

В данной работе представлено моделирование течения крови с помощью реологического конститутивного соотношения FENE-P, которая предсказывает следующие свойства: аномалия вязкости, конечное время релаксации напряжений, зависимость продольной вязкости от скорости продольного деформирования. В качестве моделирования сосуда с аневризмой принят Т-образный канал с квадратной каверной.

Течение жидкости описывается уравнениями неразрывности и сплошности:

$$\rho\left(\frac{\partial\vec{v}}{\partial t}+\vec{v}\cdot\vec{\nabla}\vec{v}\right)=-\vec{\nabla}p+\vec{\nabla}\cdot\tilde{\tau}, \qquad (1)$$

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{v}=0, \qquad (2)$$

где $\vec{v}$ - вектор скорости; ρ - плотность жидкости; $\tilde{\tau}$ - девиатор напряжения; p - давление; ∇ - оператор дифференцирования. С помощью введения новых масштабов величин, уравнения могут быть записаны в безразмерном виде и будут содержать следующие параметры: число Вайсенберга We, число Рейнольдса Re, степень распутывания цепочки эритроцитов L^2, коэффициент ретардации β.

При моделировании течения крови приняты следующие значения этих величин: We=0.01, 0.6; Re=0.01; L^2=10, 100; β=1/10.

На рис.1 представлен сосуд головного мозга с аневризмой. Для моделирования течения крови было принято идеализированное представление сосуда с аневризмой и без нее (рис. 2).

Рис. 1 – Сосуд головного мозга с аневризмой

Поведение жидкости, описываемой моделью FENE-P, характеризуется числом We и степенью вытягивания цепочки эритроцитов L^2.

Расчеты проведены с помощью метода контрольных объемов (МКО) на неравномерной сетке со сгущением 1:300 в программном комплексе OpenFoam.

a. b.

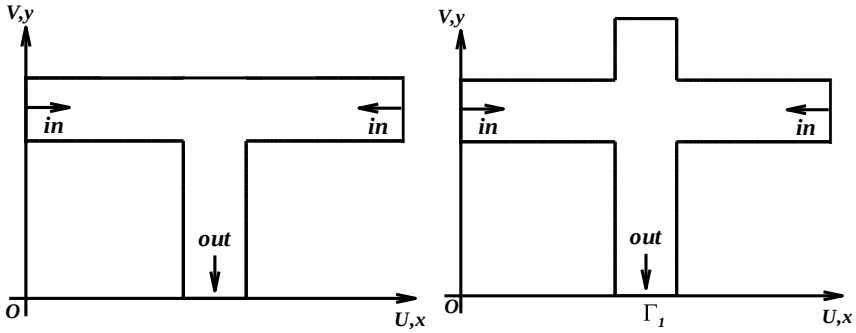


Рис. 2– Модель места разветвления кровеносного сосуда без аневризмы (a) и с аневризмой (b)

В статье приведены линии тока для двух этих случаев, изобары, изолинии разности главных напряжений, первой разности нормальных напряжений, а так же распределения основных характеристик по центральным сечениям входного и выходного канала.

Показано, что при отсутствии аневризмы течение остается симметричным, а величины основных характеристик не превышают некоторых критических значений.

Наличие аневризмы в сосуде ведет к тому, что течение крови в области бифуркации кровеносной системы становится асимметричным (при значении чисел We=0.6; L^2=100), а также изменяется напряженное состояние в жидкости. При этом пиковые значения напряжений становятся опасными как для компонент крови, так и стенок кровеносной системы.

Реологические исследования коллагенового геля

Rheological investigation of collagen gel

Тенчурин. Т.Х.; Шепелев А.Д.; Мамагулашвили В.Г.; Белоусов С.И.; Чвалун С.Н.

НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Коллаген является основным структурным белком внеклеточного матрикса человека и составляет основу соединительной ткани (более 30% общей массы белков организма). Он относится к идеальным биополимерам за счет своей биосовместимости, биоразлагаемости, способности активировать клеточную адгезию и проводить биологически сигналы. В настоящее время одним из наиболее перспективных способов получения материалов на основе коллагена является метод электроформования, который обладает следующими достоинствами: возможностью получения волокнистых материалов с размером волокна от 50 нм до 15 мкм.

В данной работе исследован образец коллагенового геля с помощью реометра AntonPaar MCR501 в измерительной системе CP50-1/TG. Полученные результаты показывают, что температурное воздействие и сдвиговая деформация приводят к колоссальному снижению вязкости коллагенового геля вследствие разрушения плотной сетки межмолекулярных связей. После прекращения деформации и постепенного понижения температуры раствор коллагена ведет себя как тиксотропная жидкость, вязкость которой постепенно восстанавливается с течением времени.

Для исследования обратимости процесса восстановления вязкости в период покоя провели тест на релаксацию в измерительной системе CC27/E/TI при 20°. Используя CR реометр при двух заданных постоянных скоростях сдвига 1 и 3000 1/с установили скорость восстановления структуры коллагенового геля (при низкой скорости сдвига) после ее разрушения (при высокой скорости сдвига). При напряжении сдвига 310 Па вязкость коллагенового геля снижается примерно в 700 раз, что характеризует коллагеновый гель как аномально вязкую жидкость. Можно предположить, что под воздействием сдвиговых усилий уменьшается степень ассоциации частиц коллагена и происходит их перераспределение в направлении деформации. После возвращения предельной скорости сдвига к начальному значению в течение 10 с происходит практически полное (91% начальной вязкости) восстановление вязкости коллагенового геля. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии денатурационных процессов в приведенном диапазоне скоростей сдвига.

Под действием температуры время восстановления вязкости геля увеличивается, что может указывать на нарушение трехспиральной конформации коллагена. Для подтверждения данного предположения были проведены исследования конформационных превращений коллагена в растворе методами ИК-спектроскопии.

Выполнены реологические испытания 2,2 % коллагенового геля в 3% уксусной кислоте в режиме CS. Полученные результаты демонстрируют увеличение площади петли гистерезиса между нагревом и охлаждением, что может свидетельствовать о начале процесса денатурации коллагена выше 35°C.

Обнаружено увеличение удельной электропроводности коллагенового геля с ростом температуры.

Методом электроформования на основе коллагена получены волокна диаметром от 200 нм до 2 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований для государственной поддержки молодых российских ученых–кандидатов наук (грант 15-33-70035/15 мол_а_мос).

Влияние гидрохлорида гуанидина и мочевины на реологические свойства адсорбционных слоев лизоцима

Impact of Guanidine Hydrochloride and Urea on Reological Properties of Lysozyme Adsorption Layers

Тихонов М.М., Миляева О.Ю., Носков Б.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет

herr-morgenstern@yandex.ru, 198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26, Институт химии СПбГУ

Поверхностные свойства растворов смесей лизоцима с денатурирующими агентами – гидрохлоридом гуанидина (GuHCl) и мочевиной – были исследованы методами дилатационной поверхностной реологии и эллипсометрии. Измерения кинетических зависимостей поверхностных свойств показывают, что денатуранты оказывают различное влияние на структуру поверхностного слоя. Увеличение концентрации GuHCl приводит к заметным изменениям кинетических зависимостей динамической поверхностной упругости и эллипсометрических углов, в то время как при добавлении мочевины наблюдается снижение величины статического поверхностного натяжения. Разница между влиянием этих двух денатурантов на поверхностные свойства других изученных глобулярных белков значительно слабее и в основном выражается в разной степени разворачивания глобулы в поверхностном слое при равных концентрациях GuHCl и мочевины.

Динамическая поверхностная упругость и поверхностное натяжение постепенно уменьшаются с ростом концентрации мочевины до 9 М, однако вид кинетических зависимостей эллипсометрического угла Δ и, следовательно, количество адсорбированного белка не претерпевают каких-либо существенных изменений. Такое поведение связано с постепенным переходом глобул лизоцима в поверхностном слое в состояние «расплавленных глобул», отличающееся отсутствием плотно упакованного ядра и подвижной третичной структурой. Эти конформационные изменения аналогичны происходящим в объемной фазе при увеличении концентрации мочевины [1]. Состояние «расплавленных глобул» сохраняется в процессе адсорбции лизоцима и для растворов этого белка не наблюдается никаких специфических эффектов, в отличие от смесей мочевины с бычьим сывороточным альбумином (БСА) или β-лактоглобулином (БЛГ) [2, 3]. Увеличение концентрации GuHCl наоборот приводит к скачкообразному переходу от монотонных к немонотонным кинетическим зависимостям динамической поверхностной упругости в узком диапазоне концентраций и сильным изменениям эллипсометрических параметров. Эти особенности свидетельствуют о разворачивании глобулы в поверхностном слое. При этом наблюдаемый эффект не так силен, как в случае растворов БСА и БЛГ. Дисульфидные связи

между удаленными друг от друга мономерами в аминокислотной цепи белка ограничивают подвижность частично развернутой молекулы лизоцима и не позволяют образовываться длинным петлям и хвостам в поверхностном слое. Полученные результаты демонстрируют высокую чувствительность поверхностных реологических свойств к конформациям белков на границе жидкость/газ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 12.38.241.2014), РФФИ и МНТ Тайваня (совместный проект № 12-03-92004-ННС_а).

Литература

- Hédoux, A.; Krenzlin, S.; Paccou, L.; Guinet, Y.; Flament, M.-P.; Siepmann, J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 13189.
- Noskov, B.A.; Mikhailovskaya, A.A.; Lin, S.-Y.; Loglio, G.; Miller, R. // Langmuir 2010, 26, 17225.
- Mikhailovskaya, A.A.; Noskov, B.A.; Nikitin, E.A.; Lin, S.-Y.; Loglio, G.; Miller, R. // Food Hydrocolloids 2014, 34, 98.

Расширение марочного ассортимента ударопрочного полистирола

The extension of marketable range of HIPS

Ткачева Е.Н., Трифонова О.М., Ахметов И.Г.

ПАО "Нижнекамскнефтехим", г. Нижнекамск

Развитие производства бытовой техники, использование в качестве изоляции в ней полиуретана, пенопластов, вспенивание которых производится циклопентаном непосредственно при сборке, способствовало появлению химически стойких марок ударопрочного полистирола (УППС).

Растрескивание полистирола под действием циклопентана является важным показателем качества, ограничивающим его применение. Ударопрочные полистиролы восприимчивы к образованию трещин в присутствии растворителя на поверхности раздела частиц каучука и фазы полистирола. Сопротивление полистирола такому виду растрескивания называется стойкостью к растрескиванию под воздействием окружающей среды (ESCR).

Для придания УППС свойств ESCR, компании, производящие синтетические каучуки, предлагают специальные марки полимеров с высокой растворной вязкостью. Также существуют другие способы повышения стойкости полистирола к внешним воздействиям: использование вещественных инициаторов, полиизобутилена, который играет роль олигомерного пластификатора [1], низкомолекулярного полибутадиена, малеинового ангидрида [2] и др.

В России устойчивого и регулярного выпуска ударопрочного полистирола марки ESCR нет, в связи с чем, разработка технологии получения УППС стойкого к растрескиванию под воздействием окружающей среды с использованием собственной сырьевой базы является актуальной задачей.

Целью данной работы являлся промышленный выпуск УППС, стойкого к растрескиванию под воздействием окружающей среды, расширение марочного ассортимента. Отработка технологии получения УППС ECSR на начальном этапе осуществлялась в лабораторных условиях с использованием: бутадиеновых каучуков собственного производства с различной динамической вязкостью, сомономера, органической перекиси. Получение опытных образцов УППС осуществляли на лабораторной установке полимеризацией в массе.

Результаты лабораторных исследований подтвердили возможность повышения стойкости ударопрочного полистирола к циклопентану при использовании бутадиенового каучука с высокой динамической вязкостью. Установлено, что это сопровождается увеличением размеров частиц каучука, снижением показателей «Глянец под углом 60°» и

«Ударная вязкость по Изоду, с надрезом». В связи с чем, для обеспечения комплекса потребительских свойств часто используют смеси каучуков с различной динамической вязкостью. Данный прием был реализован для получения опытно - промышленной партии УППС.

Выпуск опытной партии УППС осуществляли с использованием смеси полибутадиеновых каучуков с различной растворной вязкостью на промышленной установке, полимеризацией в массе в присутствии антиоксиданта, органической перекиси, регулятора молекулярной массы и сомономера.

Получена новая марка УППС 825 ESM, по своим характеристикам отвечающая требованиям, предъявляемым к масложиростойким маркам ударопрочных полистиролов. Проведены тестовые испытания у потребителей, получены положительные отзывы.

Литература

1 Патент NQ661387 B2 США. Моновиниларoматический полимер с повышенной устойчивостью к образованию трещин под действием напряжения /; заяв. 05.06.03, опубл. 02.09.03. приоритет 23.08.99 № 09/379,813 (США). - 7с.

2 Егорова, Е.И. Основы технологии полистирольных пластиков / Егорова Е.И., Коптенармусов В.Б. – СПб.: Химиздат, 2005. - 300 с.

Механизмы ползучести кальцита в присутствии воды

Mechanisms of water-assisted creep in calcite

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

Химический факультет МГУ, traskine@yahoo.com

Карбонат кальция (как правило, в модификации кальцита) – один из самых распространенных породообразующих минералов, широко используемый в различных областях человеческой деятельности. Механическое поведение мела, известняка и мрамора при воздействии как природных, так и антропогенных факторов интенсивно изучается в связи с такими задачами как оценка коллекторских свойств нефтегазовых резервуаров, сохранение архитектурных и скульптурных памятников, повышение качества строительных материалов и т.д. Механизмы деформации и разрушения кальцита в значительной степени определяются средой, в которой происходят эти процессы, причем наиболее заметное действие оказывают водные среды. Самым ярким эффектом является ускорение деформации по механизму рекристаллизационной ползучести (растворение–переосаждение, pressure solution), состоящему в растворении материала под напряжением с образованием пересыщенного раствора, массопереносе через жидкость и переосаждении в ненапряженных участках.

В данном сообщении рассмотрено деформационное поведение природных и синтетических образцов кальцита в контакте с насыщенным водным раствором $CaCO_3$ с целью выяснения роли рекристаллизационной ползучести на различных этапах деформации. Испытания образцов проводили в режиме постоянной сжимающей нагрузки с регистрацией вертикального смещения с интервалом от 1 до 60 сек; точность измерений составляла 0.1 мкм. Средой испытаний служил осушенный декан или насыщенный водный раствор $CaCO_3$ (pH 8,2–8,3), изолированный от воздуха. Производилось вдавливание шарика радиусом r = 2 мм в полированные образцы метаморфизованного каменноугольного известняка или уплотнение в матрице диаметром 10 мм порошка карбоната кальция марки ЧДА с размером зерна около 40 мкм. Предварительно образцы выдерживали несколько часов под нагрузкой F = 45 Н, которую затем снижали до 15 Н. При этом в присутствии декана дальнейшей деформации не происходило; в водной среде образцы продолжали деформироваться.

Полученные результаты подтвердили давно известный факт: карбонат кальция относится к числу материалов, механические свойства которых заметно изменяются под действием воды. Наблюдаемые качественные особенности (значительная величина эффекта облегчения деформации, длительность его проявления, отсутствие порога в области малых напряжений) позволяют предположить, что вероятным механизмом ускоренной деформации

может служить рекристаллизационная ползучесть. В данной работе предпринята попытка количественной интерпретации полученных экспериментальных данных.

Ранее нами были получены приближенные выражения для скорости ползучести при вдавливании сферического индентора. В общем случае смешанного диффузионно-кинетического режима зависимость глубины погружения h от времени t описывается формулой

$$\frac{dh}{dt} = \frac{AB}{Ah^2 + Bh}, \text{ где } A = \frac{\kappa\omega F}{2\pi rRT}, \quad B = \frac{Dc_0\omega F\delta}{2\pi r^2 RT}$$

(κ – константа скорости растворения, ω – мольный объем кальцита, c_0 – его исходная растворимость, δ – средняя толщина жидкой прослойки между индентором и образцом, D – коэффициент диффузии растворенного вещества). Подстановка в это выражение рассчитанных параметров A =7,4 × 10^{-16} м^2/с и B = 6,3 × 10^{-23} м^3/с позволяет сделать вывод, что во всем интервале глубин проникновения индентора режим рекристаллизационной ползучести должен контролироваться диффузией. Действительно, согласно экспериментальным данным, для t > 10 ч. зависимость $h^3(t)$ хорошо аппроксимируется линейной функцией, что согласуется с приближенным видом выражения для скорости в интегральной форме.

Полагая, что деформация в процессе уплотнения порошков развивается в условиях “взаимного индентирования” частиц при постепенном снижении действующих напряжений на контактах из-за роста их площади, можно воспользоваться тем же уравнением, внеся в коэффициенты A и B изменения, соответствующие такой схеме упаковки порошка:

$$A^* = \frac{2\sqrt{3}\kappa\omega F h_0^2}{\pi SdRT}, \quad B^* = \frac{4\sqrt{3}Dc_0\omega F\delta h_0^3}{\pi Sd^3RT},$$

Где d – средний размер частиц, h_0 – начальная высота засыпки порошка, S – площадь сечения канала матрицы.

Подстановка в уравнение расчетных значений A^* = 2,4 × 10^{-13} м^2/с и B^* = 1,1 × 10^{-16} м^3/с показывает, что при не очень больших степенях деформации процесс должен протекать в смешанном режиме, близком к кинетическому.

Для деформации 2 – 2,5 % ее скорость лежит в пределах от 8,3 × 10^{-10} до 6,2 × 10^{-10} м/с (расчет для смешанного режима) и от 2 × 10^{-9} до 5 × 10^{-10} м/с (эксперимент).

Анализ полученных результатов дает представление о последовательности процессов, происходящих при нагружении кальцита в инертных и растворяющих средах, и позволяет установить этап, на котором обязательным условием деформации становится растворение. Для этого необходима схема, связывающая измеряемые величины с параметрами, характеризующими напряженное состояние, кинетику растворения и скорость массопереноса. Контакт индентор–поликристалл может быть описан сравнительно просто, хотя в оценке средней толщины межфазных водных прослоек неизбежен некоторый

произвол, связанный с неоднородностью их структуры. Несмотря на это, вывод относительно диффузии как лимитирующей стадии в серии экспериментов по индентированию мало зависит от выбора величины δ и согласуется с общепринятыми представлениями о закономерностях рекристаллизационной деформации на контактах с большой площадью.

Применимость подобной же схемы для описания деформации единичных контактов в уплотняемом порошке и правомерность ее распространения на весь полидисперсный ансамбль частиц, вообще говоря, далеко не очевидны. Тем не менее, величина измеренной скорости ползучести не очень сильно отличается от значений, рассчитанных для смешанного режима, близкого к кинетическому. Расчет показывает, что диффузионный поток становится лимитирующим фактором только начиная со степеней уплотнения порошка более 5%, что согласуется с экспериментальными результатами, приведенными в литературе.

Реология сырья, полуфабрикатов и готовых макаронных изделий

Rheology of raw materials, semifinished products and ready noodles

Черных В.Я., Сарбашев К.А.

Федеральное государственное автономное научное учреждение «Научно-исследовательский институт хлебопекарной промышленности» ФАНО, РАН.

107553, Москва, ул. Большая Черкизовская 26а

Технология макаронных изделий относится к экструзионной технологии, использующей крошкообразную (гранулированную) тестовую массу после замеса с влажностью в пределах 32-34%.

Основным сырьем для производства макаронных изделий являются крупитчатые продукты помола высокотвердозерных сортов пшеницы ботанических видов Triticum durum и Triticum turgidum. В России такие продукты помола называют крупкой, в Италии - сэмола, в Англии (и англоязычных странах) – семолина. Кроме высокотвердозерных сортов пшеницы в РФ выращиваются также сорта твердозерные и мягкозерные, которые относятся к ботаническому виду Triticum aestivum, являющиеся основным сырьем при помоле муки для производства хлеба и мучных кондитерских изделий.

Макаронные изделия из крупки имеют в сухом виде янтарно-желтый, золотистый цвет, высокую прочность и стекловидный излом, после длительной варки оставляют прозрачную варочную воду, не теряют своей формы, не склеиваются между собой, имеют светло-желтый цвет, приятный аромат и вкус. Мука для производства макаронных изделий должна соответствовать требованиям ГОСТ 52668-2006 «Мука из твердой пшеницы для макаронных изделий. Технические условия».

При производстве макаронной крупки на мукомольных заводах при подготовке помольной смеси к высокотвердозерным сортам пшеницы Triticum durum и Triticum turgidum добавляют определенное количество твердозерных сортов пшеницы Triticum aestivum - до 15%.

В ГОСТе 9353-90 «Пшеница, требования при заготовках и поставках» технологические свойства пшеницы, используемой для производства макаронных изделий, указываются следующие физико-химических характеристики (ФХХ): массовая доля влаги, натура, стекловидность, массовая доля и качество клейковины. Как видно из перечня ФХХ отсутствует основополагающий параметр технологических свойств пшеницы - это показатель твердозерности. Что касается ГОСТа 52668-2006, то он не регламентирует значения критических точек ФХХ макаронной крупки, обеспечивающих получение макаронных изделий со стабильными показателями качества.

Поэтому целью настоящей работы является разработка показателей твердозерности пшеницы и определение технологических свойств макаронной крупки на основе комплексной оценки реологического поведения зерна пшеницы, макаронного теста и готовых макаронных изделий, а также на основе мониторинга динамики протекания операций замеса пшеничного теста и прессования макаронных изделий в лабораторных условиях.

Для реализации поставленной цели были использованы две лабораторные информационно-измерительные системы (ЛИИС): одна на базе прибора «Do-corder DCE», позволившая при подключении к нему измельчителя отработать метод контроля твердозерности пшеницы по следующим показателям: максимальному значению крутящего момента ($M_{кр.}$, *Н·м*) на приводе конического вальца измельчающего устройства; количеству удельной механической энергии ($S_{уд.}$, *кДж/(кг·с.в.)*), затраченной на измельчение зерна с учетом его влажности и индексу прочности ($I_{пр.}$, *Н·м/%·с.в.*) – отношение величины максимального крутящего момента ($M^{max}_{кр.}$, *Н·м*) к выходу муки ($B_{м.}$, *%*), полученной при просеивании шрота через сито с размером ячеек 160мкм, а при подключении лабораторного макаронного агрегата «ЛМА-1» [1] - реализовать мониторинг динамики протекания технологических операций замеса пшеничного теста (с гранулированной структурой) и прессования макаронных изделий.

Вторая информационно-измерительная система, включающая прибор «Структурометр СТ-2» [2], использовалась для определения реологических свойств макаронного теста и готовых макаронных изделий.

В ходе работы была проведена классификация анализируемых сортов пшеницы по «индексу прочности» и даны рекомендации по их использованию при производстве макаронных, хлебобулочных и мучных кондитерских изделий. Разработаны методы контроля реологического поведения макаронного теста при замесе и прессовании, а также методы оценки показателей текстуры готовых макаронных изделий.

Литература:

1. Черных В.Я., Митин В.Ю., Сарбашев К.А. Формирование требований к современному лабораторному макаронному агрегату // Хлебопечение России. - 2015. - № 5. - С. 26-28;
2. Черных В.Я. Информационно-измерительная система на базе прибора «Структурометр СТ-2» для контроля реологических характеристик пищевых сред. Четвертая научно-практическая конференция с международным участием «Управление реологическими свойствами пищевых продуктов». Сборник материалов /Отв. ред. д.т.н., проф. Черных В.Я. – М: Издательский комплекс «Буки веди», 2015. – 180с.

Верификация многомодовой реологической модели при описании вискозиметрических функций расплавов полимеров

Черпакова Н.А. [1], Кондратьева О.А. [1], Мерзликина Д.А. [1], Пышнограй Г.В. [2], Пышнограй И.Г. [1], Гельфанд Е.М. [1]

[1] Алтайский государственный технический университет, Барнаул

[2] Алтайский государственный педагогический университет, Барнаул

Существование множественности релаксационных процессов при описании динамики текучих полимерных сред проявляется уже в случае исследования течений разбавленных растворов гибкоцепных монодисперсных полимеров. Увеличение концентрации полимера в системе приводит к появлению зацеплений макромолекул, то есть между частями макромолекулы возникают «длинномасштабные» взаимодействия. Это приводит к дополнительным слагаемым в тензоре напряжений полимерной системы или к учету новых релаксационных процессов. Несмотря на это, в основу описания динамики концентрированных полимерных систем должна быть положена достаточно надежная реологическая модель, полученная с использованием мезоскопического подхода. В качестве такой модели в работе используется модифицированная реологическая модель Виноградова – Покровского. Особенностью этой модели является учет тензорного характера коэффициента трения бусинок, который связан с наведенной анизотропией сдвигового потока. Такая анизотропия определяется размерами и формой макромолекулярного клубка и это приводит к появлению в уравнениях динамики соответствующих коэффициентов. Обобщение этой модели на многомодовый случай содержит большое число параметров отвечающих как за область линейной вязкоупругости так и проявляющихся при больших градиентах скорости. При этом оценка этих параметров становится серьезной математической проблемой, которая требует специального рассмотрения.

Вначале были рассмотрены параметры, отвечающие за линейную вязкоупругость. Это набор времен релаксации, задающий масштабы релаксационных процессов, и набор вязкостей, описывающий вклад каждого из процессов в тензор напряжений. Еще одним существенным параметром является число учитываемых релаксационных мод. Показано, что оценка этих параметров достаточно надежно выполняется на основе сравнения теоретических и экспериментальных частотных зависимостей для составляющих динамического модуля сдвига. При этом значения размерных параметров могут быть найдены с помощью стандартных процедур корреляционного анализа. Не останавливаясь на деталях вычислений, посмотрим, как влияет n-число мод на точность построенных моделей. Это связано с тем, что в литературе часто рассматривается десяти- и более модовые приближения. Так как в дальнейшем полученные модели используются для описания более

сложных течений, например, течений в сходящихся каналах, расчеты которых требуют существенных затрат машинного времени, то встает вопрос, не является ли такое число учитываемых мод при оценке соотношений линейной вязкоупругости чрезмерным.

Из расчетов видно, что приближения с одним временем релаксации можно считать удовлетворительно только в узком (один десятичный порядок) диапазоне частот. В то же время приближения с тремя и пятью модами позволяют перекрывать диапазон в шесть порядков. И если для трех мод на расчетных зависимостях видны точки перегиба, то для пяти и более мод этого уже не наблюдается.

Для того чтобы подобрать значения параметров анизотропии были рассмотрены четыре вида зависимостей нелинейных параметров от номера моды. Первой рассмотрена немонотонная зависимость с переходом через максимум. Далее была рассмотрена немонотонная зависимость с переходом через минимум. Еще две зависимости описывали монотонное возрастание и убывание параметров модели от номера моды.

При сравнении с экспериментальными данными для стационарной вязкости при одноосном растяжении зависимости с переходом через максимум и монотонным убыванием показали наилучший результат.

Таким образом, можно сделать вывод, что предложенный алгоритм определения параметров многомодовой реологической модели позволяет модели удовлетворительно описывать стационарные и нестационарные зависимости вискозиметрических функций расплавов разветвленных полимеров. Также приведенный анализ показал, что для обеспечения необходимости точности расчетов по реологическим моделям нет необходимости учитывать большое число мод. Для инженерных расчетов достаточен учет трех или пяти релаксационных процессов. При этом можно ожидать, что эта модель окажется пригодной и для концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров. Также можно использовать эту модель и для моделирования более сложных течений текучих полимерных сред.

Эффект памяти в СВС-материалах

The shape memory in the SHS materials

Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8.

СВС-материалы в интересующей области высоких температур представляют собой специфические реологические объекты. Они уже не являются совокупностью отдельных частиц, а обладают непрерывным связанным каркасом, пропитанных большим количеством разнообразных по размеру пор, напоминая своим видом губку. Структура каркаса может формироваться непосредственно в волне горения или далеко за ее пределами. Последнее является причиной протекания процессов формирования конечной структуры материала и после окончания процесса горения, что служит предпосылкой изменения таких структурно-чувствительных свойств материала, как вязкость, упругость и пластичность. От длительности процесса и глубины процессов структурных превращений, может изменяться степень нелинейности реологического поведения, но и проявляться комбинация этих различных свойств.

В технологической практике СВС-экструзии возможно проявление различных реологических эффектов, которые ранее наблюдались при экструзии полимерных материалов. В настоящем докладе пойдет речь об синтезе и экструзии керамического материала на основе системы B2O3 – Cr2O3 – Al. В результате горения указанной системы в режиме СВС образуется материал, состоящий из оксида алюминия с распределенными в нем частицами борида хрома. Далее синтезированный материал экструдировался в матрицу с диаметром выходного отверстия 3 мм, схема процесса приведена на рисунке 1.

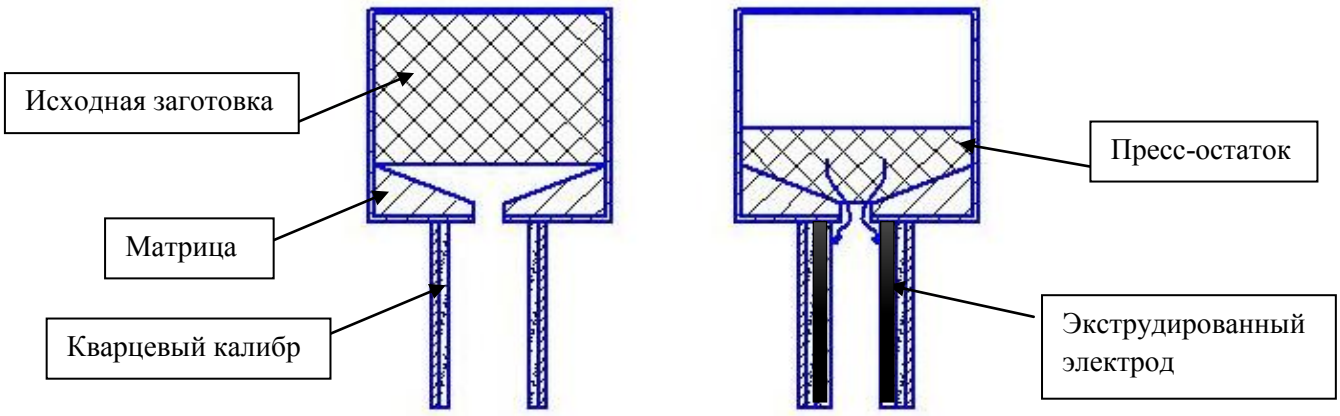


Рисунок 1 – Схема процесса СВС-экструзии

В результате экструзии был получен полый электрод с толщиной стенки 1-2 мм. Авторы полагают, что данное явление основано на эффекте разбухания струи: большой объем пластичного материала попадая в отверстие малого диаметра накапливает в себе упругую деформацию, затем при выходе из отверстия возникающие нормальные напряжения растягивают материал, который кристаллизуется на стенках холодного калибра. За счет того, что диаметр калибра больше, чем выходное отверстие матрицы, в сочетании с течением под давлением, материал не способен заполнить весь объем калибра, в результате чего образуется полость.

В ходе СВС-экструзии были получены стержни на основе системы B_2O_3-Cr_2O_3-Al диаметром 4 и 6 мм с внутренним диаметром 2 и 3 мм соответственно в зависимости от используемого калибра. Полученные стержни планируется применять в качестве электродов для нанесения защитных покрытий на металлические подложки методом электроискрового легирования. Полые электроды необходимы на нанесения покрытий при повышенных энергетических режимах, при которых сильно разогревается электрод и происходит его выгорание. Для охлаждения электрода или создания защитной среды в зоне легирования через образованную полость подают газы. Применение разработанных полых электродов в ряде случаев позволяет получить покрытия с повышенными физико-механическим характеристиками.

Работа выполнена по программе ОХНМ РАН № III.5.

Реологические основы формования кондитерских изделий с начинками

Rheological bases of forming of confectionery products with fillings

Чувахин С.В.

ФГБОУ ВПО Московский государственный университет пищевой промышленности

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, 11

Успехом современного кондитерского производства является оптимальное сочетание высокого качества и сбалансированной пищевой ценности продукции с минимальными затратами на ее производство. Конкуренция заставляет производителей расширять ассортимент продукции. Одним из направлений является разработка комбинированных изделий, представляющих собой сочетание различных по природе и свойствам компонентов. Для массового производства таких изделий используют высокотехнологичные поточно-механизированные линии. Одним из возможных путей решения проблемы ресурсосбережения состоит в переходе от однооперационных машин и аппаратов, связанных транспортирующими устройствами, к агрегатам, осуществляющим технологические и транспортные операции в одном объеме.

Неизменным спросом пользуются кондитерские изделия с начинкой, например типа «Ассорти». При формировании осуществляется следующие операции: отливка оболочки без донышка --> вибрация --> охлаждение --> формирование оболочки --> заполнение оболочки начинкой --> вибрация --> охлаждение --> подогрев --> отливка донышка --> вибрация --> срезка донышка --> вибрация --> окончательное охлаждение. Кинематическая схема привода отливочного оборудования сложна, комплекс оборудования для осуществления этих операций занимает значительную долю производственных площадей.

Использование современных систем частотных приводов, достижения электроники позволило разработать для производства мучных, сахаристых и др. кондитерских изделий с начинкой процесс «Один шаг» (OneShot), позволяющий сократить формирование изделия до двух операций: отсадка заготовки > охлаждение. В настоящее время разработано оборудование, позволяющее за одну операцию сформировать изделие с двумя и тремя начинками.

Однако, этот процесс предъявляет более жёсткие требования к структурно-механическим характеристикам составляющих изделие масс. Соотношение долей материала оболочки и начинок предписывается рецептурой. Поддержание рецептурного состава при отсадке во-многом зависит от соотношения вязкостей материала оболочки и начинок. Следовательно, температурные режимы требует тщательного контроля и согласования, так как от этого зависит вязкость масс.

Адгезия к волокнам и пропитка расплавами термопластов волокнистых наполнителей

*Чумасова Е.А. * , Кулезнев В.Н.*, Котомин С.В.***

**Московский технологический университет (МИТХТ)*

*** Институт Нефтехимического синтеза РАН*

При формировании волокнистых композитов с термопластичной матрицей существенное значение для достижения высоких физико-механических характеристик материала имеет адгезионная прочность связи волокно - матрица и качество пропитки волокнистого наполнителя расплавом полимера, связанная с заполнением капиллярно-пористой структурой наполнителя связующим и его смачиваемостью.

Исследована адгезия термопластов ПА-66, САН к арамидным нитям Армос и Кевлар методом вырыва из петли, а также капиллярная пропитка расплавами этих термопластов нитей. Было установлено, что скорость пропитки нитей расплавом САН превышает скорость пропитки расплавом ПА-66, несмотря на меньшую вязкость последнего, что может быть связано с лучшей смачиваемостью поверхности волокон расплавом САН. Адгезия САН к волокнам также оказалось выше, чем в случае ПА-66, что также свидетельствует о лучшей смачиваемости волокон расплавом САН.

Также исследована зависимость энергии активации вязкого течения ПА-66 и ПЭТФ при фильтрации через слой нетканого волокнистого материала из арамидных и углеродных волокон. Выявлено, что энергия активации течения и проницаемость наполнителя неоднозначно зависит от давления полимерного расплава при пропитке, что может быть связано с изменением размеров капиллярно-пористой структуры наполнителя под давлением и неньютоновским характером течения расплава. Установлена сильное влияние влажности ПЭТФ на характер кривых течения и энергию активации вязкого течения, которая в зависимости от влажности полимера может изменяться в несколько раз.

Особенности реологического поведения протонных олигомерных ионных жидкостей катионного типа с двумя типами основных центров в узкой области низких температур

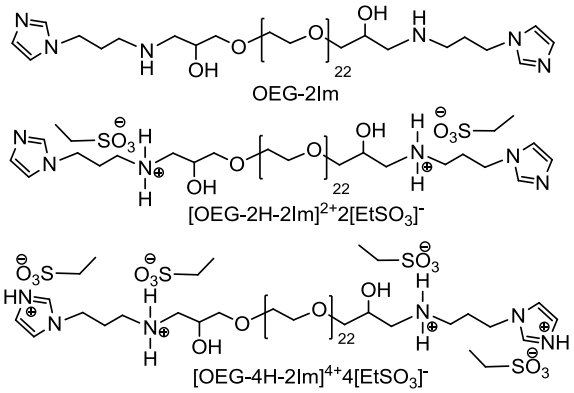
Features of rheological behavior of protic cationic oligomeric ionic liquids with two types of basic centers in a narrow range of low temperatures

Шумский В.Ф.[1], Шевченко В.В.[1], Гуменная М.А.[1], Гетманчук И.П.[1], Королович В.Ф.[2], Стрюцкий А.В.[1], Клименко Н.С.[1]

[1]Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkovskoe Shosse 48, Kiev, 02160, Ukraine

[2]School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332 (USA)

Возможность сочетания уникальных свойств ионных жидкостей с олигомерным состоянием вещества предопределило возрастающий интерес к синтезу и изучению особенностей структуры и свойств данного типа соединений [1, 2]. Широкие возможности изменения строения ионно-жидкостных групп в сочетании с существенным влиянием концевых групп олигомеров на их структуру и свойства открывает новые пути направленного изменения свойств олигомерных ионных жидкостей (ОИЖ).



Нами разработан синтез нового типа протонных ОИЖ катионного типа, содержащих в своём составе два основных центра различной силы. Эти ОИЖ являются вязкими жидкостями при комнатной температуре. Они характеризуются наличием гибкой олигооксиэтиленовой цепи с относительно жёсткими фрагментами на концах. В состав последних входят более основная вторичная аминогруппа и N-метилимидазольный гетероцикл (OEG-2Im). Перевод их в ионную форму осуществлялся нейтрализацией этансульфокислотой как обоих основных центров ($[OEG\text{-}4H\text{-}2Im]^{4+}4[EtSO_3]^-$), так и только вторичных аминогрупп ($[OEG\text{-}2H\text{-}2Im]^{2+}2[EtSO_3]^-$). Указанная амфифильность ОИЖ в сочетании с изменяемой степенью ионности концевых фрагментов и наличием в их составе ОН группы, способной к образованию водородных связей, предопределяет возможность различной самоорганизации данных ОИЖ и характера их отклика на внешнее воздействие.

Ионные жидкости – это хорошая среда для самосборки различных амфифильных молекул, исходным моментом для которой является мицеллообразование. Мы предполагаем, что в ОИЖ образуются мицеллы при критической концентрации ионных групп. При этом,

реализуется одно из необычных свойств мицелл [3]: внезапность мицеллообразования и появление сразу больших супрамолекулярных агрегатов, таких, как представленные на рис.1. Здесь видно образование агрегатов двух типов: для $[OEG\text{-}2H\text{-}2Im]^{2+}$ $2[EtSO_3]^-$ – это продольные волокна длиной ~ 100 мкм и субмикронной толщины (а, б) и сферолиты (в, г), а для $[OEG\text{-}4H\text{-}2Im]^{4+}$ $4[EtSO_3]^-$ только сферолиты диаметром ~ 40 мкм. Все эти структуры разрушаются при повышении температуры и под воздействием сдвиговых напряжений. Но они способны восстанавливаться при охлаждении в покое и (или) малоамплитудном осциллирующем деформировании во временном промежутке от нескольких часов (образец $[OEG\text{-}4H\text{-}2Im]^{4+}$ $4[EtSO_3]^-$) до 1,5 суток (образец $[OEG\text{-}2H\text{-}2Im]^{2+}$ $2[EtSO_3]^-$).

Особенности реологического поведения ОИЖ:

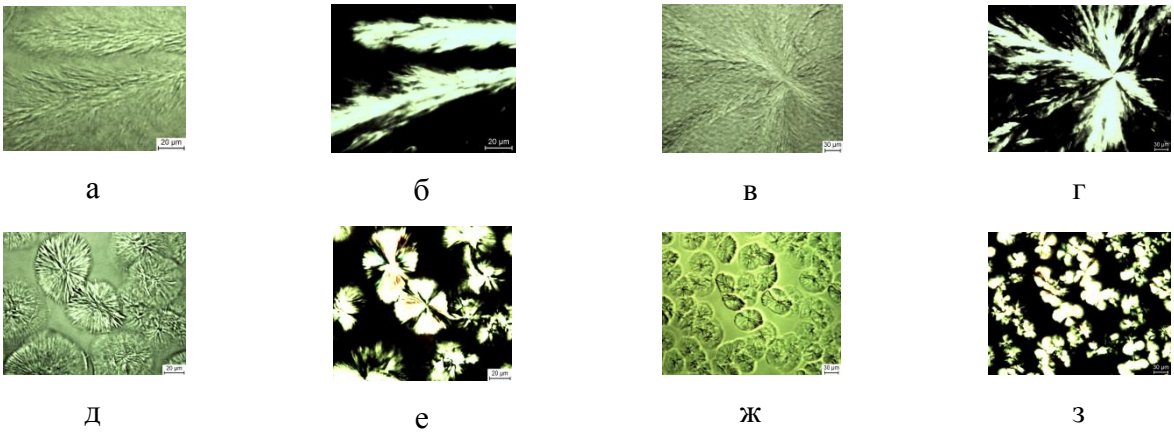


Рис. 1. Микрофотографии ионных олигомеров ($[OEG\text{-}2H\text{-}2Im]^{2+}$ $2[EtSO_3]^-$ (а–г)) и ($[OEG\text{-}4H\text{-}2Im]^{4+}$ $4[EtSO_3]^-$ (д–з)) в обычном (а, в, д, ж) и поляризованном (б, г, е, з) свете при температуре 20 ^oC. Увеличение 500х (а, б, д, е) и 225х (в, г, ж, з).

1. При $T < 30^oC$ слабая зависимость G' и G'' от температуры, $G' >> G''$; при этом $G' \approx 10^7$ Па является не зависящим от частоты равновесным значением модуля, на два порядка превышает равновесное значение G' для гибкоцепных аморфных полимеров и соответствует G_0 для линейных и сшитых полиуретанов. Наблюдается кроссовер зависимостей G' и G'' от амплитуды деформации γ, т.е. момент когда $G' = G''$ напоминает гель-точку при реакции отверждения реакционноспособных олигомеров.
2. При $T = 30^oC$ критическое состояние ОИЖ, $G' = G''$ до $\gamma = 2\%$, при больших деформациях $G' < G''$.
3. В области обратимого температурного перехода (~30^oC) вязкоупругие характеристики изменяются на 5–6 порядков. Наблюдается корреляция с данными ДСК и светорассеяния.
4. При $T > 30^oC$ ОИЖ становится вязкоупругой олигомерной жидкостью (полностью разрушаются ионные связи), вязкость которой (~ 3 Па с) соответствует значению ньютоновской вязкости неионизированной жидкости OEG-2Im.

5. В области температур 20–30°C реологическое поведение ОИЖ подобно поведению термотропных и лиотропных ЖКП [4]: на зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига можно выделить три участка, отвечающим трем различным механизмам течения: предел текучести, монодоменное течение и аномалия вязкости, обусловленная типичным для полимеров релаксационным механизмом.

[1]. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Bliznyuk V.N., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Tsukruk V.V. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids // Polymer. – 2014. – 55, 16. – P. 3349-3359.

[2]. Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. Architecture, assembly, and emerging applications of branched functional polyelectrolytes and poly(ionic liquid)s // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – 7. 23. – P. 12570-12596.

[3]. Русанов А.И. Удивительный мир мицелл // Коллоид. ж. –2014.–76, 2.–С. 139–144.

[4]. Куличихин В.Г. Реологические свойства жидкокристаллических полимеров, с. 331–371 / Жидкокристаллические полимеры, под ред. Н.А.Платэ, М.: Химия, 1988, 415 с.

Данное исследование выполнено в рамках The Program on Fundamental Studies of the National Academy of Sciences of Ukraine «Fine Chemicals» и при поддержке National Science Foundation DMR 1505234 and CBET-1402712 grants (USA).

Malvern KDSI

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕШЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ИССЛЕДОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

- Демонстрационно-методические центры в Санкт-Петербурге и Москве
- Проведение бесплатных выездных семинаров-практикумов для работы с образцами
- Техническая и методическая поддержка

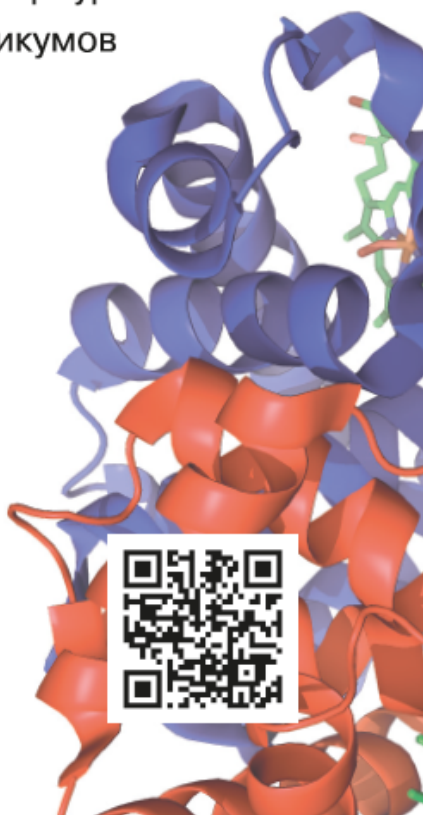
Решения Malvern: Доступность передовых технологий

ООО «КД Системы и Оборудование»
официальный торгово-технический представитель в России

Центральный офис и демонстрационно-методический центр:
197375 • Санкт-Петербург • ул. Вербная, д. 27 А
Телефон/факс: +7 (812) 319-55-71/72

127106 • Москва • Гостиничный проезд, д 4Б, офис 517
Телефон: +7 (495) 640-55-71

Web-сайт: www.kdsi.ru • www.malvern.ru
E-mail: sales@kdsi.ru

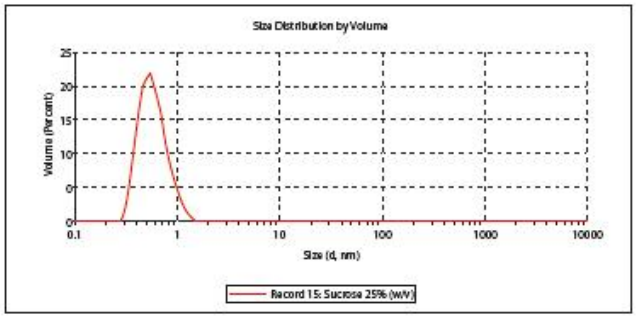


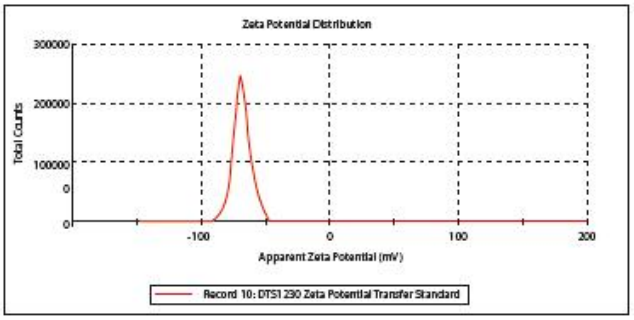
Malvern

KDSI

СЕРИЯ ZETASIZER NANO
ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ, ПРОСТОТА, УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ

- Коллоидные системы и эмульсии
- Микрореология
- Фармацевтические дисперсии
- Липосомы и везикулы
- Белки
- Дзета-потенциал частиц и поверхностей
- Чернила, тонеры и пигменты
- Водоочистка – оптимизация дозировки флокулянтов

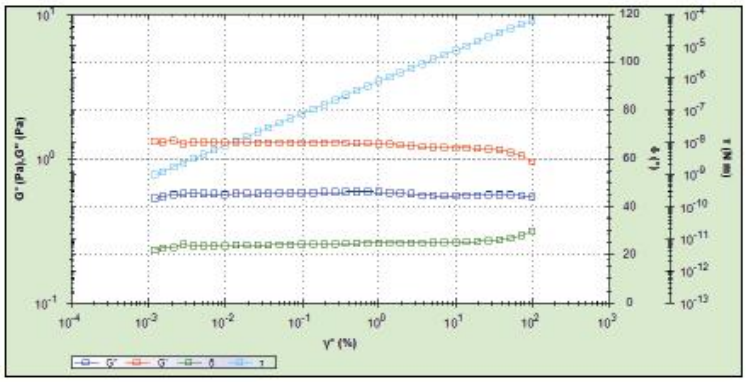




РОТАЦИОННЫЕ РЕОМЕТРЫ KINEXUS
ИННОВАЦИОННЫЙ ПОДХОД К РЕОМЕТРИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Компания Malvern не только осуществила реинжиниринг высокотехнологичного реометра BOHLIN Instruments, но и кардинально изменила подход к работе и взаимодействию с оборудованием.
Kinexus – реометрическая платформа нового поколения.

- Все режимы реологических испытаний (скорость, напряжение, деформация)
- Исключительные характеристики вертикального профиля
- Уникальный интерфейс программного обеспечения rSpace
- Широкий выбор измерительных геометрий
- Полное протоколирование истории эксперимента
- Уникальные модули температурного контроля кассетного типа



СПИСОК АВТОРОВ

А

Акентьев А.В. 39
Амирова Л.М. 54
Амирова Л.Р. 54
Анисимова С.В. 82
Антонов С.В. 40
Аринина М.П. 41
Аринштейн А. 11
Ахметов И.Г. 68, 161
Ахуба Л.О. 44, 46

Б

Бабичева Т.С. 48
Бадажков Д.В. 12
Бадмаев Б.Б. 73
Баешко А.А. 96
Бажин П.М. 50, 170
Базилевский А.В. 12, 14
Балабаев Н.К. 52
Балькаев Д.А. 54
Баркая В.С. 44, 46
Батыршин А.З. 54
Беззаметнов О.Н. 54
Белоусов С.И. 106, 157
Бирман М. 11
Богословский А.В. 56, 95
Бондаренко Г.Н. 112
Борисенко В.Н. 68
Бородин И.П. 52
Бранцева Т.В. 40
Быков А.Г. 58
Быкова Н.Ю. 60

В

Вагнер С.А. 31
Васильев Г.Б. 11, 62
Викторова Е.Н. 107
Виланская С.В. 96
Волков В.С. 64
Вольфсон С.И. 16
Воронько Н.Г. 65
Вшивков С. А. 66

Г

Галимова Е.М. 68
Галкин В.М. 56
Гарифуллин Ф.А. 155
Гегель Н.О. 48
Гельфанд Е.М. 168
Герасин В.А. 109, 123, 125
Гетманчук И.П. 174
Голова Л.К. 112
Гончаровский Д.А. 100
Горбаткина Ю.А. 151
Горбунова И.Ю. 70, 92
Грачева А.В. 142
Гуменная М.А. 174
Гурфинкель Ю.И. 71

Д

Дамдинов Б.Б. 73
Дембелова Т.С. 73
Демьянов А.А. 74, 76
Деркач С.Р. 18, 65
Дорошенко Ю.Е. 92
Дуплякин Е.О. 78

Е

Евтушенко А.М. 80

Емельянов Д.Н. 82

Емельянов С.В. 84

Ершова Л.И. 44, 46

Ж, З

Жиронкина Н.В. 70

Забродина Э.Р. 54

Задымова Н.М. 19

Затонских П.В. 149

Зверев Ф.С. 134

Зиганшин Р.Х. 87

Золотарев В.А. 21

Зуев К.В. 84

Зуссман Э. 11, 62

И

Иванов В.С. 85

Игнатенко В.Я. 40

Ижик А.П. 84

Ильин С.О. 23, 40, 41, 130, 143

Ильясов Р.А. 136

Ионова В.Г. 87

Исупова Л.А. 102

К

Калиниченко В.А. 12

Касилов В.П. 90

Кербер М.Л. 70, 92

Киреев В.В. 70

Кирсанов Е. А. 93

Кислогубова О.Н. 90

Клещева Н.А. 125

Клименко Н.С. 174

Климович Л.Г. 147

Клюев И.Ю. 151

Ковалева Ю.А. 71

Кожевников И.С. 95

Козловская А.Э. 118

Колкин А.В. 80

Кондратьева О.А. 168

Коробейникова О.А. 68

Коробко Е.В. 96, 98

Королев А.А. 107

Королович В.Ф. 174

Корячкин В.П. 100

Костенко В.А. 92

Костюк А.В. 40

Котомин С.В. 101, 173

Кошелев В.Б. 71

Кошелев К.Б. 104, 114

Кравченко И.В. 31

Красуля О.Н. 80

Крашенинникова И.Г. 80

Кролл Л. 16

Кругляков В.Ю. 102

Крутиков Д.М 78

Кузнецов А.Е. 104

Кузнецов Н.М. 106

Кузнецова Л.К. 112

Кулезнев В.Н. 25, 26, 173

Куликовская Н.А. 102

Куличихин В.Г. 26

Курганов А.А. 107

Куренков В.В. 109

Курменев Д.В. 90

Кутенина А.П. 142

Кутузова Э.Р. 155

Кучин И.В. 111

Кучина Ю.А. 65

Л

Ланцова В.Б. 87

Ланцушки А. 62

Лин М.Д. 71

Лиховецкая З.М. 44, 46

Луговцов А.Е. 71

Лядинская В.В. 30

Ляпин А.Ю. 134

М

Макаров И.С. 112

Макарова В.В. 143

Макарова Д.Н. 73

Макарова Н.А. 104, 114

Максимов А.С. 116, 118

Малкин А.Я. 19, 23, 26, 29, 41

Малюкова Е.Б. 90

Мамагулашвили В.Г.157

Марчук А.А. 102

Мачихин С.А. 120

Менделеев Д.И. 123

Меняшев М.Р. 125

Мерзликина Д.А. 168

Меркулов А.А 80

Мещерякова Л.М. 44, 46

Миляева О.Ю. 126, 159

Мирзоев А.А. 128

Миронова М.В. 112, 130

Михайлов А.В. 30

Мохирева К.А 132

Н

Неклюдова А.А. 74, 76

Несын Г.В. 134

Никифоров А.А. 16

Николаев В.Ф. 136

Новик Е.С. 98

Новикова З.А. 98

Новосадов В.С. 138, 140

Носков Б.А. 30, 39, 58, 126, 159

О, П

Онучин Д.В. 70

Охотина Н.А. 16

Павлова Г.А. 70

Патлажан С.А. 31

Пляшкевич В.А. 12

Покидько Б.В. 142

Полякова М.Ю. 41, 143

Попова Т.П. 107

Постнов Е.М. 146

Приезжев А.В. 71

Пышнограй Г.В. 104, 114, 168

Пышнограй И.Г. 168

Р

Ринберг Р. 16

Рогальская Е.А. 147

Рожков А.Н. 12, 14

Русинова Е.В. 66

С

Сабекия Ж.Дж. 46

Салахов И.И. 54

Самсонова Н.Н. 147

Сарбашев К.А. 166

Свистков А.Л. 132

Семаков А.В. 101, 146, 149

Серышева Г.С. 39

Сивов Н.А. 125

Симонов Я.И. 163

Сиротин И.С. 70
Скворцов И.Ю. 101, 112, 149
Скворцова З.Н. 19, 163
Скрябнев Г.В. 54
Смирнова Н.М. 40
Соколан Н.И. 65
Соколова И.А. 71
Солиман Т.С. 66
Солодилов В.И. 151
Сопотов Р.И. 92
Старожицкая А.В. 123
Стипанюк К.В. 118
Столин А.М. 33, 50, 170
Стрелец Л.А. 153
Стрелюхина А.Н. 120
Стрюцкий А.В. 174
Субботин А.В. 35
Султанова Р.Б. 136
Суриков П.В. 25
Сутормина Е.Ф. 102

Т, У
Тазюков Ф.Х. 155
Тенчурин. Т.Х. 157
Терешин А.К. 146
Тихонов М.М. 159
Ткач Е.Н. 87
Ткачева Е.Н. 161
Траскин В.Ю. 19, 167
Трифонова О.М. 161
Тузова С.Ю. 92
Турусов Р.А. 36
Урьев Н.Б. 84, 111

Ф, Х
Фабричнова А.А. 71
Френкин Э.И. 149
Хазиева А.М. 136
Хусанов И.Н. 128

Ч
Чвалун С.Н. 106, 157
Черных В.Я. 60, 116, 118, 166
Черпакова Н.А. 168
Чижиков А.П. 170
Чувахин С.В. 172
Чумасова Е.А. 173

Ш
Шабеко А.А. 146
Шевченко В.В. 174
Шепелев А.Д. 157
Шестак Н.Г. 96
Шиповская А.Б. 48
Ширяева В.Е. 107
Шумилин А.О. 84
Шумский В.Ф. 174

Э, Ю, Я
Яшина А.В. 136