

Реологическое общество им. Г.В. Виноградова

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

29 СИМПОЗИУМ ПО РЕОЛОГИИ

МАТЕРИАЛЫ



23 - 29 сентября 2018 г.

г. Тверь

УДК 547:541.18: 542.07

В сборник помещены Программа и Тезисы докладов 29 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:

- *теоретическая реология*
- *реология полимеров*
- *реология нефти и нефтепродуктов*
- *реология нанокompозитов*
- *реология биомедицинских систем*
- *реология пищевых сред*
- *реологические приборы*

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 978-5-9905815-7-9



9 785990 581579

ОРГКОМИТЕТ

Куличихин В.Г. (Председатель)	ИНХС РАН
Иванова Л.И.	ИНХС РАН
Макаров И.С.	ИНХС РАН
Малкин А.Я.	ИНХС РАН
Рожков А.Н.	ИПМ РАН
Скворцов И.Ю.	ИНХС РАН
Столин А.М.	ИСМАН
Траскин В.Ю.	МГУ им. М.В. Ломоносова
Френкин Э.И.	ИНХС РАН
Черных В.Я.	НИИХП

Проведение 29 Симпозиума по реологии поддержано:

- КД Системы и Оборудование | Эксклюзивный представитель
Malvern Instruments Ltd на территории РФ.**
- АО «АВРОРА» | Эксклюзивный представитель
Anton Paar на территории РФ.**
- ООО «СинЭкс» ТИРИТ.**
- Российский фонд фундаментальных исследований
(проект 18-03-20087 г).**

ПРОГРАММА

Утреннее заседание

Понедельник, 24 сентября 2018 г**9³⁰-13⁰⁰**

Председатели: Куличихин В.Г.
Малкин А.Я.

9³⁰-10⁰⁰	Куличихин В.Г. Семаков А.В., Малкин А.Я. К вопросу о связи процесса растекания вязкоупругих жидкостей по жидким субфазам с поверхностной реологией
10⁰⁰-10³⁰	Быков А.Г., Носков Б.А. Поверхностная реология растворов легочного сурфактанта
10³⁰-10⁴⁵	Аринина М.П., Малкин А.Я. Обобщенная модель вязкости смесей тяжелой нефти совместимыми маловязкими жидкостями
10⁴⁵-11⁰⁰	Зуев К.В., Аринина М.П., Малкин А.Я. Получение и исследования реологических свойств эмульсий тяжёлой нефти
11⁰⁰-11¹⁵	Перерыв
11¹⁵-11³⁰	Скворцов И.Ю., Малкин А.Я., Субботин А.В., Котомин С.В., Куличихин В.Г. Механотропное формование – принципы и реализация
11³⁰-11⁴⁵	Виноградов М.И., Макаров И.С., Кузнецова Л.К., Миронова М.В., Анохина Т.С., Куличихин В.Г. Транспортные свойства целлюлозных мембран, полученных через спиртовые ванны различной температуры
11⁴⁵-12⁰⁰	Макаров И.С., Виноградов М.И., Громовых Т.И., Затонских П.В., Куличихин В.Г. Реологическое поведение растворов бактериальной целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде
12⁰⁰-12¹⁵	Миронова М.В., Мешков И.Б. Влияние добавки сверхразветвлённого полиметилсилсесквиоксана на реологические свойства линейных полимеров
12¹⁵-12³⁰	Павлючкова Е.А., Котомин С.В., Малкин А.Я., Симонов-Емельянов И.Д. Адгезионные и реологические свойства наполненного сополимера САН
12³⁰-12⁴⁵	Кербер М.Л., Сопотов Р.И., Костенко В.А., Бичевый Л.С., Горбунова И.Ю. Изучение влияния полиэфиримида и поликарбоната на реологические свойства связующих на основе эпоксидного олигомера ЭД-20
12⁴⁵-13⁰⁰	Бовальдинова К.А., Москалец А.П., Хохлов А.Р. Переключаемые чувствительные к давлению адгезивы на основе N-замещённых полиамидов с олигомерным полиэтиленгликолем
13⁰⁰-14³⁰	Обед

*Вечернее заседание**Понедельник, 24 сентября 2018 г***14³⁰ – 17³⁰**

Председатели: **Скворцов И.Ю.**
 Кербер М.Л.

14³⁰-15⁰⁰	Laszlo A. Gomze, Ludmila N. Gomze Rheological principles of development self-healing ceramic based composite materials with extreme dynamic strength
15⁰⁰-15³⁰	Суриков П.В. Реологические свойства расплавов полиэтилена экструзионных марок
15³⁰-15⁴⁵	Михайлов П.А., Левин И.С. Самопроизвольное восстановление дисперсий оксида графена под действием ультразвукового поля
15⁴⁵-16⁰⁰	Гуменный И.В. Реология полисульфона и его растворов
16⁰⁰-16¹⁵	Бермешева Е.В., Алентьев Д.А., Москалец А.П., Бермешев М.В. Синтез и адгезионные свойства метатезисных политрициклононен с триалкоксисилильными группами
16¹⁵-16³⁰	Перерыв
16³⁰-16⁴⁵	Шумский В.Ф., Шевченко В.В., Гуменная М.А., Гетманчук И.П., Королович В.Ф., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Давиденко В.В., Игнатова Т.Д., Сыровец А.П., Воронцова Л.А. Может ли возникать ЖК-состояние в олигомерных ионных жидкостях под воздействием сдвигового поля вблизи перехода твердое тело - жидкость?
16⁴⁵-17⁰⁰	Горбунова И.Ю., Борносуд Н.В., Онучин Д.В., Сиротин И.С., Кербер М.Л., Филатов С.Н., Киреев В.В. Реокинетика отверждения эпоксиаминного связующего, модифицированного эпоксифосфазеном
17⁰⁰-17¹⁵	Покидько Б.В., Беленко Е.В., Проскурин Д.В., Плетнев М.Ю. Реология и химические равновесия в водных растворах активированных бентонитовых глин, используемых в бурении
17¹⁵-17³⁰	Фролова М.А. Вязкость продуктов при подборе химического реактора

Утреннее заседание

Вторник, 25 сентября 2018 г**9³⁰-13⁰⁰**

Председатели: Gomze L.A.
Базилевский А.В.

9³⁰-10⁰⁰	Малкин А.Я. Одноосное растяжение растворов и расплавов полимеров. Реология и физика.
10⁰⁰-10³⁰	Субботин А.В. Кинетика отжима растворителя из нитей растворов полимеров и формирование волокна
10³⁰-10⁴⁵	Варфоломеева Л.А., Скворцов И.Ю., Кузин М.С., Куличихин В.Г. Изучение влияния кремнийорганических добавок на свойства прядильных растворов и прекурсорных волокон для разработки нового подхода к получению гибридных углерод-карбидокремниевых волокон
10⁴⁵-11⁰⁰	Юркин А.А., Суриков П.В., Симонов-Емельянов И.Д. Исследование эффекта скольжения расплавов литевых и экструзионных полимерных материалов
11⁰⁰-11¹⁵	Перерыв
11¹⁵-11³⁰	Котомин С.В., Митюков А.В., Шабеко А.А., Коротченко А.Ю. Разработка и реологические свойства металлополимерных литевых композиций
11³⁰-11⁴⁵	Митюков А.В., Котомин С.В., Френкин Э.И. Применение фидстоков в 3D печати
11⁴⁵-12⁰⁰	Кузнецов Н.М., Белоусов С.И., Юдина Е.Б., Эйдельман Е.Д., Вуль А.Я., Чвалун С.Н. Наноалмазы детонационного синтеза – наполнители для электрореологических жидкостей
12⁰⁰-12¹⁵	Мацевич Т.А., Аскадский А.А. Расчетные схемы для количественной оценки реологических свойств смесей полимеров
12¹⁵-12³⁰	Демьянов А.А., Неклюдова А.А., Сулаберидзе В.Ш. Совершенствование Государственного первичного эталона единицы кинематической вязкости жидкости (ГЭТ 17-96)
12³⁰-12⁴⁵	Кузин М.С., Скворцов И.Ю., Говоров В.А., Куличихин В.Г., Шамбилова Г.К. Микрореологический подход к исследованию растворов полимеров
12⁴⁵-13⁰⁰	Крутиков Д.М., Дуплякин Е. Реологическое оборудование фирмы Malvern
13⁰⁰-14³⁰	Обед

*Вечернее заседание**Вторник, 25 сентября 2018 г***14³⁰ – 17³⁰**

Председатели: Патлажан С.А.
Котомин С.В.

14³⁰-15⁰⁰	Аринштейн А.Э. Self-ordering in a mixture of two oppositly charged polyelectrolytes
15⁰⁰-15³⁰	Васильев Г.Б., Чанг Р., Заславски Е., Боаз М., Зуссман Э. рН чувствительные волокна, содержащие хитозан полученные методом электроформования
15³⁰-15⁴⁵	Новосадов В.С. Аномальное движение межфазной границы в сторону жидкой фазы при использовании импульсного лазерного излучения
15⁴⁵-16⁰⁰	Богословский А.В. Вискозиметрия гелеобразующих составов
16⁰⁰-16¹⁵	Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Отвалко Ж.А. Влияние модифицирующих добавок 1D и 2D углеродных структур на реологию низкомолекулярных бутадиен-нитрильных каучуков
16¹⁵-16³⁰	Перерыв
16³⁰-16⁴⁵	Говоров В.А., Шамбилова Г.К. Реология наполненной дисперсии сложного оксида кобальта и лития в полисульфоне
16⁴⁵-17⁰⁰	Столин А.М., Бажин П.М. Реологический фактор в твердофазных технологиях получения изделий
17⁰⁰-17¹⁵	Прокопец А.Д., Бажин П.М., Столин А.М. Изучение формуемости СВС-материалов
17¹⁵-17³⁰	Бажин П.М., Столин А.М. Влияние давления со сдвигом на СВС процессы

*Утреннее заседание**Среда, 26 сентября 2018 г***9³⁰ – 13⁰⁰**

Председатели: **Говоров В.А.**
 Столин А.М.

9³⁰-10⁰⁰	Патлажан С.А., Вагнер С.А., Кравченко И.В. Микрокапли в микроканалах – формирование и свойства
10⁰⁰-10³⁰	Черных В.Я., Годунов О.А. Технология и реология растительных порошков
10¹⁵-10³⁰	Евтушенко А.М., Черных В.Я., Крашенинникова И.Г. Физико-химические характеристики растительных порошков
10³⁰-10⁴⁵	Жирнова Е.В., Черных В.Я. Физико-химические характеристики зерна пшеницы и продуктов его переработки
10⁴⁵-11⁰⁰	Васильев А.М., Рындин А.А., Стрелюхина А.Н., Мачихин С.А. Эффект самосортирования в переработке сыпучих пищевых продуктов при вибрационном воздействии
11⁰⁰-11¹⁵	Перерыв
11¹⁵-11³⁰	Корячкин В.П. Влияние внесения растительных порошков на реологические характеристики теста для кондитерских изделий
11³⁰-11⁴⁵	Максимов А.С., Стипанюк К.В. Реологические свойства твердообразных пищевых продуктов и полуфабрикатов
11⁴⁵-12⁰⁰	Прут Э.В., Смыковская Р.С., Кузнецова О.П. Реологические и механические свойства биокмполитов на основе термопластичных полимеров и кератина
12⁰⁰-12¹⁵	Коробко Е. В., Новикова З. А., Журавский Н. А. Особенности вязкоупругого поведения дисперсноармированных магнитореологических жидкостей
12¹⁵-12³⁰	Карбельская О.А., Аверкиев С.В. Реометры Anton Paar. Один реометр – множество возможностей. Порошковая реология и исследования «умных» жидкостей
12³⁰-12⁴⁵	Иванов В.С. Динамика ротационного вискозиметра
12⁴⁵-13⁰⁰	Фуфаева М.С., Манжай В.Н., Алтунина Л.К. Использование времени релаксации для оценки реологических свойств вязкоупругих криогелей (не подтверждено) Колотова Д.С., Деркач С.Р., Sjöblom J. Влияние парафинов на свойства водонефтяных эмульсий на основе нефти Северного моря (не подтверждено)
13⁰⁰-14³⁰	Обед

*Вечернее заседание**Среда, 26 сентября 2018 г***14³⁰ – 17³⁰**

Председатели: **Аринштейн А.**
 Васильев Г.Б.

14³⁰-15⁰⁰	Ильин С.О., Игнатенко В.Я., Полякова М.Ю. Макромолекулы-частицы и их смеси с традиционными полимерами
15⁰⁰-15³⁰	Кирсанов Е.А. Описание реологических кривых с помощью структурной модели
15³⁰-15⁴⁵	Виноградов Ю.А., Кузьмин Н.И., Самсонова Т.И. О плотности полимерных систем при деформировании
15⁴⁵-16⁰⁰	Вшивков С.А., Русинова Е.В., Ключин Е.С. Реологические свойства растворов полиэлектролитов в магнитном поле
16⁰⁰-16¹⁵	Русинова Е.В., Вшивков С.А., Сулдина Ж.И. Реологические свойства растворов эфиров целлюлозы с наночастицами аэросила
16¹⁵-16³⁰	Быкова Н.Ю., Черных В.Я Стабилизация качества хлеба из ржаной муки на основе управления реологическими свойствами ржанных полуфабрикатов
16³⁰-16⁴⁵	Перерыв
16⁴⁵-17³⁰	Демонстрация компанией Аврора реометра MCR-302 фирмы Anton Paar

*Утреннее заседание**Четверг, 27 сентября 2018 г***9³⁰ – 13⁰⁰**

Председатели: **Вшивков С.А.**
 Суриков П.В.

9³⁰-10⁰⁰	Базилевский А.В., Рожков А.Н. Всплески растворов поверхностно-активных веществ
10⁰⁰-10³⁰	Новосадов В.С. Реологические особенности строения и течения жидкости при смачивании. Почему жидкость не выдавливается из капиллярного зазора
10³⁰-10⁴⁵	Тазюков Ф.Х., Кутузова Э.Р., Тазюкова А.Ф., Кутузов А.Г. Особенности течения крови в артериях, пораженных стенозом
10⁴⁵-11⁰⁰	Волков Е.В., Федюшкин А.И. Течения различных вязких несжимаемых жидкостей в плоских конфузоре и диффузоре
11⁰⁰-11¹⁵	Перерыв
11¹⁵-11³⁰	Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М. Влияние массовых соотношений компонент на реологическое поведение шихтовой смеси Ti-B
11³⁰-11⁴⁵	Балабаев Н.К., Бородин И.П. Вязкоупругость растянутых полимерных цепей с жесткостью на изгиб
11⁴⁵-12⁰⁰	Кожевников И.С, Богословский А.В., Алтунина Л.К. Потеря текучести технологических жидкостей и метод двойного резонанса
12⁰⁰-12¹⁵	Андрианова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. О реологических свойствах и строении супрамолекулярных гидрогелей на основе L-цистеина, нитрата серебра и солей других металлов
12¹⁵-12³⁰	Вишневецкий Д.В., Адамян А.Н., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Влияние поливинилового спирта на реологические характеристики и микроструктуру супрамолекулярной системы на основе L-цистеина и нитрата серебра
12³⁰-12⁴⁵	Маковецкий А.А., Замятин А.А., Шилов И.П., Лапшин Д.В. Проявления реологических свойств расплавов термопластичных полимеров при нанесении покрытий на кварцевое волокно фильерным способом
12⁴⁵-13⁰⁰	Кузнецов А.С., Микаилова А.М., Микаилова С.М. Реология препаратов гиалуроновой кислоты
13⁰⁰-14³⁰	Обед

Культурная программа

Пятница 28 сентября**Круглый стол «Реология и переработка полимеров»****Модератор:****В.Г.Куличихин**

$9^{30}-10^{00}$	Малкин А.Я. Концепция неустойчивости
$10^{00}-10^{30}$	Вшивков С.А. Фазовые переходы и структура растворов производных целлюлозы в силовых и потенциальных полях
$10^{30}-11^{00}$	Столин А.М. Реология СВС процесса
$11^{00}-11^{30}$	Перерыв
$11^{30}-12^{00}$	Субботин А.В. Динамика заряженных менисков и формирование волокон методом электроспиннинга
$12^{00}-12^{30}$	Траскин В.Ю., Грачев В.С., Громовых Т.И., Скворцова З.Н. Механические свойства бактериальной целлюлозы в присутствии растворов электролитов
$12^{30}-14^{30}$	Обед

Модератор:**А.Я.Малкин**

$14^{30}-15^{00}$	Куличихин В.Г., Макаров И.С., Скворцов И.Ю., Голова Л.К., Беркович А.К. Формование волокон из растворов полимеров и их использование в качестве прекурсоров углеродных волокон
$15^{00}-15^{30}$	Говоров В.А. Современные материалы как основа бизнеса
$15^{30}-16^{00}$	Рожков А.Н. Капли сложных жидкостей. Динамика и разрушение
$16^{00}-16^{30}$	Перерыв
$16^{30}-17^{00}$	Котомин С.В. Порошковое литье под давлением: принципы и реализация
$17^{00}-17^{30}$	Скворцов И.Ю. Получение волокон из растворов поли(триметилсилил)пропина

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Self-ordering in a mix of two oppositely charged polyelectrolytes

Arinstein A.

Technion – Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel

National Research Tomsk State University, Lenin Ave, 36, Tomsk 634050, Russia

mearin@technion.ac.il

As distinct from regular polymers, polyelectrolytes have ionizable groups which, in polar solvents (water, for example), can dissociate into charged macromolecules and small counterions. Just this specificity of polyelectrolytes results in arising of additional, electrostatic, interaction in such a systems; and that can essentially affect the properties and behavior of polyelectrolytes. Indeed, although globally, the charges bound with polymer, are compensated by oppositely charged free counterions, the conformations of charged polymer chains are modifying due to local Coulomb interaction that, in turn, leads to a surprised richness of polyelectrolyte phenomena [1, 2].

The situation becomes more complicated and much more interesting dealing with a mixture solution of two oppositely charged polyelectrolytes. It is well known that in this case polyelectrolyte complexes can be formed [3–5]. If both polyelectrolytes are strongly charged, two oppositely charged macromolecules (macroions) are attracting each to other: each charged monomer of one chain will be attracted to the oppositely charged monomer of the other one, forming a sequence of coupled pairs. Depending of the stiffness of coupled macromolecules, two complex structures can arise: stiff chains are organized into so-called “ladder” being almost straight structure of parallel to each other macromolecules connected by coupled pairs of oppositely charged monomers, whereas flexible chains form a globular “scrambled-egg” with a disordered position of monomer units [6].

An adding a salt into a polyelectrolyte solution can break of some coupled pairs in the ladders; and one want to hope that thereafter some links between different ladders will arise that, in turn, will result in formation of percolated network of polyelectrolyte macromolecules [7]. Unfortunately, such a self-assembling in a system in question hardly can be observed due to very low probability of the processes required for necessary reorganization. Nevertheless, a minor modification of the mixture system of two oppositely charged polyelectrolytes can result in the noticeable increase in the probability of a self-assembling of space supermolecular structures which, in turn, provide the formation possibility of a stable polymer network.

Let's consider a system consisting of two oppositely charged polyelectrolytes. The ionization level of one of them should be so low that the macromolecule part between two neighbor charged monomers (along this macromolecule) can be being considered as a Gaussian subchain. The second polyelectrolyte should be charged much stronger (compare to the first one), so that for each charged monomer of the first polyelectrolyte there are many charged monomers of the second one. Due to electrostatic interaction, the charged monomers of the first (weakly charged) polymer

will be attracted to the oppositely charged monomers of the second (strongly charged) polyelectrolyte, forming coupled pairs. Such an interaction between oppositely charged macromolecules can result in polymer network formation; and the above coupled pairs will be the knots of this network. The point is that the subchain between two neighbor charged monomers of the first (weakly charged) polymer is neutral, and feels no electrostatic attraction to the second polyelectrolyte, so these two neighbor charged monomers of the first polymer with high probability can be coupled with different macromolecules of the strongly charged polyelectrolyte, playing the role of tie molecules.

The peculiarity of the above polymer network is that it contains two subchain types (in the equal quantities) which, in the equilibrium conformation, differ by elasticity and by end-to-end distance. Such a system can be approximated by regular lattice consisting of identical quantity of two spring types having different elasticities and equilibrium lengths.

The possible states of the system in question were analyzed analytically in the case of the 2D-lattice. It is clear that in the case of arbitrary distribution of different springs over their directions, the short springs will be stretched, whereas the long ones will be compressed. As a result, an elastic energy will accumulate in the system. An orientational ordering of the system leads to a decrease of its elastic energy, achieving zero in the case of the fully orientational ordering when all springs of the same type will be orientated along one direction (for example, along x -axis), whereas all springs of other type will be orientated along other direction (along y -axis). Note that the described possible system ordering is accompanied by the decrease in mixing entropy, whereas the system tends to its increase. And the system equilibrium is determined by the competition of these two tendencies: energy decrease and entropy increase.

It turned out that the system can be both ordered and disordered depending on the ratio of the contour lengths of different type subchains (this ratio can be vary under corresponding variation in the system pH). The reorganization of the disordered system into the ordered one (and back) occur as a phase transition of the first kind.

In addition, the phase transition in the system in question can be obtained under stretching, in doing so the kind of this transition depends on the initial (before stretching) system state.

1. A. Katchalsky. *Pure and Applied Chemistry* **26**, 327 (1971).
2. A.V. Dobrynin, R.H. Colby and M. Rubinstein. *Macromolecules* **28**, 1859 (1996).
3. R.M. Fuoss, H. Sadek *Science* **110** (2865), 552 (1949).
4. G. Decher. *Science* **277** (5330), 1232 (1997).
5. J. van der Gucht, E. Spruijt, M. Lemmers, M.A. Cohen Stuart. *Journal of Colloid and Interface Science* **361** (2), 407 (2011).
6. A.A. Lazutin, A.N. Semenov, V.V. Vasilevskaya. *Macromolecular Theory and Simulations*, **21**, 328 (2012).
7. J.A. Jaber and J.B. Schlenoff. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 2940 (2006).

Rheological principles of development self-healing ceramic based composite materials with extreme dynamic strength

Laszlo A. GOMZE^{1,2,3} and Ludmila N. GOMZE²

¹University of Miskolc, Institute of Ceramics and Polymer Engineering; Miskolc, Hungary

²IGREX Engineering Service Ltd, Igrici; Hungary

³Tomsk State University, Tomsk; Russia

E-mail: femgomze@uni-miskolc.hu and igrex2009@yandex.ru

It is obvious that ceramic materials have different modules of elasticity and melting temperatures depending on their chemical compositions and morphological and crystalline structures. Because of these the composite materials created from components and particles of different melting temperatures and modules of elasticity have better ability to absorb and dissipate kinetic energy during dynamic beats and high speed collisions. Examining the behaviors of different ceramics and CMCs under high speed collisions in several years the authors have confirmed the advantages of hetero-modulus, hetero-viscous and hetero-plastic complex material systems. Applying the rheo-mechanical principles the authors first have developed new corundum-matrix composite materials reinforced with **Si₂ON₂**, **Si₃N₄**, **SiAlON** and **AlN** submicron and nanoparticles. These new nanoparticles reinforced hetero-modulus CMCs have excellent dynamic strength during their collisions with high density metallic bodies with speeds of '000 m/sec or more. During the high energy collisions the phase transformation of submicron and nanoparticles of alpha and beta silicone-nitride crystals into **diamond-like** cubic **c-Si₃N₄** particles [1-3] were observed.

Based on the rheological principles and the energy engorgement by fractures, heating, melting and phase transformations in solid stages of components the authors successfully developed several new hetero-modulus, hetero-viscous and hetero-plastic complex materials with extreme dynamic strength. These new composite materials generally are based on traditional ceramic matrixes (**Al₂O₃·2SiO₂**, **Al₂O₃**, **Si₃N₄**, **SiC**), and non-ceramic components with different melting temperatures and modules of elasticity. To prepare new CMCs with increased dynamic strength in additions to the ceramic matrix both materials with relatively low (**graphite**, **Mg**, **Al**, **Ti**, **Si**) and high (**borides**, **nitrides** and **carbides**) modules of elasticity were used.

Analytical methods applied in this research were scanning electron microscopy, X-ray diffractions and energy dispersive spectrometry. Digital image analysis was applied to microscopy results to enhance the results of transformations.

References

- [1] L. A. Gomze and L. N. Gomze 2009 Alumina-based hetero-modulus ceramic composites with extreme dynamic strength - phase transformation of Si₃N₄ during high speed collisions with metallic bodies, *Epitoanyag* **61** 38. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanvag-isbcm.2009.7>

- [2] V.V. Yakushev, A. V. Utkin and A. N. Zhukov 2009 Proceeding of Int. Conf. XI Kharinton's Readings, Extreme States of Substance, pp. 204
- [3] L. A. Gomze and L. N. Gomze 2011 Hetero-modulus alumina matrix nanoceramics and CMCs with extreme dynamic strength <http://iopscience.iop.org/1757-899X/18/8/082001>

Всплески растворов поверхностно-активных веществ

Splashes of Surfactant Solutions

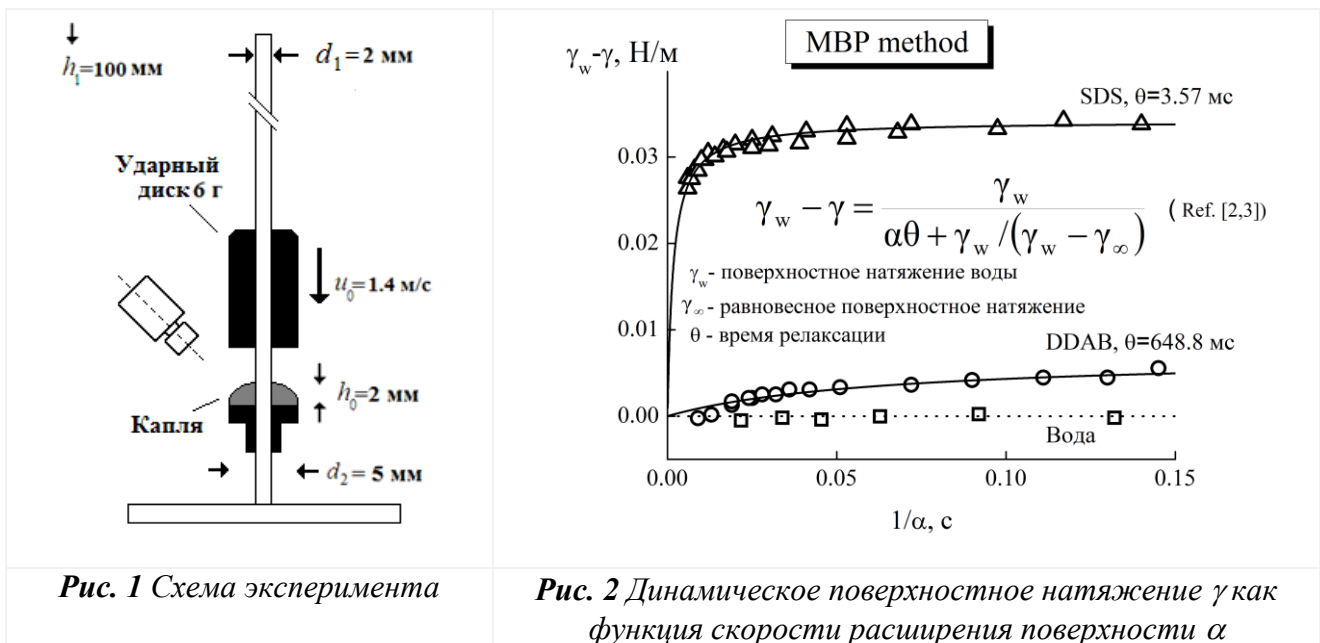
Базилевский А.В., Рожков А.Н.

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,

119526, Москва, пр. Вернадского, 101, корп. 1

rozhkov@ipmnet.ru

Исследованы всплески воды и растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), формируемые вытеснением жидкости из зазора между быстро сближающимися дисками ([1], рис. 1). Движение всплеска управляется поверхностным натяжением, которое может снижаться добавками ПАВ.



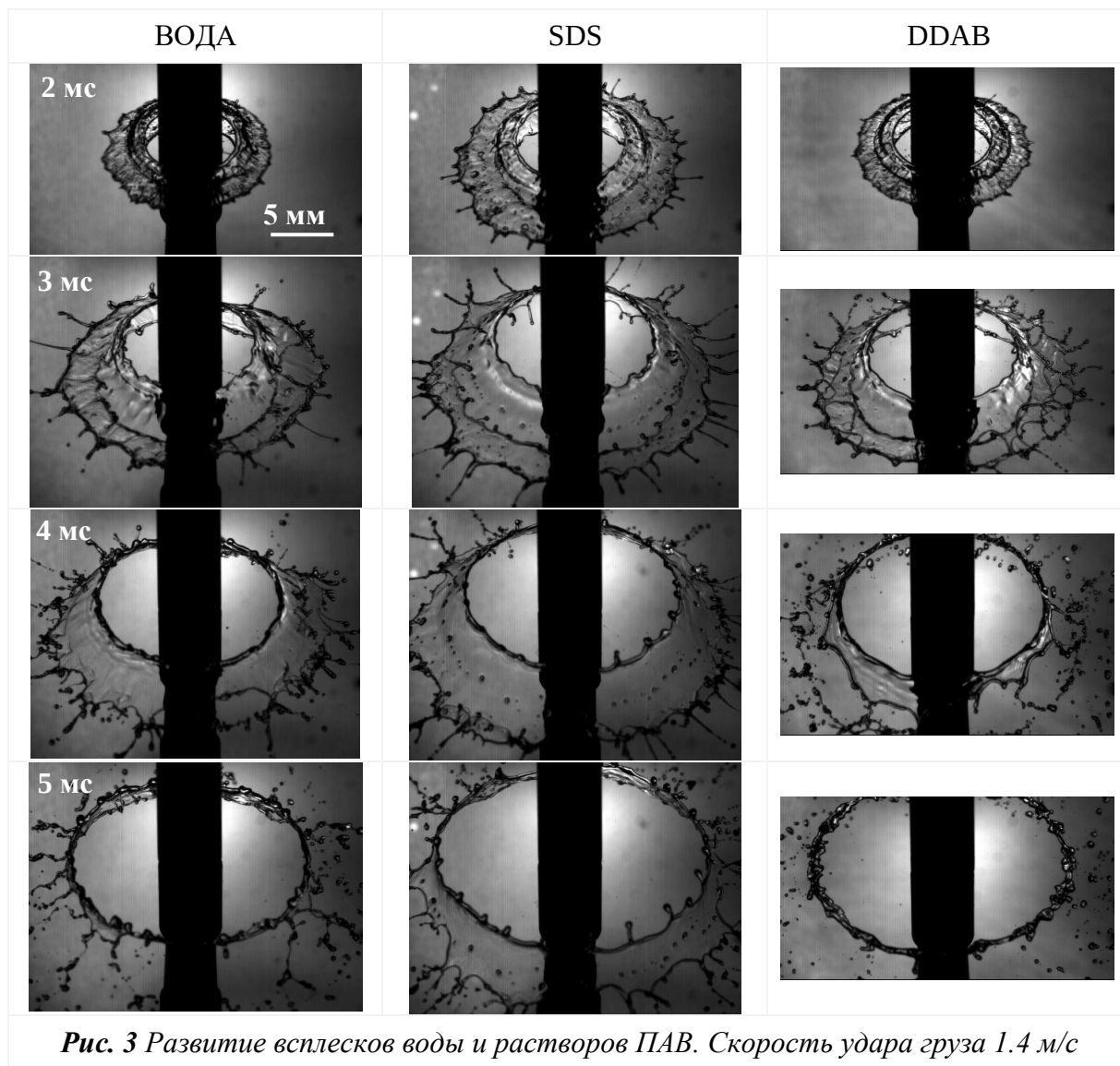
Тестируемыми жидкостями являлись вода, водные растворы додецилсульфата натрия (sodium dodecyl sulphate, обозначается SDS) и бромид дидодецилдиметиламмония (didodecyltrimethylammonium bromide, обозначается DDAB). Свойства жидкостей представлены в таблице (CMC - Critical Micellar Concentration) и на рис. 2.

Раствор	Концентрация ПАВ c , г/л	Вязкость μ , мПа·с	Равновесное поверхностное натяжение γ_∞ , мН/м	Время релаксации поверхностного натяжения θ , мс
Вода	0	1.00	72.0	-
SDS	11.5 ($5 \times \text{CMC}$)	1.08	38.9	3.57
DDAB	3.5 ($10 \times \text{CMC}$)	1.88	24.3	648.8

На рис. 3 показаны последовательные кадры всплесков воды и растворов ПАВ. Добавка SDS в воду увеличивает размер и время жизни всплеска, в то время как добавка DDAB практически не влияет на всплеск. Время жизни всплеска ~ 5 мс (рис. 3) сравнимо со временем релаксации раствора SDS (3.57 мс) и существенно меньше времени релаксации

раствора DDAB (648.8 мс). Молекулы SDS быстро выходят на поверхность всплеска, снижают поверхностное натяжение и замедляют распад всплеска. Молекулы DDAB не успевают выйти на поверхность в течение жизни всплеска и не влияют на его динамику.

Другим эффектом добавки ПАВ явилось образование дырок в объёмных 3D всплесках раствора DDAB (рис 3, кадр 3 мс), что противоречит известной способности ПАВ стабилизировать пленки и пузыри. Аналогичные дырчатые структуры наблюдались ранее в плоских 2D пленках, образующихся при падении капли раствора ПАВ на небольшое препятствие [2].



Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А17-117021310375-7.

1. Базилевский А.В., Рожков А.Н. Всплеск упругой жидкости – реологический тест полимерных растворов // Высокомолек. соед. Сер. А. 2018. Т 60. № 3. С. 235–248.
2. Rozhkov A., Prunet-Foch B., Vignes-Adler M. Impact of drops of surfactant solutions on small targets // Proc. R. Soc. A. 2010. V. 466. P. 2897-2916.
3. Bazilevsky A.V., Rozhkov A.N. // Motion of a foam lamella in a circular channel under a relaxing small pressure jump. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2012. V. 414. P. 457–465.

Поверхностная реология растворов легочного сурфактанта

Surface rheology of pulmonary surfactant solutions

Быков А.Г., Носков Б.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии

Санкт-Петербург, Университетский пр. 26

ag-bikov@mail.ru

Смесь поверхностно-активных веществ в легких, которую часто называют легочными сурфактантами, играет ключевую роль в процессе дыхания человека. Внутренняя поверхность легких покрыта тонким слоем раствора легочных сурфактантов, которые снижают поверхностное натяжение до экстремально низких значений. Это препятствует коллапсу альвеол и снижает затраты энергии, необходимые для расширения легких. В настоящее время поверхностное натяжение является основной характеристикой растворов сурфактантов. Однако, оно только косвенно характеризует динамические поверхностные свойства, представляющие особый интерес, поскольку поверхность легких подвергается постоянным деформациям и находится в неравновесном состоянии. Дополнительная информация о кинетических параметрах процессов, происходящих в поверхностном слое, может быть получена в результате измерения дилатационной динамической поверхностной упругости. К сожалению, определение поверхностной упругости растворов легочных сурфактантов в условиях, близких к физиологическим, до последнего времени было затруднено из-за экспериментальных трудностей. Только недавно был предложен новый метод определения дилатационных поверхностных реологических свойств при нелинейном отклике поверхностного слоя на деформацию растяжения/сжатия, позволивший определить поверхностную упругость в области низких поверхностных натяжений (менее 30 мН/м) [1]. Было показано, что динамическая поверхностная упругость для нанесенного монослоя дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ), представляющего основной компонент легочных сурфактантов, остается высокой вплоть до крайне низких поверхностных натяжений.

Предложенный ранее метод определения поверхностной упругости основан на сравнении откликов системы (инкрементов поверхностного натяжения) на разные относительные деформации поверхности [1]. Зная амплитуды колебаний поверхностного натяжения при различных величинах сжатия (или растяжения) для поверхностного слоя, можно оценить увеличение отклика системы для двух заданных амплитуд деформации. При небольшой разности в величине деформаций соответствующее различие в откликах системы характеризует динамические поверхностные свойства системы непосредственно в сжатом или растянутом состоянии. Подобный подход был ранее использован для анализа сдвиговых реологических свойств объемных фаз [2].

В данной работе впервые проведены исследования динамической поверхностной упругости в области низкого поверхностного натяжения для растворов смеси легочных сурфактантов (Куросурф), полученных на основе вытяжки из легких животных [3]. Показано, что при низкой концентрации легочных сурфактантов, динамическая поверхностная упругость оказывается в два раза ниже, чем для нанесенного монослоя ДПФХ. Вероятно, вытеснение менее поверхностно-активных компонентов с поверхности при сжатии поверхностного слоя раствора легочных сурфактантов приводит к снижению поверхностной упругости, а также препятствует быстрому восстановлению структуры поверхностного слоя.

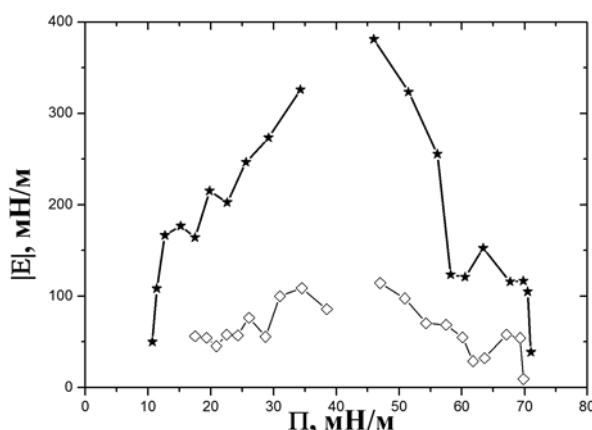


Рис. 1 Зависимости поверхностной упругости от поверхностного давления для нанесенного монослоя ДПФХ (целые звезды) и поверхностного слоя раствора Куросурфа с концентрацией активных компонентов 0,2 мг/мл (пустые ромбы).

*Исследование выполнено за счет гранта
Российского научного фонда (проект № 17-73-10171)*

Литература:

1. A.G. Bykov, G. Loglio, F. Ravera, L. Liggieri, R. Miller, B.A. Noskov, Dilational surface elasticity of spread monolayers of pulmonary lipids in a broad range of surface pressure, *Colloids Surf. A* 2018. V. 541. P. 137.
2. S.O. Ilyin, A.Ya. Malkin, V.G. Kulichikhin, Application of Large Amplitude Oscillatory Shear for the Analysis of Polymer Material Properties in the Nonlinear Mechanical Behavior, *Polymer Science, Ser. A*, 2014, Vol. 56, No. 1, pp. 98–110
3. А.Г. Быков, Б.А. Носков, Дилатационная поверхностная упругость растворов легочного сурфактанта в широкой области поверхностного натяжения, *Коллоидный журнал*, №5, 2018, в печати.

pH чувствительные волокна, содержащие хитозан полученные методом электроформования

pH-Responsive Chitosan Containing Electrospun Fibers

Васильев Г.Б., Чанг Р., Заславски Е., Боаз М., Зуссман Э.

Технион ИИТ, 32000 Хайфа, Израиль

mevasil@technion.ac.il

Хитозан – природный биоразлагаемый и биовозобновляемый полимер, обладающий рядом уникальных свойств, таких как анибактерицидное и заживляющее действие. Кроме того, в растворах при определенных условиях этот полимер способен присоединять ионы водорода с образованием полимерных катионов. Этот комплекс свойств делает хитозан перспективным материалом с точки зрения фундаментальных исследований процесса формирования полиэлектролитных комплексов, и дальнейшего использования полученных материалов в биомедицине. Макромолекулы хитозана представляют собой статистический сополимер N-ацетил-β-D-глюкозамина и D-глюкозамина и образуют сетку внутри- и межмолекулярных водородных связей. Содержание D-глюкозамина называется степенью деацетилирования (СД) и является одной из основных характеристик, определяющих свойства хитозана. Было показано, что вязкость растворов хитозана в водных органических кислотах уменьшается с увеличением СД. Этот эффект объясняется усилением электростатического отталкивания между положительно заряженными аминными группами при увеличении их концентрации.

Получение волокон из растворов хитозана методом электроформования проблематично вследствие образования сетки межмолекулярных водородных связей и высокой вязкости прядильных растворов. Известно, что использование растворов смесей хитозана с некоторыми другими полимерами позволяет улучшить формуемость прядильных растворов. В данной работе мы использовали растворы смесей полиакриловой кислоты (ПАК) с хитозанами различной СД в водных органических кислотах. Установлено, что вязкость растворов-прекурсоров, аналогично вязкости растворов чистого хитозана, снижается с увеличением СД, однако степень снижения более существенна. В данном случае, эффект снижения вязкости вызван изменением баланса взаимодействий, обусловленных образованием сетки водородных связей и ион-дипольных взаимодействий между полимерами в растворе.

Методом электроформования были получены ультратонкие волокна, имеющие аморфную структуру, диаметр которых уменьшался от ~350 до ~180 нм с увеличением СД (рис. 1). Маты, полученные из хитозан/ПАК волокон демонстрировали pH чувствительное поведение.

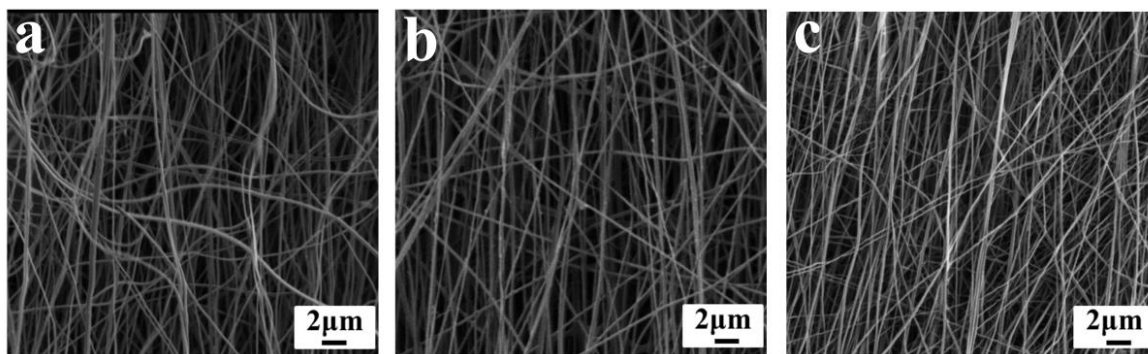


Рис. 1. Микрофотографии волокон хитозан/ПАК с СД 82% (а), 92% (б) и 97% (с).

В частности, степень набухания матов в водной среде обратимо изменялась более чем на порядок при циклическом изменении рН среды. Этот эффект выражен более ярко для хитозана с наибольшей СД. В то же время, степень набухания аналогичных пленок, полученных методом полива, была существенно ниже, и практически не зависела ни от рН, ни от СД. Механические свойства матов также сильно зависели от рН среды и определялись природой межмолекулярного взаимодействия между полимерами. Вследствие этого, максимальный эффект усиления наблюдался для матов, полученных из хитозана с наибольшей СД.

Макромолекулы-частицы и их смеси с традиционными полимерами

Ильин С.О., Игнатенко В.Я., Полякова М.Ю.

ИНХС РАН

В докладе рассмотрены синтетические и природные объекты, строение которых позволяет отнести их одновременно к двум разным классам – коллоидным частицам и макромолекулам.

Силоксановые смолы и асфальтены нефтей являются сверхразветвленными макромолекулами, центр которых представляет собой твердое ядро, строением подобное, соответственно, кремнезему и графену, обрамленное периферийными углеводородными группами. Такое строение при определенных условиях придает объектам текучесть и способность растворяться в низко- и высокомолекулярных жидкостях, открывая возможность их использования для модификации линейных и сшитых полимеров, используемых в народном хозяйстве.

Совместимость макромолекул-частиц с традиционными полимерами зависит от сходства строения обоих объектов, температуры и может изменяться при приложении сдвига. В зависимости от условий смеси могут представлять собой гомогенные растворы, суспензии или эмульсии, кардинально различающиеся комплексом реологических свойств. Совместимость макромолекул-частиц с полимерами, а также их размер открывает возможность получения молекулярных нанокомпозитов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Экспериментальные результаты, положенные в основу данного обзорного доклада, были получены в рамках реализации проекта РНФ № 17-79-30108, гранта Президента России № МК-545.2017.3, программы фундаментальных исследований президиума РАН "Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий" и соглашения с Минобрнауки № 14.613.21.0069 (уникальный код проекта RFMEFI61317X0069).

Описание реологических кривых с помощью структурной модели

Rheological curves description by the structural model

Курсанов Е.А.

Государственный социально-гуманитарный университет

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

Kirsanov47@mail.ru

В рамках структурной реологической модели [1] рассмотрены реологические кривые стандартного эталонного материала SRM 2490, неньютоновской жидкости, состоящей из полиизобутилена, растворенного в 2,6,10,14-тетраметилпентадекане [2]. Обобщенное уравнение течения $\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$ справедливо в интервале высоких скоростей сдвига; течение с постоянной вязкостью η_N – в интервале низких скоростей сдвига (Рис. 1).

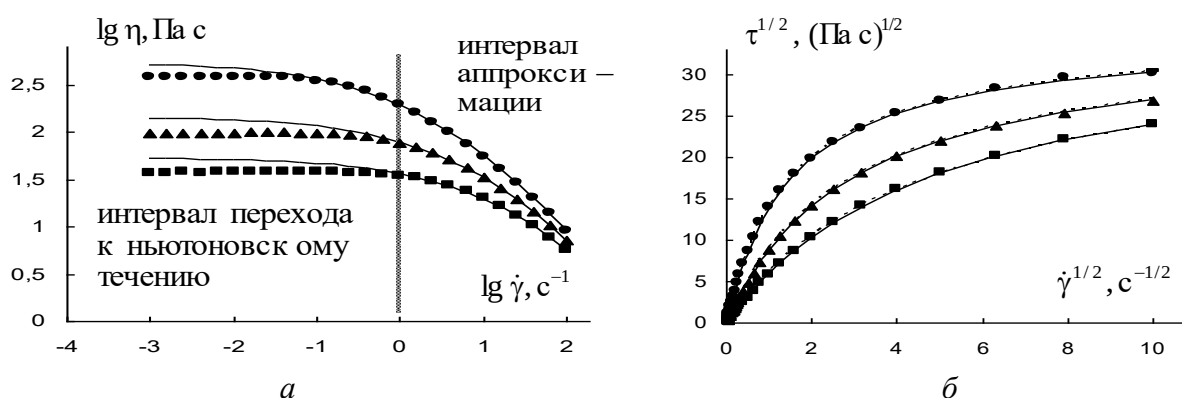


Рис. 1 Реологические характеристики при стационарном сдвиговом течении раствора полиизобутилена SRM 2490 при температурах 0° (точка), 25° (треугольник) и 50° С (квадрат):

a – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая течения в корневых координатах. Экспериментальные данные из работы [2]

Установлено, что зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига $N_1(\dot{\gamma})$ описывается уравнением $N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2}$ при высоких скоростях сдвига и уравнением $N_1^{1/2} \approx n_0 \dot{\gamma}^{1/2} - \Delta N_1^{1/2}$ при низких скоростях сдвига (рис. 2).

Для описания модуля потерь $G''(\omega)$ и модуля накопления $G'(\omega)$ используются уравнения: $G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}'^{1/2} \omega^{1/2}$, $G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}''^{1/2} \omega^{1/2}$ на интервале высоких частот (рис. 3). Уравнения $G'^{1/2} \approx g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2} = g_0'' (\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2})$ и $G' = g_2 \omega^n$ используются на интервале низких частот.

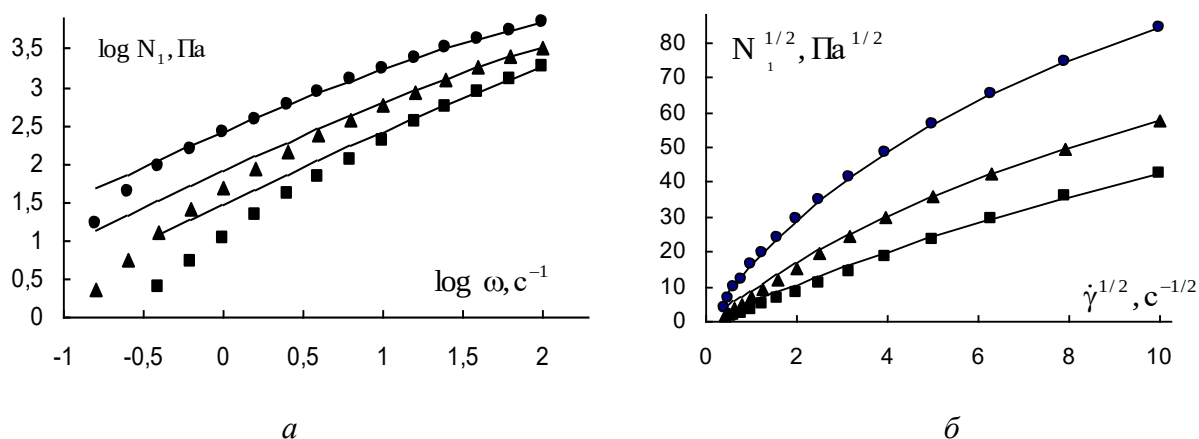


Рис. 2 Реологические характеристики при стационарном сдвиговом течении:
 а – кривая зависимости $N_1(\dot{\gamma})$ в двойных логарифмических координатах; б – кривая зависимости $N_1(\dot{\gamma})$ в корневых координатах. Экспериментальные данные из работы [2]

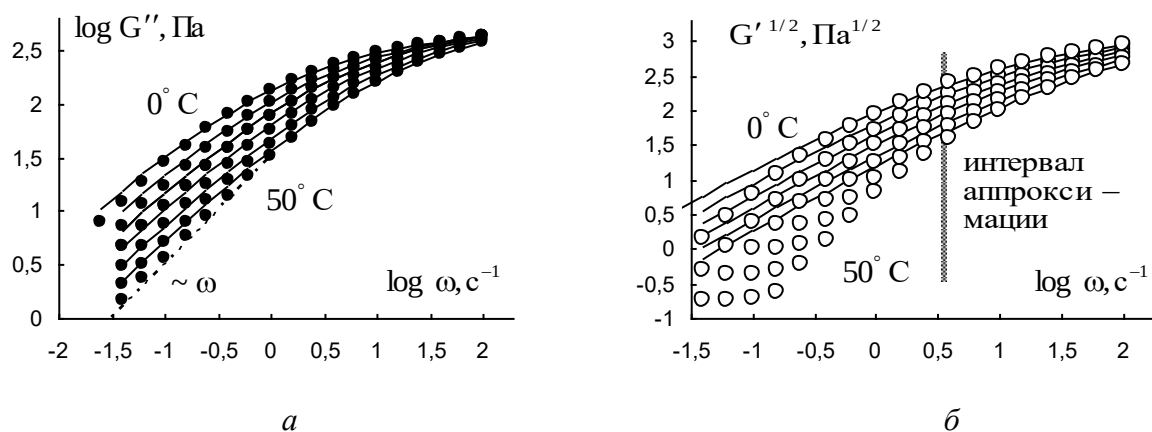


Рис. 3 Реологические характеристики при осциллирующем сдвиговом течении полимерного раствора SRM 2490 в логарифмических координатах при температурах от 0° до 50° :
 а – кривая модуля потерь $G''(\omega)$; б – кривая модуля накопления $G'(\omega)$. Данные из [2]

1. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. Москва: Техносфера, 2016. 384 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach. Moscow: Technosphere, 2016. 384 p. (in Russ.)].
2. R. Schultheisz C.R., Leigh S.D. Certification of the Rheological Behavior of SRM 2490, Polyisobutylene Dissolved in 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane, NIST Special Publication 260-143 Standard Reference Materials, U.S. department of commerce, national institute of standards and technology, Issued February 2002. 93 p.

К вопросу о связи процесса растекания вязкоупругих жидкостей по жидким субфазам с поверхностной реологией

Куличихин В.Г. Семаков А.В., Малкин А.Я.

Исследование динамики жидких капель разбавленных и полуразбавленных полимерных растворов на поверхности жидкой субфазы, представляющей собой растворитель соответствующих полимеров, показало, что на межфазной границе воздух–жидкость образуется весьма устойчивый слой в виде пятна. Оно распространяется по поверхности жидкой субфазы до образования мономолекулярного слоя полимера (водорастворимые ПЭО, ПАА, ГПЦ). При этом растворитель переходит в раствор, так что на поверхности субфазы остается полимер или его концентрированный раствор. Растворение полимера в объеме за время порядка нескольких часов не происходит. Для объяснения стабильности полимерного пятна высказано предположение, что межфазная поверхность, обладающая упругими свойствами, препятствует проникновению макромолекул в объем субфазы. На поверхности происходит десольватация макромолекул с последующим фазовым разделением. Начальная скорость распада раствора весьма высока, а зависимость диаметра распространяющегося пятна от времени описывается скейлинговым законом с показателем, близким к $2/3$.

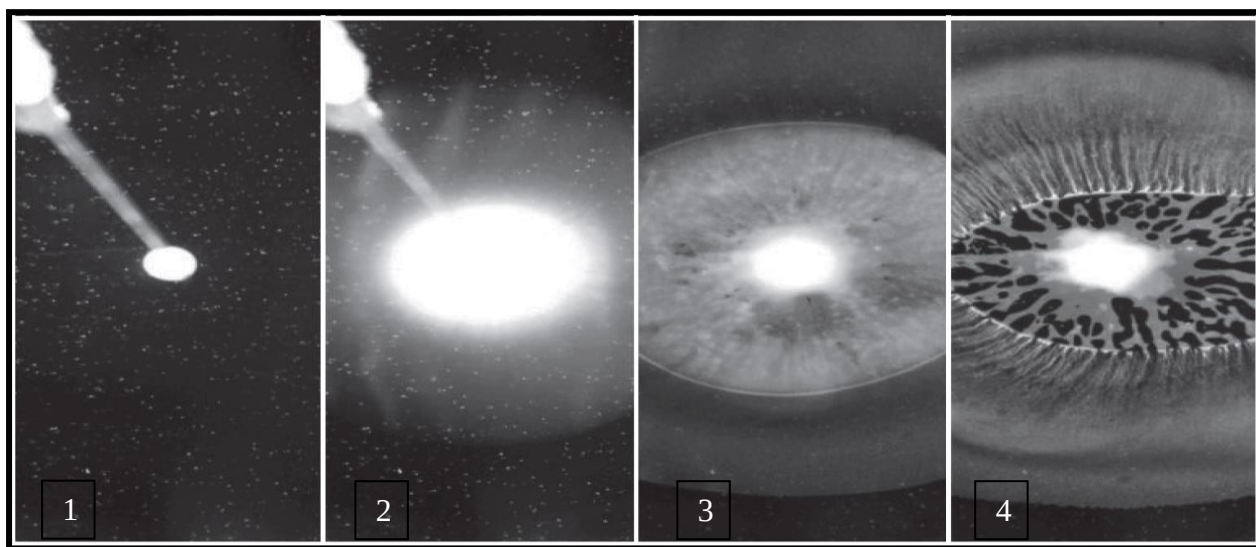
Для измерения вязкоупругих свойств слоев, адсорбированных на воздушно-жидкостном интерфейсе, в лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН был разработан поверхностный дилатационный Фурье-реометр. Принцип действия этого прибора основан на периодическом сжатии-растяжении адсорбционного слоя с помощью подвижного барьера и измерении его реакции – механических напряжений, действующих непосредственно в плоскости слоя. Деформация слоя осуществлялась путем циклического сжатия-растяжения с постоянной скоростью и относительной амплитудой 10%. При этом график скорости представляет собой меандр – прямоугольный сигнал, а график деформации – пилообразный треугольный. Измерения проводились на частоте 1 Гц. Для этого методом Фурье анализа рассчитывались амплитуды деформации и напряжений на основной гармонике.

Кинетику процесса растекания и последующего формирования адсорбционного слоя регистрировали: по скорости растекания (формирования пятна) водных растворов ПЭО разной концентрации, по изменению компонент относительного комплексного модуля упругости и путем построения годографа – траектории процесса в координатах компонент относительного комплексного модуля. Последний способ позволяет фиксировать кинетику процесса, исключая время. Сопоставляя кинетику растекания, фиксируемую по скорости растекания пятна и по выходу на стабильные значения компонент комплексного модуля упругости, можно заключить, что они имеют существенно разный масштаб времени. Если процесс растекания занимает время от единиц до нескольких десятков секунд, то

формирование равновесного по модулю упругости и вязкости слоя требует гораздо большего времени – порядка тысячи секунд. Видимо, растекание и фиксирование основной геометрии слоя ограничено, главным образом, достижением плотной глобулярной упаковки макромолекул в монослой. Однако достижение равновесных значений модулей упругости и вязкости не ограничивается этим фактором. Возможно, глобулярные конформации претерпевают изменения во времени с развитием определенного уровня межмолекулярного взаимодействия.

Кроме растекания гомогенных растворов были проведены первичные эксперименты по растеканию эмульсий масло-вода по поверхности дисперсионной среды.

Процесс растекание капли концентрированной прямой эмульсии по поверхности воды в начальный момент времени происходит с высокой скоростью, напоминающей взрыв (рисунок). Устойчивое растекание быстро сменяется развитием неустойчивости с образованием структуры в форме цветка. На конечной стадии пятно растекшейся жидкости может несколько сжиматься. Характерные времена этих трех стадий составляют величины порядка 0.1, 1 и 10 с. Возможным объяснением взрывного характера начальной стадии растекания может быть потеря капель эмульсии размерности ($3D \rightarrow 2D$) и переход дисперсионной среды в водную подложку с выделением значительной свободной энергии, в то время как дальнейшее распространение масляного пятна объясняется эффектом Марангони. Уменьшение энергии взаимодействия между частицами дисперсной фазы (“масла”) в эмульсии приводит к фазовому разделению. Заключительное сжатие пятна масла может быть обусловлено поверхностными возмущениями в форме волн, возникших при взрывном распаде эмульсии.



*Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант № 17-79-30108).*

Одноосное растяжение растворов и расплавов полимеров.

Реология и физика

Малкин А.Я.

Институт нефтехимического синтеза РАН

alex_malkin@miq.phys.msu.ru

Доклад посвящен критическому обзору состояния теоретических и экспериментальных исследований в области одноосного растяжения растворов и расплавов полимеров.

Принципиальной особенностью одноосного растяжения (или продольного течения) полимеров является то, что такой вид деформирования является невискозиметрическим течением и поэтому в общей постановке поведение материала при растяжении не может быть описано на основании результатов изучения сдвигового течения без привлечения предполагаемой общей реологической модели. Таким образом, исследование продольного течения представляет собой самостоятельную область исследований.

В докладе рассматриваются следующие проблемы.

1. Экспериментальные методы, используемые при анализе реологических свойств материала при одноосном растяжении.
2. Модельные результаты, полученные при исследовании реологии монодисперсных полимеров - соотношение между обратимыми (упругими) деформациями и течением; переход их текучего в высокоэластическое состояние.
3. Разрушение при растяжении – совокупность предельных состояний полимера. Различные моды разрушения. Долговечность. Неоднородность деформаций и упругого восстановления.
4. Растяжение промышленных полимеров. Эффект упрочнения.
5. Степень вытяжки и прочность волокон.
6. Растяжение в жидких средах.
7. Физика растяжения. Ориентационные эффекты.
8. Особенности растяжения растворов. Фазовое разделение при деформировании.

Литература

1. A.Ya. Malkin, A.Arinstein, V.G. Kulichikhin, Polymer extension flows and instabilities, *Progr. Polym. Sci., (Oxford)* v. **39**, #5, 959-978 (2014).
2. V.G. Kulichikhin, A.Ya. Malkin, A.V. Semakov, I.Yu. Skvortsov, A. Arinstein, Liquid Filament Instability due to Stretch-Induced Phase Separation in Polymer Solutions. Liquid Filament Instability, *Europ. Phys. J., E.* v. **37**, 10 (7 pages) (2014).

3. A.V. Semakov, V.G. Kulichikhin, A.K. Tereshin, S.V. Antonov, A.Ya. Malkin, On the nature of phase separation of polymer solutions at high extension rates, *J Polym. Sci.:Part B: Polymer Phys*, v. **53**, # 8, 559–565 (2015).
4. A.Ya. Malkin, A.V. Semakov, I.Yu. Skvortsov, P. Zatonskikh, V.G. Kulichikhin, A.V. Subbotin, A.N. Semenov, Spinnability of dilute polymer solutions, *Macromolecules*, v. **50**, 8231-8244 (2017).
5. А.Я. Малкин, Основы реологии, изд. Профессия, СПб, 2018.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант № 17-79-30108).*

Работа выполнена в соответствии с Гос. заданием ИИХС РАН

Реологические особенности строения и течения жидкости при смачивании.

Почему жидкость не выдавливается из капиллярного зазора

Rheological features of the structure and moving of liquid in case of wetting. Why the liquid is not squeezed out of the capillary gap

Новосадов В.С.

Московский государственный университет пищевых производств

novosadov@list.ru

Выполнен анализ основных моделей строения жидкости: моноатомный, дырочная теория, активационные модели, модели свободного объема и кластерная модель. Самосогласованная теория жидкости должна объединить в себе активационную модель, модель свободных объемов, а так же кластерную модель. Предложена модель, которая позволяет объяснить почему для течения жидкости в условиях проскальзывания необходимые предельные минимальные касательные напряжения τ сдвига не превышают 10^{-6} Н/м², сравнимые с погрешностью измерений; как изменяется структура жидкости по толщине пограничного слоя и почему жидкость практически нельзя выдавить из зазора. Из численного моделирования в рамках одноатомной модели следует, что скачкообразность движения частиц отсутствует, таким образом, исчезает основание для введения понятия активированного состояния.

Поверхность твердой фазы, как макродефект, является мощным стимулирующим фактором, изменяющим структуру жидкости у межфазной границы. При смачивании в процессе образования структурированного слоя кластеров в области межфазной границы возникают напряжения, которые являются суммой трех факторов: σ_1 – напряжение в поверхностном слое твердой фазы (поверхностное натяжение), обусловленное перестройкой поверхностного слоя; σ_2 – учитывает вклад дилатаций, вследствие кристаллографического несоответствия кристаллических решеток атомов кластера и твердой подложки. Этот вклад может достигать примерно $5 \cdot 10^4$ МПа и будет снижен за счет релаксации при перестройке дислокационной структуры поверхностного слоя. σ_3^D – определяет диффузионные и концентрационные напряжения, возникающие в процессе массопереноса атомов, пересекающих межфазную границу твердой и жидкой фаз. Протяженность поля напряжений в области межфазной границы превышает десятки мкм. Наблюдаемое в экспериментах изменение объема при плавлении (ΔV) можно представить суммой трех факторов: ΔV_r – увеличение объема за счет возрастания расстояния между кластерами; ΔV_c – уменьшение объема за счет их перегруппировки. И третий фактор ΔV_g – увеличение объема за счет возникновения и захлопывания пустот в результате флуктуаций. В соответствии с расчетами Я.И. Френкеля, размеры этих полостей менее 10 нм, что соизмеримо с размерами кластеров. Для объяснения сверхмалых касательных напряжений при течении жидкости в свободном

объеме разумно предположить, что вероятность направления большей части межкластерных разрывов между слоями будет ориентировано параллельно действию приложенных сил. Такое расположение энергетически более выгодно и обеспечивает легкое скольжение слоев. В пограничном слое поле напряжений в области межфазной границы будет ориентировать межкластерные разрывы в направлении по нормали к поверхности. По мере удаления от поверхности и уменьшения воздействия поля напряжений ориентация межкластерных разрывов постепенно будет приближаться (на периферии пограничного слоя) к их расположению в объеме жидкости, обеспечивая легкое скольжение слоев. Аномально большие значения вязкости у твердой поверхности обусловлены ассоциацией кластеров в жидкости в скопления в результате реакции типа: $A+A_1 \rightleftharpoons A_2$, $A+A_2 \rightleftharpoons A_3$ и т.д. Такая модель позволяет объяснить характер изменения поля скоростей у стенки.

При деформации жидкой прослойки до величины ~ 10 мкм происходит сближение поверхностей с увеличивающейся плотностью и, соответственно, вязкостью жидкости. В этом случае в зазоре формируется структура квазитвердого тела с высокими значениями предела текучести. Межкластерные разрывы, расположенные по нормали к поверхности, существенно затрудняет скольжение кластеров этого слоя в направлении действия касательных напряжений. Значение предела текучести этого слоя приближается к этим значениям для твердой фазы при высоких температурах. Доказательством этого положения является близость значений давлений, необходимых для выдавливания жидкостей и обеспечения получения сварных соединений при диффузионной сварке под давлением. Значение предела текучести этого слоя приближается к этим значениям для твердой фазы при высоких температурах.

Заключение. Предложена кластерная модель жидкости, объясняющая особенности структуры жидкости в объеме и пограничном слое. Определены причины, которые обеспечивают легкое скольжение жидкости в объеме и затрудняют ее движение в пограничном слое. Показано, что затруднение выдавливания жидкой прослойки из зазора под давлением обусловлено особой ассоциативной структурой кластеров и расположением межкластерных разрывов по нормали к поверхности, т.е. формированием в зазоре структуры квазитвердого тела с пределом текучести близким к твердой фазе при высоких температурах.

Микрокапли в микроканалах – формирование и свойства

Microdroplets in microchannels – formation and properties

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 4*

sapat@yandex.ru

² *ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Просп. Академика Семенова 1*

vagnerserge@gmail.com, krav@fcp.ac.ru

В докладе приводится краткий обзор различных способов формирования однородных и композитных микрокапель при течении двух- и трехкомпонентных несовместимых жидких сред в микроканалах различной геометрии, а также известных экспериментальных и теоретических результатов по деформационному поведению микрокапель и гидродинамической устойчивости образующихся микроволокон. Отмечается важная роль степени стесненности (конфайнмента) капель при течении в микроканалах и ее влияние на их формирование и деформационные свойства. Обсуждаются полученные авторами результаты численного моделирования условий формирования микрокапель и микроволокон при разных режимах течения несовместимых жидкостей в различных типах микроканалов. Отмечается, что размер капель формируемых при течении в коаксиальных капиллярах определяется не только соотношениями вязкости капель и среды и объемных скоростей жидкостей в капиллярах, но также реологическими свойствами сплошной среды [1]. Так псевдопластичная среда приводит к заметному увеличению размера капель ньютоновской жидкости, истекающей из внутреннего капилляра. Обсуждаются особенности формирования микроволокон при течении двухфазной среды в канале с переменным сечением. Также демонстрируется влияние стенок канала на деформационное поведение и гидродинамическую устойчивость однородных и композитных микрокапель типа «ядро-оболочка» в условиях конфайнмента в зависимости от их состава, отношения вязкостей компонентов среды и межфазных натяжений [2, 3].

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 18-53-15013). Расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

Библиографический список

- [1] S. A. Vagner, S.A. Patlazhan, C.A. Serra. J. Phys.: Conf. Ser., 946, 012117 (2018).
- [2] S. Patlazhan, S. Vagner, I. Kravchenko. Physical Review E. 91, 063002 (2015).
- [3] S.A. Vagner, I.V. Kravchenko, S.A Patlazhan. J. Phys.: Conf. Ser., 946, 012116 (2018).

Кинетика отжима растворителя из нитей растворов полимеров и формирование волокна

Субботин А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский пр., 29.

subbotin@ips.ac.ru

Известно, что при растяжении капле растворов полимеров происходит формирование тонких нитей, которые неустойчивы из-за действия капиллярных сил и, как правило, разрываются. Вместе с тем, в нитях может возникать фазовый распад с выделением растворителя на поверхность и формирование волокна [1-5]. Наблюдаемые эффекты могут быть объяснены в рамках неравновесной термодинамики с учетом ориентации макромолекул за счет растяжения [6,7]. Движущей силой расслоения является уменьшение стерического отталкивания между ориентированными цепями и, как следствие, доминирования сил притяжения. Кинетика расслоения раствора включает в себя стадию спинодального распада, стадию формирования микро-фибрилл и агрегацию микро-фибрилл в волокно, сопровождающееся отжимом растворителя.

Литература

1. Sattler R., Wagner C., Eggers J. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 164502.
2. Sattler R., Gier S., Eggers J., Wagner C. // Phys. Fluids. 2012. V. 24. P. 023101.
3. Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Tereshin A.K., Antonov S.V., Malkin A.Ya. // J. Polym. Sci. B: Phys Ed. 2015. V. 53. P. 559.
4. Semakov A.V., Skvortsov I. Yu., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. // JETP Lett. 2015. V. 101. P. 690.
5. Malkin A.Ya, Semakov A.V., Skvortsov I.Yu, Zatonskikh P., Kulichikhin V.G., Subbotin A.V., Semenov A.N. // Macromolecules. 2017. V.50. № P. 8231.
6. Subbotin A.V., Semenov A.N. // Polym. Sci. B: Phys Ed. 2016. V. 54. P.1066.
7. Semenov A.N., Subbotin A.V. // Polym. Sci. B: Phys Ed. 2017. V. 55. P.623.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант № 17-79-30108).*

Реологические свойства расплавов полиэтилена экструзионных марок

The rheological properties of polyethylene melts of extrusion types

Суриков П.В.

РТУ МИРЭА (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова)

Москва, пр. Вернадского, 78

surikov@mitht.ru

Современная химическая промышленность предлагает широкий ассортимент марок полиэтилена на основе как гомополимера этилена, так и его сополимеров, предназначенных для получения труб с нормируемой длительной прочностью (ПЭ-80, ПЭ-100). В сополимерах этилена производители варьируют не только состав и содержание второго компонента, но и молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации. Разумный выбор конкретной марки полиэтилена и выдача рекомендаций по режимам экструзии требуют исследования реологических свойств ее расплава.

В работе приведены результаты изучения особенностей течения расплавов ряда экструзионных марок полиэтиленов в каналах капилляров при определении их реологических свойств методом капиллярной вискозиметрии. Для оценки вязкоупругих характеристик дополнительно был применен метод растяжения расплавов.

Исследование показало, что характер течения сополимеров этилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением существенно зависит от длины и диаметра канала капилляра. Из установленных особенностей необходимо отметить нелинейно возрастающую зависимость перепада давления при заданном расходе от длины капилляра. Кроме того, при заданном напряжении сдвига на стенке канала капилляра для исследованных полиэтиленов наблюдается возрастание эффективного значения скорости сдвига при уменьшении диаметра канала. Данный эффект напоминает течение расплавов композиций с эффектом скольжения по стенке канала. Важнейшими факторами, определяющими появление подобных режимов течения, являются высокоэластическое деформирование и процессы релаксации, протекающие при течении расплава полиэтилена. Полученные данные коррелируют с результатами исследования растяжения расплава. Бимодальные марки полиэтиленов обладают более высокими скоростями растяжения при постоянной величине усилия растяжения, что соответствует более высоким кратностям вытяжки расплава вдоль оси потока на участке входа в капилляр. В свою очередь, ускоренное протекание релаксационных процессов приводит к нелинейной зависимости перепада давления по длине капилляра.

Проведенное исследование показало, что применение метода капиллярной вискозиметрии для оценки реологических свойств, а также проектирование экструзионного формующего инструмента требует учета комплексного характера течения расплавов современных экструзионных марок полиэтилена.

Механические свойства бактериальной целлюлозы в присутствии растворов электролитов

Mechanical Properties of the Bacterial Cellulose in the Presence of Electrolyte Solutions

Траскин В.Ю.¹, Грачев В.С.¹, Громовых Т.И.², Скворцова З.Н.¹

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова*

119991 Москва, Ленинские горы

²*И МГМУ им. И.М. Сеченова*

traskine@yahoo.com

Бактериальная целлюлоза (БЦ), будучи биосовместимым и биоразлагаемым полимером, находит все более широкое применение в медицине. Этому материалу присущи уникальные физико-механические свойства, обусловленные его фибриллярной сетчатой структурой. За счет наличия плотной сети пор и капилляров различного диаметра БЦ обладает очень высокой водопоглощательной и водоудерживающей способностью. Если для сухих пленок БЦ характерно хрупкое поведение при одноосном растяжении, то для нативных и пропитанных водой наблюдается пластическое поведение с высокой степенью деформируемости. Для медицинского применения этого материала особую важность имеет исследование его физико-механических свойств в растворах электролитов, так как соли являются компонентами тканевых жидкостей и физиологических растворов.

Целью настоящей работы было выяснение влияния состава водных растворов электролитов на механические характеристики бактериальной целлюлозы. В качестве объекта исследования использовались образцы БЦ, полученной с использованием продуцента *G. hansenii*. Среднее значение степени полимеризации, определенное методом капиллярной вискозиметрии, составляет 1500 ± 300 ; степень кристалличности – 68%.

Образцы толщиной около 30 мкм и шириной 5 мм испытывали на растяжение на разрывной машине РМ-50К при скорости деформации 600 мм/мин при комнатной температуре. Образцы испытывали на воздухе, в воде или в насыщенных водных растворах LiCl, NaCl и KCl. Кроме того, измеряли долговечность (время τ до разрушения под статической нагрузкой) образцов, выдержанных в среде в течение суток.

Энергию активации разрушения U_0 из экспериментов по долговечности материалов под статической нагрузкой P_C определяли по формуле

$$U_0 = N_A \left(\gamma P_C + kT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right),$$

а при испытаниях в режиме постоянной скорости деформации ε' - по формуле

$$U_0 = N_A \left(\gamma P_C + kT \ln \frac{kT}{\tau_0 \gamma E \varepsilon'} \right)$$

(E - модуль Юнга, γ - активационный объем, P_C – разрывная нагрузка, $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с).

Значения эффективной энергии активации разрушения БЦ оказались близки к известным для гидрофильных полимеров значениям (около 110 кДж/моль) [1], в присутствии воды энергия активации незначительно снижается.

Изменение энергии активации разрушения БЦ в растворе по сравнению с чистой водой ΔU_0 рассчитывали как разность величин U_0 в воде и в растворе электролита. Оказалось, что в присутствии растворов электролитов степень влияния воды на механические характеристики всех исследованных материалов изменяется в соответствии с изменением подвижности молекул воды в растворе. Величина ΔU_0 коррелирует по знаку с изменением энергии активации ΔE перескока молекулы воды из ближней гидратной сферы иона в кластер молекул воды в присутствии соответствующих ионов [2,3]: для положительно гидратированных ионов (Na^+ , Li^+), снижающих молекулярную подвижность воды, ΔU_0 и ΔE положительны, в то время как ΔU_0 и $\Delta E < 0$ в присутствии отрицательно гидратированного иона K^+ . Таким образом, показано, что влияние растворов электролитов на механические характеристики бактериальной целлюлозы определяется действием присутствующих в растворе ионов на подвижность молекул воды.

Литература

1. В.А. Берштейн. Механо-гидролитические процессы и прочность твердых тел. Л.: Наука, 1987. 318 с.
2. О.Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
3. M.N. Rodnikova. Russian J. Electrochem. 2003, vol. 39, No. 2, pp. 192-197.

Технология и реология растительных порошков

Vegetative powders technology and rheology

Черных В.Я., Годунов О.А.

ФГАНУ НИИХП, 107553, Москва, ул. Большая Черкизовская 26а

polybiotest@rambler.ru

Производство обогащенных и функциональных пищевых продуктов в настоящее время возможно только при использовании натуральных рецептурных ингредиентов, к которым относятся продукты переработки сельхозсырья и дикоросов.

Общемировой опыт убедительно свидетельствует о том, что наиболее эффективным и экономически доступным способом кардинального улучшения обеспеченности населения макро- и микронутриентами является производство пищевых продуктов на основе рецептурных компонентов, получаемых из овощей, фруктов, ягод, зелени, грибов и другого растительного сырья.

При существующей проблеме сохранения ресурсов и качества сезонно выращиваемого растительного сырья, содержащего до 85-90% влаги, возникает необходимость разработки и внедрения высоко рентабельной инновационной технологии его переработки в виде полидисперсных порошков с минимальной влажностью (4-6%) и с максимальным сохранением пищевых веществ, содержащихся в исходном сырье.

Поэтому, целью настоящей работы является разработка инновационной технологии производства растительных порошков на основе использования термолабильного способа сушки овощей и фруктов и применения многопараметрических методов контроля физико-химических, в том числе, реологических характеристик плодов яблок, моркови, столовой свеклы и тыквы, а также изготавливаемых из них полидисперсных порошков.

На основании проведенных исследований был выбран вид индентора – «Цилиндр Ø2» в сравнении с конусом и шариком, обеспечивающий необходимую чувствительность и адекватность оценки состояния структуры фруктов и овощей и разработана методика определения прочности кожуры и твердости плодов с использованием прибора «Структурометр СТ-2». На рисунке 1 в виде примера приведена кинетика изменения усилия нагружения на разных инденторах при их внедрении в яблоко.

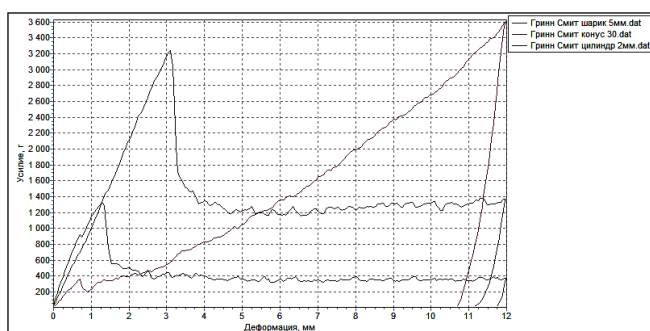


Рис. 1 – Изменение усилия нагружения на инденторах «Конус 30°», «Шарик Ø5» и «Цилиндр Ø2» при внедрении их в яблоко сорта Гринн Смит на глубину 12мм.

Как видно из рис.1 использование цилиндрического индентора обеспечивает достаточно большое измеряемое усилие и,

при известной площади контакта, простой расчет предела прочности кожуры по экстремальному усилию нагружения.

Изготовление порошков осуществляли термолабильным способом с использованием дезинтеграционно-конвективной сушилки «ДКС-1ТЛ» [1], в которой происходит одновременно измельчение и сушка растительного сырья при температуре, не превышающей 35-40°C, что позволяет получать порошок со средним эквивалентным диаметром частиц от 90 до 140 мкм при влажности 4-6% и сохранять все полезные питательные вещества, содержащиеся в овощах и фруктах.

Оценку технологических свойств полидисперсных порошков из тыквы, моркови, столовой свеклы и яблок осуществляли как в сухом виде - по показателям их прессования и релаксации напряжений (см. рис. 2а), так и в виде пюре - по показателю вязкости с использованием надавливающего шарика и цилиндрической кюветы (см. рис. 2б) и ребристой пластины и разъемной кюветы от прибора Вейлера-Ребендера в составе прибора «Структурометр СТ-2».

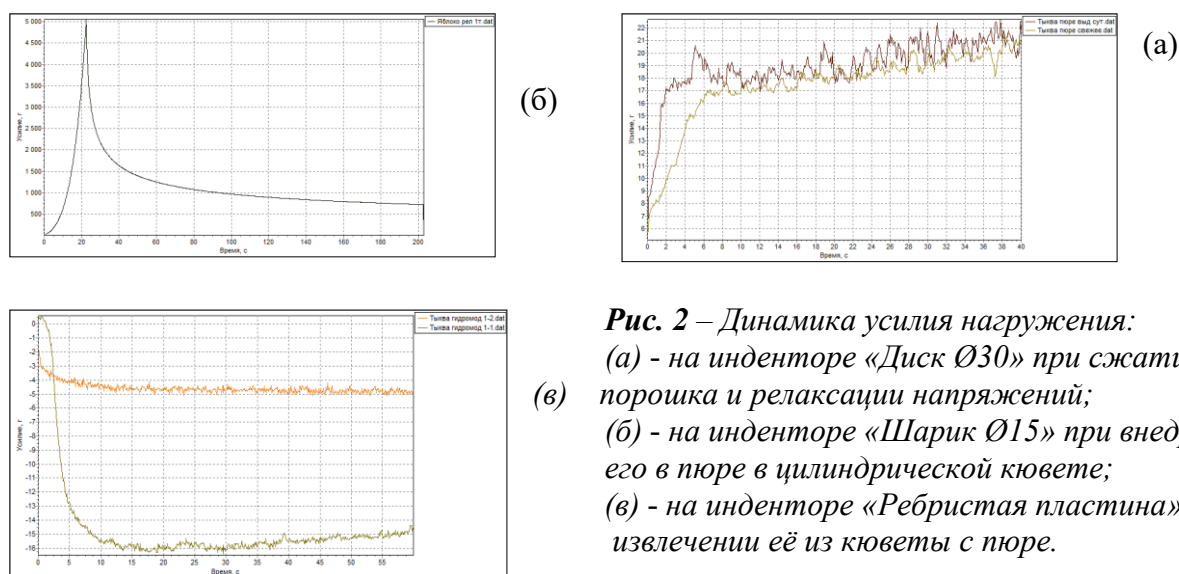


Рис. 2 – Динамика усилия нагружения:
 (а) - на инденторе «Диск Ø30» при сжатии порошка и релаксации напряжений;
 (б) - на инденторе «Шарик Ø15» при внедрении его в пюре в цилиндрической кювете;
 (в) - на инденторе «Ребристая пластина» при извлечении её из кюветы с пюре.

На основании проведенных исследований разработана структурная схема технологии изготовления растительных порошков, на основе использования дезинтеграционно-конвективной сушилки ДКС-1ТЛ и применения многопараметрических методов контроля физико-химических, в том числе и реологических характеристик фруктов и овощей и получаемых из них порошков.

Работа выполнена в рамках НИР ФГАНУ НИИХП по заданию от ФАНО по теме №0593-2018-006.

1. Черных В.Я., Годунов О.А., Гусинович В.Г. Контроль показателей текстуры плодов фруктов и овощей и полученных из них термолабильным способом сушки полидисперсных порошков. Пятая научно-практическая конференция с международным участием «Управление реологическими свойствами пищевых продуктов», Москва, ФГАНУ НИИХП, 25-26 апреля 2017г.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

О реологических свойствах и строении супрамолекулярных гидрогелей на основе L-цистеина, нитрата серебра и солей других металлов

Андреанова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.

Тверской государственный университет, г.Тверь

nuri-chan-87@mail.ru

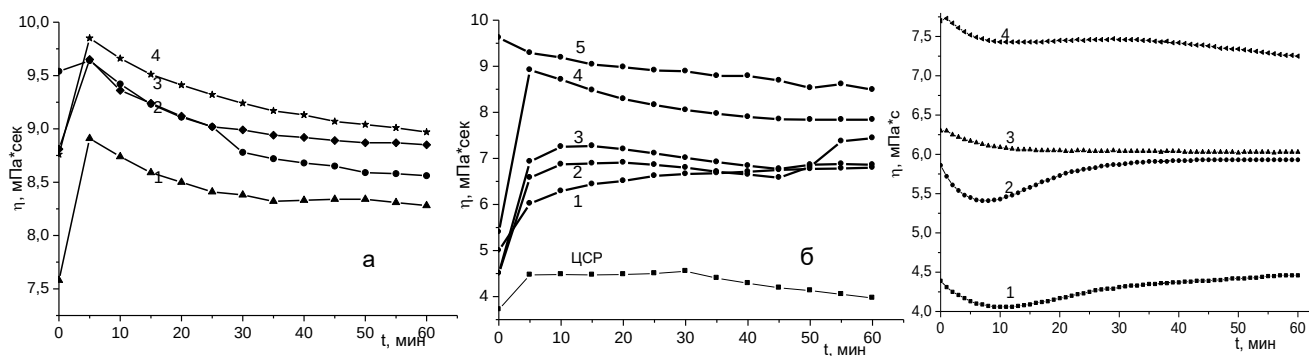
Структурирование в молекулярных растворах с низким содержанием растворенных веществ – явление редкое и недостаточно изученное. Супрамолекулярный гидрогель на основе L-цистеина и нитрата серебра представляет уникальную модельную систему для изучения процессов самоорганизации в разбавленном водном растворе с концентрацией растворенного вещества 0,01% и ниже. Наличие в водном растворе аминокислоты L-цистеина, нитрата серебра и электролита (соли металла) запускает процесс формирования супрамолекулярного ансамбля и образование пространственной гель-сетки [1]. Для изучения процессов самоорганизации и гелеобразования в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) на макроуровне, как правило, используются реологические методы, а на микроуровне такие структурные методы, как метод динамического светорассеяния, УФ и ИК спектроскопия, электронная микроскопия и др. [2]. Ранее было обнаружено [3], что хлориды металлов являются инициаторами процесса гелеобразования в ЦСР. Поэтому, представляет интерес вопрос о влиянии заряда металла в хлоридах на процесс самоорганизации и гелеобразования в ЦСР.

Цель настоящей работы – комплексное изучение процессов самоорганизации и гелеобразования в ЦСР под воздействием хлоридов одно-, двух- и трех-зарядных металлов.

Гидрогели получали на основе водного раствора L-цистеина и нитрата серебра (соотношение L-цистеин/нитрат серебра ~1,00/1,27) путем введения в ЦСР (3 мМ) инициатора гелеобразования (водные р-ры хлоридов металлов: Na^+ , Cu^{+2} , Al^{+3}) в концентрации 2 мМ. Прочностные свойства гидрогелей оценивали по пятибалльной шкале [2]. Электропроводность гелей и ЦСР определяли на кондуктометре «Seven Go PRO SG7» фирмы «Metler Toledo». Динамическую вязкость гидрогелей измеряли на вибрационном лепестковом вискозиметре SV-10 фирмы A&D Company. Процесс самоорганизации в ЦСР на молекулярном уровне исследовали методом ДСР на приборе Zetasizer Nano фирмы «Malvern» и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью установки «JEOL JSM-6610 LV».

Установлено, что при добавлении в ЦСР электролита образуется тиксотропный гидрогель. С использованием пятибалльной шкалы [2] удалось оценить прочностные свойства гидрогелей с разными инициаторами и определить концентрацию электролита, при которой достигается наивысшая прочность геля в 5 баллов: для NaCl – $8,3-8,7 \cdot 10^{-5}$; CuCl_2 – $9,2-9,6 \cdot 10^{-5}$ и AlCl_3 – $8,2-8,4 \cdot 10^{-5}$ мМ. По сохранению прочностных свойств в 5 баллов гидрогеля во времени электролиты можно расположить следующим образом: AlCl_3 (3 дня), NaCl (1 нед.) и CuCl_2 (1 мес.). Методом вибрационной вискозиметрии изучили зависимость динамической вязкости

(η) гидрогелей от концентрации электролита во времени. Показания вязкости гидрогеля существенно зависят от заряда вводимого электролита, при сравнении одинаковых концентраций электролитов динамическая вязкость равна: NaCl ($\eta \sim 9,5$); CuCl_2 ($\eta \sim 8,5$) и AlCl_3 ($\eta \sim 7,5$) мПа·с. Это связано с тем, что именно непрерывный каркас слабо связанных частиц дисперсной фазы и придает разные прочностные свойства гидрогелю (рисунок) и с силой комплексообразования вводимых металлов. Эти данные хорошо коррелируют с данными изменения электропроводности в образцах. Так, для CuCl_2 значения электропроводности



Изменение динамической вязкости гидрогелей на основе водных растворов ЦСП и NaCl (а); ЦСП и CuCl_2 (б), ЦСП и AlCl_3 (в) для разных концентраций электролита, соотношение компонентов в ЦСП=1/1.27, эл-та: $1,99 \cdot 10^{-5}$ (1), $3,99 \cdot 10^{-5}$ (2), $5,98 \cdot 10^{-5}$ (3), $7,97 \cdot 10^{-5}$ (4), $9,95 \cdot 10^{-5}$ мМ(5); время стояния ЦСП – 14 дней.

уменьшались до значения 690 мСм/см , что соответствовало наивысшей прочности геля в 5 баллов. На микроуровне с помощью метода ДСР, проанализировали влияние заряда электролита на размер частиц в момент гелеобразования. Так, для ЦСП характерен рост размеров кластеров (до $\sim 100 \text{ нм}$) из олигомерных цепей в ходе процесса созревания. После добавления в систему электролита происходит сдвиг полос в сторону больших значений уже при низких концентрациях электролита. С увеличением концентрации и заряда электролита происходит постепенный рост полос, что свидетельствует об увеличении размеров частиц в процессе гелеобразования и образовании больших кластеров - «зародышей гель-сетки». О наличии и свойствах пространственной гель-сетки в данной системе можно судить по изменению вязкости и данным метода СЭМ (для данных катионов структура гель-сетки различается между собой). Также, установлено соответствие между прочностными и вязкостными свойствами системы (совпадение концентрационных диапазонов для электролитов). Проведена сравнительная характеристика между кондуктометрическими и вискозиметрическими измерениями для одинаковых концентраций электролитов: установлено, что уменьшение значений электропроводности напрямую зависит от увеличения вязкости в гидрогеле, а, следовательно,

свидетельствует о структурировании пространственной геле-сетки в ходе процесса гелеобразования.

Работа выполнена при фин.поддержке Мин.Науки РФ в рамках выполнения гос. работ в сфере науч.деят-ти (проект № 4.5508.2017/БЧ), Гос.задание "Обеспечение проведения науч. исследований" на базе ЦКП Твер.гос.ун-та и программы У.М.Н.И.К. (гос. контракт №12209ГУ2/2016 от 01.08.17).

1. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Lavrienko M.V., Ovchinnikov M.M., Nierling W., Lechner M.D. Study of gelation in aqueous solutions of cysteine and silver nitrate // Colloid Journal. 2004. V. 66. № 1. P. 65-70.
2. П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров. Супрамолекулярные гели. Тверь: Твер.гос.ун-т. 2011. С. 272.
3. Андрианова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестн.Твер.гос.ун-та. Серия: Химия. 2014. №4. С.96–103.

Обобщенная модель вязкости смесей тяжелой нефти совместимыми маловязкими жидкостями

Master curve for the viscosity of heavy crude oil mixtures with compatible low-viscous fluids

Арина М.П., Малкин А.Я.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

arinina.marianna@ips.ac.ru

В последние годы в области нефтедобычи и нефтепереработки к тяжелым нефтям наблюдается возрастающий интерес. Это связано с тем, что тяжелая нефть в ближайшие десятилетия может стать основным сырьем для нефтяной промышленности. Однако состав такого сырья обуславливает ряд технологических трудностей на стадиях добычи, транспортировки и переработки. С помощью реологических методов возможно решить задачи, связанные с транспортированием такого сырья посредством трубопроводного транспорта. Так, основной целью настоящей работы было снижение вязкости тяжелой нефти. Для этого были использованы методы нагревания и разбавления низковязкими жидкостями. Как правило, в литературе (например, [1]) указанные методы рассматривались отдельно, в настоящей работе акцент был сделан на совместное влияние этих факторов на вязкость тяжелой нефти.

В качестве основного объекта исследования была выбрана тяжелая нефть (**ТН**) Ярегского месторождения (респ. Коми, Россия), которая была охарактеризована методами газовой хроматографии – масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии. Для разбавления исходного образца нефти были использованы промышленно выпускаемые низковязкие жидкости, смешивающиеся с нефтью, такие как: легкая нефть (**ЛН**) (респ. Дагестан, Россия), легкий газойль (**ЛГ**) (МНПЗ, Россия), веретенное масло (**АУ**) (ТУ 38.1011232-89). Соотношение компонентов варьировалось от 0 до 100% с шагом 10%. Измерение реологических свойств проводили на ротационном реометре Physica MCR301 (Anton Paar) на измерительном узле цилиндр-цилиндр (10/14 мм) в диапазоне температур от -30 до 50°C с шагом 10°C.

Измерения вязкостных свойств индивидуальных нефтепродуктов и нефти показали, что все исследуемые образцы демонстрируют ньютоновский характер течения. Исключение составляют легкая нефть и веретенное масло при температурах менее -20°C, что вызвано кристаллизацией входящих в состав данных жидкостей парафинов. В дальнейшем эти данные не будут приниматься во внимание, чтобы обеспечить возможность характеристики образцов при помощи только одной физической величины – вязкости.

На рис. 1. приведены температурные зависимости вязкости на примере смесей ТН и ЛН, а также указаны допустимые для осуществления транспортирования трубопроводным транспортом пределы (выделены пунктирными линиями) [2].

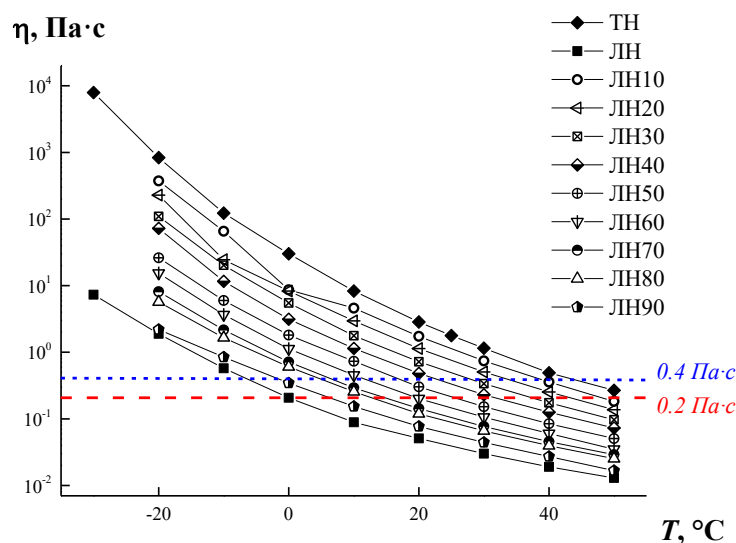


Рис. 1. Зависимость вязкости от температуры на примере смесей тяжелой и легкой нефти

На основании приведенных кривых для каждой температуры были построены концентрационные зависимости вязкости для трех разбавителей. Полученные кривые хорошо описываются следующим уравнением:

$$\log \eta_{\text{см}} = \log \eta_{\text{ТН}} - (\log \eta_{\text{ТН}} - \log \eta_{\text{р-ля}}) \cdot \frac{\log(\eta_{\text{ТН}}/\eta_{\text{см}})}{\log(\eta_{\text{ТН}}/\eta_{\text{р-ля}})}$$

где $\eta_{\text{см}}$ – вязкость смеси, $\eta_{\text{ТН}}$ – вязкость тяжелой нефти, $\eta_{\text{р-ля}}$ – вязкость разбавителя.

Основными результатами работы является получение обобщенной температурно-концентрационной зависимости для смесей тяжелой нефти, обеспечивающих падение вязкости до допустимого для транспортировки уровня, а также описывающего эту зависимость уравнения, применено для любой низкомолекулярной жидкости, смешивающейся с нефтью во всех соотношениях.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН.

Литература:

1. A. Hart / A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. - 2014. - V. 4. - P. 327–336.
2. Munoz J.A.D., Ancheyta J., Castaneda L C. / Required Viscosity Values To Ensure Proper Transportation of Crude Oil by Pipeline // Energy Fuels. – 2016. V. 30. - № 11. – P. 8850-8854.

Влияние давления со сдвигом на СВС процессы

Бажин П.М., Столин А.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной
макрокинетики и проблем материаловедения им. академика А.Г. Мержанова*

Российской академии наук

olimp@ism.ac.ru

Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать различные керамические, композиционные и интерметаллидные соединения за десятки секунд, благодаря использованию экзотермической реакции синтеза. Возможность получения высококачественного продукта, быстрота и простота процесса делают его очень привлекательным для использования в производстве материалов и изделий. Производительность технологии СВС определяется скоростью горения исходных компонент, которая составляет 10-30 мм/с; продукты синтеза характеризуются высокой чистотой, так как температура горения составляет 2000-3000°C и примеси разлагаются и улетучиваются; высокая температура СВС позволяет получать простые и многокомпонентные соединения за одну стадию непосредственно в волне горения.

Однако в СВС-технологии, равно как и в порошковой металлургии, не нашли еще должное широкое применение наиболее прогрессивные способы переработки, использующие высокотемпературную сдвиговую пластическую деформацию материала. Во время такой пластической деформации материал претерпевает сильные структурные изменения, измельчение зерен, что, соответственно повышает его твердость и прочность. Правильное управление процессом деформации позволяет повысить эти характеристики. Осуществление этого возможно путем использования комбинации деформации сдвига и давления. Впервые эта идея была использована Бриджменом для изучения поведения образцов горных пород, имеющих форму диска, которые подвергались деформации кручения в условиях высокого давления с использованием вращающихся наковален.

Совместное действие сдвига и давления в процессе СВС впервые реализована в так называемом процессе СВС-измельчения при получении порошков тугоплавких бескислородных соединений. Суть этого процесса заключается в том, что разогретые в ходе синтеза продукты 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. Разработаны две модификации установок, реализующие эти условия. Одну из них можно отнести к открытому типу реактора (реактор вытеснения), другая установка относится к закрытому типу реактора непрерывного действия (реактор смешения). Реактор вытеснения характеризуется

градиентом концентраций реагирующих веществ по длине аппарата со значительной разницей концентраций на входе и выходе из реактора. Реактор смешения характеризуется неограниченным временем механического воздействия на продукты горения. Среди технологических параметров, влияющих на синтез порошкового материала методом СВС в условиях давления со сдвиговым деформированием следует выделить три параметра: давление подачи, скорость вращения ротора, время задержки перед деформированием (время от завершения горения исходной заготовки до момента приложения сдвигового деформирования). Было проведено исследование влияния указанных параметров на структуру и качество синтезированного порошка. Обоснована практическая возможность измельчения не успевших остыть до комнатной температуры продуктов реакции в одном технологическом цикле.

Благодарность. Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-3213.2017.8.

Управление реологическими свойствами керамических паст на примере Коскудыкского каолинита

Rheological properties management of ceramic pastes by the example Koskudyk kaolinite

Бакыт А.Е., Касымова А., Артыкова Д.М-К., Мусабеков К.Б.

КазНУ имени аль-Фараби

050040, Алматы, пр.аль-Фараби, 71

bakytaknur@gmail.com

Весьма распространенным, особенно в технике, методом регулирования реологических свойств керамических паст является – механическая обработка. В результате такой обработки можно достичь таких результатов, как увеличение или уменьшение количества контактов в сплошной структуре керамической массы, тем самым можно управлять реологическими свойствами керамической пасты. Исследование влияния определенных компонентов на реологические свойства керамических паст может уменьшить дефекты керамических изделий. А также подобные результаты также могут способствовать развитию научных направлений как разработка буровых растворов из глин и регулирование их реологических свойств, получение органоглин, разработка изготовления керамических масс, получение минеральных адсорбентов из глин и т.п. Таким образом, представляется возможным получить новые материалы из глин с заданными свойствами.

По результатам рентгенофазового анализа в исследуемой каолининовой глине определены пять фаз: каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, слюда $\text{R}_1\text{R}_{2-3}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, где $\text{R}_1 = \text{K}, \text{Na}$; $\text{R}_2 = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Li}$; α -кварц - SiO_2 , кальцит CaCO_3 , примеси хлоритов и смешаннослойных минералов. С целью определения деформационных характеристик каолининовой глины и смесей глины с ОП-10 получены деформационные кривые с помощью прибора Вейлера-Рибиндера. определены структурно-реологические свойства водно-глинистой пасты и их смесей с ОП-10. Данные приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1 - Упруго-пластично-вязкие константы

	E_1 , дин/см ²	E_2 , дин/см ²	E , дин/см ²	P_{K1} , дин/см ²	η , пуаз	Тип структуры
Водно-глинистая паста	$1,01 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^2$	$5,28 \cdot 10^2$	110	$1,68 \cdot 10^8$	нулевой
Керамическая масса в прис. ОП-10 $C_{ОП-10}=10^{-5}\%$	$1,11 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^2$	$6,98 \cdot 10^2$	201	$1,53 \cdot 10^8$	четвертый
Керамическая масса в прис. ОП-10 $C_{ОП-10}=10^{-4}\%$	$1,33 \cdot 10^4$	$8,6 \cdot 10^3$	$5,45 \cdot 10^3$	203	$7,8 \cdot 10^7$	второй
Керамическая масса в прис. ОП-10 $C_{ОП-10}=10^{-3}\%$	$1,48 \cdot 10^4$	$1,71 \cdot 10^4$	$1,05 \cdot 10^4$	205	$4,68 \cdot 10^6$	второй
Керамическая масса в прис. ОП-10 $C_{ОП-10}=10^{-2}\%$	$2,72 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^5$	$1,35 \cdot 10^5$	216	$3,05 \cdot 10^5$	третий
Керамическая масса в прис. ОП-10 $C_{ОП-10}=10^{-1}\%$	$3,24 \cdot 10^5$	$7,03 \cdot 10^6$	$3,09 \cdot 10^5$	140	$1,26 \cdot 10^5$	нулевой

Таблица 2. Основные структурно-механические характеристики

	θ , с	λ	$1/E_1$	$1/E_2$	$1/E$	$1/\eta$, пуаз ⁻¹	Π , дин/см ²	K_y
Водно-глинистая паста	1133,2	0,288	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$4,76 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,97 \cdot 10^{-9}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,892
Керамическая масса в прис. ОП-10. $C_{ОП-10}=10^{-5}\%$	41,9	0,314	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,54 \cdot 10^{-9}$	$6,72 \cdot 10^{-4}$	0,323
Керамическая масса в прис. ОП-10. $C_{ОП-10}=10^{-4}\%$	180,13	0,97	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-8}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	0,023
Керамическая масса в прис. ОП-10. $C_{ОП-10}=10^{-3}\%$	307509	0,933	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$5,85 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	1,4
Керамическая масса в прис. ОП-10. $C_{ОП-10}=10^{-2}\%$	445,2	0,347	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$7,96 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,4
Керамическая масса в прис. ОП-10. $C_{ОП-10}=10^{-1}\%$	252,88	0,244	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$	1,04

Из таблиц 1 и 2 видно, что ОП-10 способствует изменению деформационных свойств и структурно-механического типа глинистой пасты. Общеизвестно, что у глинистых паст, относящихся к нулевому структурно-механическому типу, эластичность λ и пластичность Π ниже. Глинистые пасты третьего типа отличаются пониженной эластичностью λ . Глинистые пасты четвертого типа – имеют низкую эластичность λ и период истинной релаксации θ . Пасты, относящиеся ко второму типу, характеризуются преобладающим развитием медленных эластических деформаций γ_2 . Системы, относящиеся ко второму типу, хорошо формуруются и образуют в керамической, фарфоровой, фаянсовой и других отраслях промышленности изделия без дефектов. Эту формулировку полностью подтверждает данные из таблицы 1 и 2: водно-глинистая паста без добавки относится к нулевому типу (табл.1), так же к нулевому типу относится керамическая масса в присутствии ОП-10 ($C_{ОП-10}=10^{-1}\%$). Из таблицы видно, что эластичность λ и пластичность Π ниже и подтверждает вышесказанного. К третьему типу относится керамическая масса в присутствии ОП-10 ($C_{ОП-10}=10^{-2}\%$) и у этой системы эластичность λ также сравнительно ниже. Керамическая масса в присутствии ОП-10 $C_{ОП-10}=10^{-5}\%$ имеет четвертый структурно-механический тип и низкое значение периода истинной релаксации θ . Таким образом, присутствие поверхностно-активного вещества ОП-10 существенно изменяет характер коагуляционного структурообразования глинистых паст. следовательно установлено, что изменяется прочностные, деформационные, реологические свойства и структурно-механический тип глинистых паст. Это, по-видимому, связано с тем, что молекулы ПАВ частично снижают поверхностную свободную энергию между частицами в результате эффекта Ребиндера.

Вязкоупругость растянутых полимерных цепей с жесткостью на изгиб

Балабаев Н.К.¹, Бородин И.П.²

Институт математических проблем в биологии РАН. 142290. Пущино¹

Костромской госуниверситет. 156005. Кострома

bip2004@yandex.ru²

Модели полимерных цепей, обладающих жесткостью на изгиб, широко применяются для описания равновесных и неравновесных механических свойств молекул ДНК и некоторых других биологических макромолекул, а также их растворов и сеток из них. Обычно рассматриваются модели, персистентная длина которых $l_p \geq L$ – контурной длины цепи. Согласно литературным данным для типичных параметров ДНК $L \sim 10$ мкм, $L_p \sim 50$ нм. Здесь будут рассмотрено описание неравновесных свойств растянутых макромолекул на основе моделей с $l_p < L$.

При описании неравновесных свойств существенная роль принадлежит временным корреляционным функциям (ВКФ), через которые выражаются коэффициенты переноса и другие величины, характеризующие неравновесные свойства систем. Вязкоупругие свойства определяются в основном ВКФ флуктуаций тензора потоков импульса (тензором микроскопических напряжений), через которые выражаются вязкость системы, релаксационные модули, модули потерь и накопления.

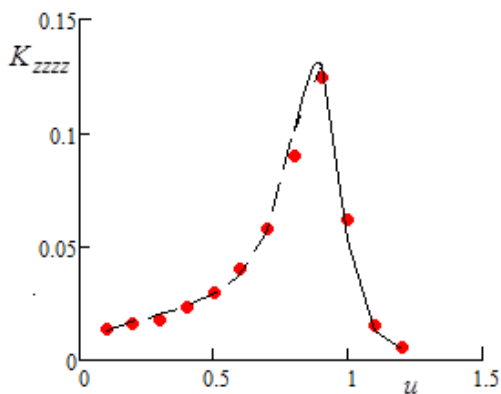
Здесь мы будем рассматривать затухание ВКФ статически растянутых персистентных цепей, на которые наложено малая возмущающая деформация. Изучение молекулярной подвижности таких статических растянутых цепей может быть полезным с точки зрения изучения прочности сетчатых полимерных материалов.

Для персистентной модели цепи характерно взаимодействие соседних звеньев, которое стремится распрямить цепь, делая ее более жесткой. В тоже время возникающие вследствие теплового движения поперечные изгибные флуктуации сокращают расстояние между концами цепи. То есть имеет место, связанная с этими факторами, некоторая растяжимость цепи, которую характеризуют эффективным продольным модулем B . Для вычисления этого модуля статически растянутой цепи можно воспользоваться теорией линейного отклика, когда на статически растянутую цепь наложена малая осциллирующая сила, и ищется отклик цепи на эту силу. В результате определяется комплексный модуль $B^*(\omega)$, что позволяет с помощью обратного преобразования Фурье найти $B(t)$.

Учтем вклад в ВКФ выше обозначенного механизма. Поперечные изгибные флуктуации полагаются малыми. Соответственно, малой будет продольная деформация сегментов ε_i , обусловленная этими флуктуациями. Пренебрегая также корреляциями

ε_i разных сегментов цепи ВКФ флуктуаций микроскопического тензора напряжений можно представить в виде $K_{\alpha\beta\mu\nu}(t) = \frac{2}{\pi} NkT l_0 B(t) \langle t_\alpha t_\beta t_\mu t_\nu \rangle$. Здесь N – число сегментов цепи, l_0 – длина сегмента, $\mathbf{t}_i$ – единичный вектор сегмента цепи, угловые скобки означают усреднение по всевозможным конфигурациям цепи. Характерное время релаксации здесь определяется выражением $\tau_0 = \frac{2\zeta l_0^2}{kT}$, где ζ – коэффициент трения. ВКФ вычислялись для случая $l_0 \ll l_p \ll L$.

При большом растяжении цепи изгибная энергия становится малой. В то же время начинает проявляться растяжимость сегментов, обусловленная искажениями локальной структуры цепи. В отличие от модели цепи из жестких сегментов в модели упругих сегментов относительное растяжение цепи $u = \frac{\langle h_f \rangle}{Nl_0}$ может превышать единицу. Здесь $\langle h_f \rangle$ – среднее значение проекции вектора, соединяющего концы цепи, на направление силы $\mathbf{F}$, растягивающую цепь. В этой области деформаций динамика растянутой цепи описывается моделью субцепей, в которой коэффициенты упругости пружин, соединяющих бусины, флуктуирующих около равновесных положений, зависят от расстояний между этими положениями. Их зависимость от растяжения цепи определяется из равновесной теории растяжения. Эта модель применялась нами для описания динамики гибких растянутых цепей. В данном случае она описывает затухание ВКФ только в области больших растяжений с учетом зависимости коэффициентов упругости пружин от отношения $p = l_p / l_0$ – локальной мерой жесткости цепи.



ВКФ также вычислялись методом молекулярной столкновительной динамики. На рисунке представлена изохрона для ВКФ K_{zzzz} при $t = \tau_0$, $N = 100$, $p = 10$. Здесь ось z – ось растяжения. Штриховая линия – персистентная модель, сплошная линия – модель субцепей, точки компьютерный эксперимент. Сравнение проведено без подгоночных параметров. Увеличение K_{zzzz} с ростом u обусловлено

возрастанием B и $\langle t_z^4 \rangle$. Убывание K_{zzzz} при больших растяжениях обусловлено убыванием времен релаксации модели субцепей и предэкспоненциальных множителей.

Синтез и адгезионные свойства метатезисных политрициклононенов с триалкоксисилильными группами

Synthesis and adhesive properties of metathesis polytricyclononenes with trialkoxysilyl groups

Бермешева Е.В.,¹ Алентьев Д.А.,¹ Москалец А.П.,² Бермешев М.В.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,

119991, Москва, Ленинский пр. 29

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,

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

janebp@mail.ru

Полимеры на основе норборнена и его производных, получаемые в результате метатезисной полимеризации с раскрытием цикла и аддитивной (винильной) полимеризации, представляют огромный интерес благодаря высокой прозрачности, механической прочности, привлекательным мембранным характеристикам, а также термической и химической стабильности и др. В настоящее время, практически ничего не известно об адгезионных свойствах полинорборненов. В настоящей работе были впервые изучены термические и адгезионные свойства двух новых полимеров (рис. 1).

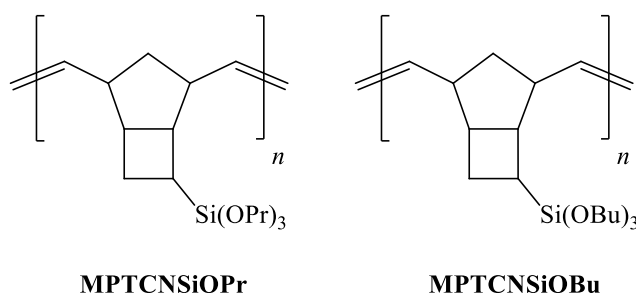


Рис. 1 Метатезисный поли(3-три(н-пропокси)силитрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен) (**MPTCNSiOPr**) и поли(3-три(н-бутокси)силитрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен) (**MPTCNSiOBu**).

Метатезисная полимеризация осуществлялась в присутствии катализатора Граббса первого поколения в абсолютном толуоле при 25 °С (схема 1). Полимеризации протекала с приемлемым выходом, а образующиеся полимеры оказались аморфными и высокоэластическими.

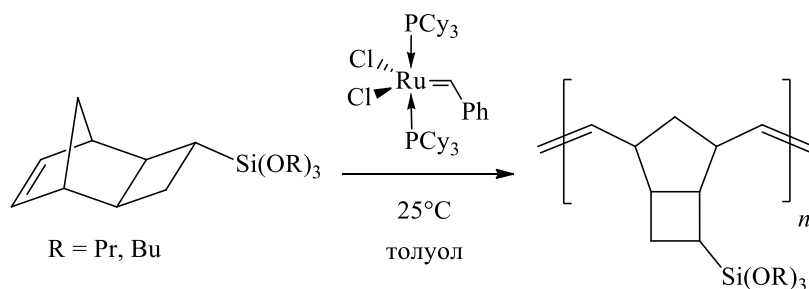


Схема 1 Метатезисная полимеризация.

Температуры стеклования полученных полимеров ниже комнатной ($T_C = -5$ °C MPTCNSiOPr и $T_C = -44$ °C для MPTCNSiOBu).

Полученные материалы исследовали методом зондирования липкости. Показано, что синтезированные полимеры являются чувствительными к давлению адгезивами. Полученные работы адгезии сравнимы с величинами, характерными для классических чувствительных к давлению адгезивов и демонстрируют высокую адгезию в широком температурном интервале.

Переключаемые чувствительные к давлению адгезивы на основе N-замещённых полиамидов с олигомерным полиэтиленгликолем

Бовальдинова К.А.¹, Москалец А.П.^{2,3}, Хохлов А.Р.^{2,3}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,

119991, Москва, Ленинский пр. 29

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,

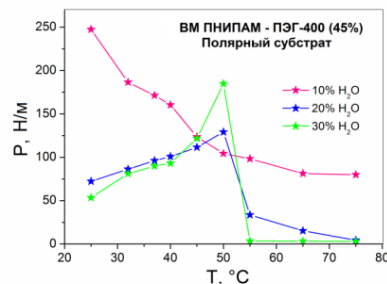
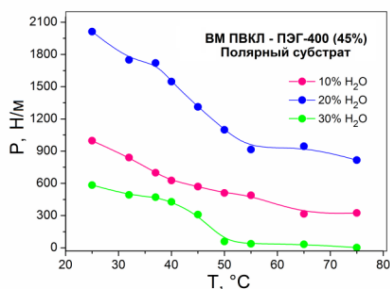
Москва, ул. Вавилова, 28

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Москва, Ленинские горы, 1

k.bovald@gmail.com

Гидрогели на основе поли(N-винилкапролактама) (ПВКЛ) и олигомерного полиэтиленгликоля (ПЭГ) в присутствии влаги обладают сильной адгезией к полярным субстратам в области фазовой диаграммы, отвечающей гомогенным растворам. При температуре, выше нижней критической температуры смешения (НКТС), т.е. в двухфазной области, адгезия существенно снижается, особенно в условиях, если количество поглощенной воды превышает 30 мас. %. Важно, что изменение адгезии с температурой обратимо. Выраженный переключаемый характер адгезии наблюдается также для комплексов ПЭГ с другим полимером – поли(N-изопропил акриламидом) (ПНИПАМ), для которого также характерна НКТС. Нами впервые показано, что стехиометрические комплексы, образованные с помощью водородных связей между молекулами ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ, демонстрируют адгезию, резко зависящую от температуры, т.е. от фазового равновесия в системе. Кроме того, чувствительные к давлению адгезивы (ЧДА) на основе комплексов полимеров с НКТС не обладают адгезией к неполярным субстратам при комнатной температуре в водной среде, но обратимо прилипают к ним при температуре выше НКТС (Рис. 1). Такая адгезия, чувствительная к полярности субстрата, характерна также и для интерполимерных комплексов ПВКЛ – ПЭГ.



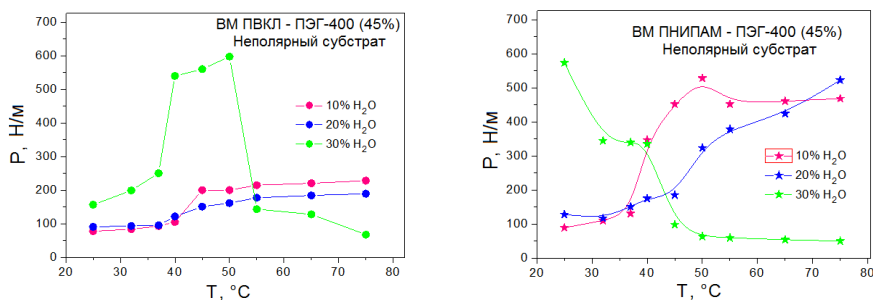


Рис.1. Температурная зависимость средней силы отслаивания при 180° от полярной подложки (ПЭТФ плёнка) для гидрогелей ВМ ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ (45 мас. %), содержащих 10, 20 и 30 мас. % воды. Скорость отслаивания составляет 10 см/мин.

Адгезионные свойства материалов зависят от тех же молекулярных параметров, которые также определяют их вязкоупругое поведение. Поэтому неудивительно, что адгезионные свойства и вязкоупругое поведение полимерных материалов тесно связаны. Основной проблемой при создании новых ЧДА является дуализм их свойств. При аппликации (приложении давления) основным типом деформации ЧДА является сдвиг, вызывающий их растекание по поверхности подложки как вязких жидкостей. Однако для того, чтобы адгезионная связь не разрушалась столь же быстро и легко, как она сформировалась, на стадии разрушения адгезионного соединения, ЧДА должен сопротивляться усилию отрыва, рассеивая большое количество механической энергии, обеспечивающей высокую прочность адгезионного соединения.

Взаимосвязь между линейными вязкоупругими свойствами и чувствительной к давлению адгезией полимеров описывается критерием липкости Далквиста, согласно которому для ЧДА динамический модуль упругости должен быть не выше 10^2 Па. Чувствительная к давлению адгезия зависит от подвижности макромолекулярных сегментов, которые определяются временами релаксации, являющимися сутью вязкоупругого поведения полимеров. Таким образом, липкость контролируется процессами смачивания и растекания по поверхности субстрата адгезивом, сопровождающихся формированием прочного адгезионного контакта. Согласно многочисленным экспериментальным данным [1-3], материал является нелипким, когда модуль сдвига, G' , больше 0,1 МПа при частоте деформации 1 Гц. Учитывая критерий Далквиста, можно применять данные динамического механического анализа (ДМА) для оценки влияния реологического поведения ЧДА на адгезионные свойства материалов.

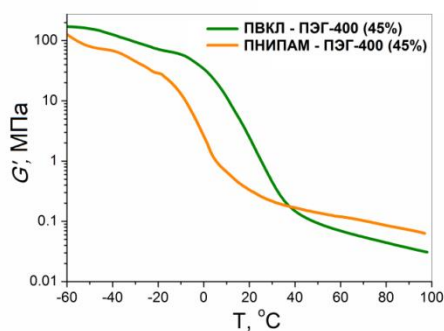


Рис. 2 Влияние температуры на модуль упругости, G' , для сухих смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400.

На Рис. 2 представлено сравнение температурных кривых модуля упругости, G' , для сухих смесей ПВКЛ и ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400. Видно, что для смеси ПНИПАМ с 45 мас. % ПЭГ-400, переход от стеклообразного к вязкоупругому состоянию происходит при температурах на 15-20 °С ниже, чем для смеси ПВКЛ – ПЭГ. В области повышенных температур поведение смесей ПНИПАМ – ПЭГ сложнее, чем для ПВКЛ – ПЭГ. Этот факт можно объяснить

высокой прочностью нековалентных сшивок, посредством цепочек ПЭГ. Прочность надмолекулярной сетки ПНИПАМ – ПЭГ является результатом водородного связывания. При повышенных температурах водородные связи разрушаются, тем не менее, нековалентная сетка ПНИПАМ – ПЭГ остается стабильной, демонстрируя протяжённое плато вязкоупругости без признаков вязкого течения. Как видно по данным ДМА, ЧДА на основе ПНИПАМ – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ соответствуют критерию Далквиста при температурах выше НКТС, ~40-60 °С. Безводные смеси ПНИПАМ – ПЭГ и ПВКЛ – ПЭГ проявляют липкость при более высоких температурах, в отличие от смесей с водой.

Таким образом, можно сделать вывод, что механизм термочувствительной адгезии аналогичен переходу НКТС. Как и в случае НКТС, термопереключение адгезии требует наличия определенного количества воды в адгезиве. Явление переключения адгезии с изменением температуры является общим свойством термочувствительного полимера и окружающих его молекул воды. Переключение в зависимости от полярности субстрата также является отличительным признаком поведения ЧДА на основе термочувствительных полимеров.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).

Список литературы:

1. Roos A., Creton C. Effect of the presence of Diblock Copolymer on the Non Linear Elastic and Viscoelastic Properties of Elastomeric Triblock Copolymers // *Macromolecules* 2005. Vol.38. P. 7807 – 7818.
2. Derail C., Marin G., Rheology of hot-melt PSAs: Influence of polymer structure, in: Possart W. (ed.): *Adhesion – Current Research and Application*, WILEY-VCH, Weinheim, chap. 16, 2005.
3. Feldstein M.M., Kulichikhin V.G., Kotomin S.V., Borodulina T.A., Novikov M.B., Roos A., Creton C., Rheology of Poly(N-vinyl pyrrolidone)-Poly(ethylene glycol) Adhesive Blends under Shear Flow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 100, 522 – 537.

Вискозиметрия гелеобразующих составов

Rheokinetic envelopes of interference viscosimetry

Богословский А.В.

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

bav@ipc.tsc.ru

Гелеобразующие составы (ГОС) активно используется в различных областях промышленности, например, в процессах нефтедобычи для уменьшения обводненности извлекаемой нефти. Как правило, в начале технологического процесса они представляют собой маловязкую ньютоновскую жидкость, а на завершающем этапе превращаются в вязкоупругое тело – гель.

Поскольку многие технологические операции, использующие ГОС, привязаны ко времени, их успешное применение зависит от знания динамики реологического состояния, а важнейшей эксплуатационной характеристикой является точка гелеобразования (ТГ) – момент времени или температура изменения (в предельном случае потери) текучести.

Определение ТГ обычно производят путем визуального наблюдения текучести образца, или путем анализа результатов последовательных вискозиметрических измерений. Очевидно, может быть использована ротационная (РВ) и вибрационная (ВВ) вискозиметрия, которые обеспечивают непрерывную регистрацию вязкости.

В динамике ГОС после его инициирования можно выделить ряд последовательных этапов:

1. Формирование зародышей и первичных частиц новой фазы. При этом вязкость практически не изменяется.
2. Накопление и укрупнение частиц – формирование агрегатов. Наблюдается линейное увеличение ньютоновской вязкости
3. Взаимодействие агрегатов – формирование большого перколяционного кластера (геля). Наблюдается резкое увеличение скорости возрастания вязкости. На реокинетической зависимости появляется область перегиба. Появляется неньютоновское поведение.
4. Упрочнение формирующегося геля. Часто сопровождается видимым уменьшением диссипативного (вязкого) компонента комплексного модуля упругости при монотонном возрастании его действительной части.

При использовании РВ сразу после наступления гелеобразования происходит нарушение **поверхностного** граничного условия вискозиметрического эксперимента – условия непроскальзывания/прилипания образца к твердой поверхности измерительного механизма.

Это происходит потому, что создаваемая при стационарном вращении ротора величина деформации непрерывно возрастает вплоть до срыва граничного слоя. При этом

возникающее механическое напряжение вначале увеличивается, а потом уменьшается. Происходит новое зацепление и процесс повторяется. Наиболее отчетливо это наблюдается при низкой скорости сдвига.

При измерениях с большими скоростями на результат накладываются (если гель тиксотропен) **объемные** тиксотропные эффекты – зависящее от скорости движения разрушение формирующейся структуры. В результате восстановление сорванного поверхностного контакта происходит 1-медленнее, 2-не полностью, а возникающее при отрыве от твердой поверхности напряжение с увеличением скорости сдвига уменьшается. Регистрируемые зависимости смещаются вправо по оси абсцисс.

Все это происходит на фоне происходящего по химическим причинам непрерывного упрочнения образца.

При использовании ВВ экспериментально получаемые зависимости механического сопротивления от времени или температуры в области гелеобразования также часто имеют сложную, иногда периодическую структуру вследствие интерференции возбуждаемых в измерительном сосуде конечного размера акустических волн [1].

С целью более отчетливой визуализации области золь/гель превращения мы предлагаем экспериментально получаемые кривые заменять соответствующими линиями тренда и огибающими [2,3].

В области ньютоновских жидкостей результаты измерений РВ и ВВ совпадают, а расхождение полученных этими методами реокинетических зависимостей несет информацию о формирующейся структуре. Чем больше разница полученных результатов, тем более развита структура, и тем более заметно неньютоновское поведение контролируемой среды.

Таким образом, РВ и ВВ дополняют друг друга. Сочетание экспериментов с разным режимом деформирования образца дает возможность более полной его характеристики.

Литература

1. Богословский А.В. Интерференционные резонансы при вискозиметрических измерениях / А.В. Богословский, Т.Б. Журавлева, Л.А. Стрелец // Теоретические и прикладные основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем. – Томск, Изд-во ТГУ. 2001. – С. 105–109.
2. Исакова О.П. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin / О.П. Исакова, Ю.Ю. Тарасевич. - Астрахань, 2007. - 67с.
3. Богословский А.В. Визуализация области потери текучести на реокинетической зависимости гелеобразующего состава/ Н.С. Шаблей, И.С. Кожевников, И.Ю. Гендрин// Материалы 6 Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». – Томск, Электронное издание. 2013. – 6.

**Стабилизация качества хлеба из ржаной муки на основе управления
реологическими свойствами ржаных полуфабрикатов**
**Stabilization of rye bread quality on the basis of management of rye semi-finished products
rheological properties**

Быкова Н.Ю.¹, Черных В.Я.²

1 - ООО «СНК», 2 – ФГАНУ НИИХП;

aquamarine-neo@mail.ru

Существенную роль в формировании технологических свойств ржаной муки играют сортовые особенности или мукомольные свойства перерабатываемой ржи, контроль которых требует основательного пересмотра в части разработки критериев оценки её хлебопекарных свойств [1, 2]. Кроме того, прямой метод оценки технологических свойств ржаной муки по показателям качества ржаного хлеба после проведения пробной лабораторной выпечки также необходимо совершенствовать в отношении формирования технологического регламента – как параметров приготовления теста, так и параметров выпечки хлеба [1].

Поэтому формирование современных принципов управления качеством ржаного хлеба, с учетом существующей системы «НАССР» и способов приготовления полуфабрикатов, должно быть связано с созданием многопараметрических критериев определения физико-химических, в том числе реологических параметров зерна ржи и ржаной муки. Это позволит объективно классифицировать потенциальные возможности перерабатываемого сырья и дифференцированно выдавать рекомендации по управлению стадиями процесса производства ржаных видов хлеба.

В свете этого целью настоящей работы является формирование методологии управления качеством ржаного хлеба, включающей:

- разработку инструментальных многопараметрических методов контроля технологических свойств ржи и продуктов его переработки,
- установление критических точек физико-химических характеристик зерна ржи и ржаной муки,
- управление хлебопекарными свойствами ржаной муки, с учетом установленных критических точек её физико-химических характеристик,
- управление режимами протекания технологических операций процесса производства ржаного хлеба, с учетом установленных критических точек реологических и биотехнологических параметров полуфабрикатов,
- разработку современных инструментальных методов контроля показателей текстуры мякиша ржаного хлеба.

Для всеобъемлющей оценки технологических свойств ржаной муки был разработан многопараметрического метод контроля. Принципиальным его отличием является то, что в

нем дополнительно к оценке реологического поведения клейстеризованной суспензии – «числу падения» привлекаются и реологические параметры ржаного теста, которые по аналогии с «силой» пшеничной муки будут давать интегральную оценку состояния всех биополимеров ржаной муки, обуславливающих её хлебопекарные свойства [3].

В качестве одного из таких интегральных и оперативных параметров, отражающих состояние всех макрокомплексов ржаной муки, предлагается использовать показатель эффективной вязкости ржаного теста после замеса [3].

Методика определения вязкости ржаного теста основана на определении участка течения кривой (рисунок 1) и соответствующего ему промежутка времени, которое отражает процесс сопротивления теста относительному смещению его слоев при определенном значении предельного напряжения сдвига, обусловленного создаваемым усилием нагружения и площадью (с двух сторон) индентора «Пластина ребристая».

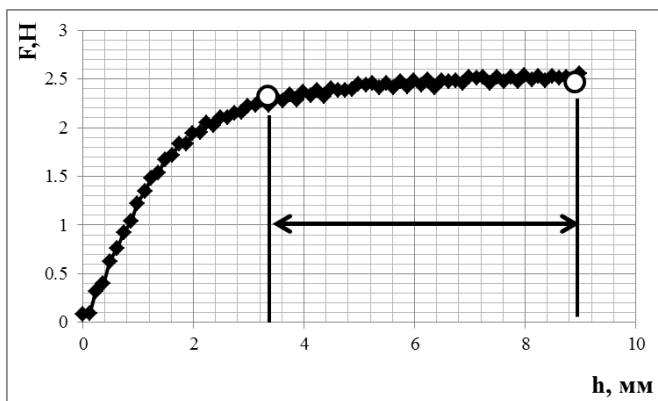


Рис. 1 – Влияние величины деформации ржаного теста на изменение усилия нагружения на инденторе «Пластина ребристая»

Значение вязкости ржаного теста рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = h/l; \quad \eta = \frac{\theta \cdot \tau}{\varepsilon};$$

где:

η - эффективная вязкость, Па·с

θ - касательное напряжение, Па;

τ - время течения, с;

h - деформация, м;

l - расстояние от края кюветы до индентора «Пластина ребристая», м;

ε - относительная деформация.

Литература:

1. Ауэрман, Л.Я. Технология хлебопекарного производства / Л.Я. Ауэрман. – Санкт-Петербург: Профессия, 2002. – 415 с.
2. Егоров, Г.А. Управление технологическими свойствами зерна / Г.А. Егоров. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2000. – 348 с.
3. Черных В.Я., Быкова Н.Ю. Определение технологических свойств ржаной муки // Кондитерское и хлебопекарное производство. – 2013. -№3-4. С. 46.

Изучение влияния кремнийорганических добавок на свойства прядильных растворов и прекурсорных волокон для разработки нового подхода к получению гибридных углерод-карбидокремниевых волокон

Study of the influence of siliconorganic additives on properties of spinning solutions and precursor fibers for development of a new approach to produce hybrid silicon carbide-carbon fibers

Варфоломеева Л.А., Скворцов И.Ю., Кузин М.С., Куличихин В.Г.

Россия, Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский пр., 29

varfolomeeva.lidia@mail.ru

Использование кремний органики в качестве добавок для прядильных систем на основе ПАН растворенного в ДМСО открывает новый путь к получению гибридных углерод-карбидокремниевых волокон.

В данной работе рассмотрены прядильные системы на основе ПАН растворенного в ДМСО содержащие кремнийорганическую добавку ТЭОС и ряд добавок олигосилоксанов, отличающихся по величине ММ и вязкости – ГМДСО, ПМС-5, ПМС-400, СКТН-Е. Доказана совместная растворимость ТЭОС-ДМСО, определена верхняя критическая температура смешения. Изучено влияние вводимых добавок на реологическое поведение получаемых растворов, с помощью метода оптической микроскопии исследована морфология систем в зависимости от концентрации вводимой добавки. Определено влияние добавок на кинетику осаждения прядильных растворов ПАН в ДМСО. По результатам исследований прядильных систем с добавками разработан новый способ получения прекурсорных волокон.

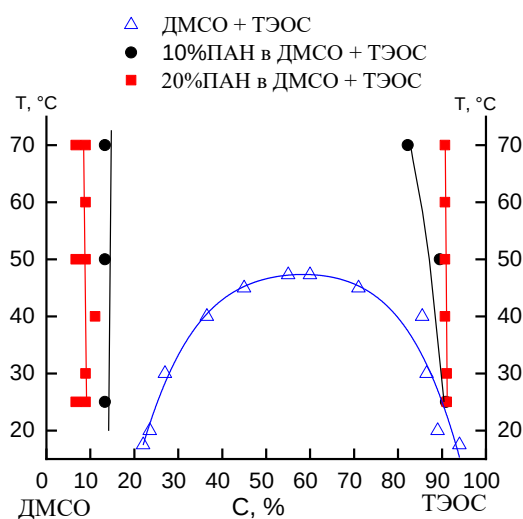


Рис.1 Фазовая диаграмма ТЭОС-ДМСОи ТЭОС-ДМСО в присутствии ПАН.

Рис.1 содержит данные растворимости ТЭОС-ДМСО в том числе в присутствии ПАН. Система ТЭОС и ДМСО обладает верхней критической температурой смешения и полностью совместима при T выше 47°C , присутствие полимера ухудшает взаимную растворимость ТЭОС-ДМСО.

Изучено влияние вводимых добавок на морфологию прядильных систем в зависимости от концентрации вводимой добавки, показано, что ТЭОС и ГМДСО являются ограниченно растворимыми добавками и растворяются в системе при введении в количестве до 10% и до 2% соответственно. Добавки ПМС-5, ПМС-400 и СКТН-Е при добавлении приводят к образованию эмульсий (Рис. 2).

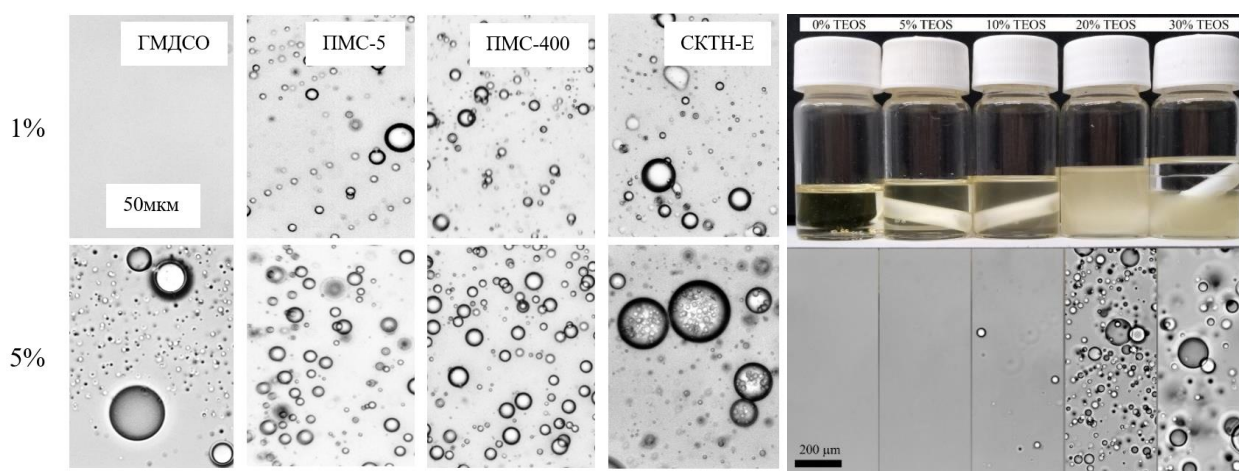


Рис.2 Фотографии растворов ПАН-ДМСО содержащих различные олигосилаксановые добавки в количестве 1 и 5% масс. (а) и ПАН-ДМСО-ТЭОС (б)

Исследовано влияние добавок на реологическое поведение, показано, что введение ТЭОС в количестве до 10% приводит к двукратному снижению вязкости, низковязкая добавка ГМДСО незначительно снижает вязкость системы, в то время как более высокомолекулярные ПМС-5, ПМС-400 и еще более высокомолекулярный СКТН-Е приводят к повышению вязкости системы тем сильнее, чем выше ММ добавки (Рис. 3)

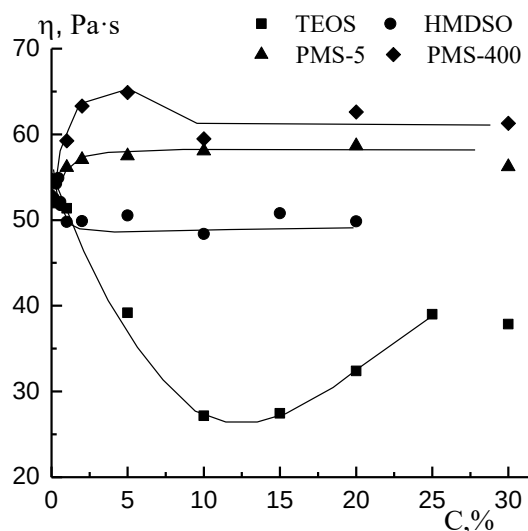


Рис.3 Кривые течения прядильных растворов ПАН-ДМСО содержащих различные добавки в количестве 5% масс.

С помощью метода интерферометрии изучена кинетика осаждения прядильных систем и оценено влияние вводимых добавок на процесс коагуляции.

На основании полученных реологических данных, морфологии растворов, данных по кинетике осаждения систем, сформована экспериментальная партия образцов волокон, изучены их структура и свойства и оценено влияние вводимых олигосилоксановых добавок.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Эффект самосортирования в переработке сыпучих пищевых продуктов при вибрационном воздействии

Васильев А.М., Рындин А.А., Стрелюхина А.Н., Мачихин С.А.

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»

ФГБОУ ВО РГАУ – МСХА имени К.А. Тимирязева

ryndinaa@mgupp.ru

В мукомольно-крупяном производстве для разделения зерновых продуктов по признаку различия аэродинамических свойств разделяемых компонентов широкое применение нашли воздушные сепараторы. Преимущественное распространение получил способ сепарирования в восходящем вертикальном воздушном потоке. К факторам, влияющим на эффективность процесса, относятся условия ввода исходной зерновой смеси в пневмоканал.

Установлено, что предварительное, перед подачей в пневмоканал, расслоение зерновой смеси, при котором компонент, имеющий меньшую скорость витания (легкая примесь) располагается в верхнем слое, способствует значительному повышению эффекта пневмосепарирования. Это объясняется уменьшением вероятности столкновения и сцепления частиц при движении их в рабочем пневмоканале. Оптимальным является горизонтальное направление ввода исходной смеси в пневмоканал. Выполнить указанные условия можно, применив в качестве питающего устройства вибролоток, обеспечивающий эффективное расслоение (самосортирование) зерновой смеси.

Эффективность самосортирования, проявляющегося во всплывании легких частиц в верхние слои и погружение мелких частиц в нижние слои зернового потока зависит от интенсивности послойного движения сыпучего тела, то есть от различия скоростей верхнего и нижнего слоев потока относительно опорной поверхности рабочего органа, а следовательно относительно друг друга [1].

В работе [2] предложена новая опорная поверхность рабочих органов вибрационных машин, которая позволяет повысить эффективность самосортирования. Это достигается установкой на рабочую поверхность рифлей в виде прямоугольных пластин, расположенных под углом к направлению колебаний рабочего органа. Назначение рифлей – обеспечить торможение частиц нижнего слоя. Тормозящее воздействие зависит от высоты рифлей и угла их установки относительно направления колебаний.

При вибрациях опорная поверхность передает частицам сыпучего тела силовые импульсы, которые уменьшаются вследствие рассеяния энергии. Усилие, передаваемое частицам от опорной поверхности или от смежных частиц, определяется условием связи и зависит от направления передачи этого усилия. Вследствие относительного движения частиц сыпучая смесь разрыхляется, увеличиваясь в объеме.

Основным показателем интенсивности самосортирования является скорость вертикального движения (всплывания или погружения) в слое зернового потока частиц, отличающихся плотностью и размерами. При этом вертикальная скорость пропорциональна интенсивности послойного движения в данной точке сыпучего тела.

С наибольшей интенсивностью самосортирование протекает в нижних слоях зернового потока, то есть интенсивность самосортирования различна по высоте зернового потока.

Для подтверждения полученных выводов были проведены эксперименты по оценке влияния рифлей и варианта их установки по отношению к направлению колебаний рабочей поверхности. Определяли время всплытия легких частиц в слое зерна пшеницы. В качестве модельной была использована наиболее часто встречающаяся легкая примесь в пшенице – соломина. Применяли рабочую поверхность с рифлями различной величины при шаге 10 мм. В экспериментах варьировали толщину зернового слоя над рифлями и положение легкой частицы в слое относительно опорной поверхности так, чтобы можно было определить время всплывания легкой частицы через слой одной и той же толщины, но расположенный на различном расстоянии от рифлей опорной поверхности.

Изменяемыми параметрами при экспериментах были: высота рифлей, толщина слоя зерна, исходное расположение легкой частицы перед испытаниями (на рифлях или на определенном расстоянии от них, положение рифлей относительно направления колебаний, частота и амплитуда колебаний рабочей поверхности).

В результате проведенных экспериментов получены следующие основные выводы: с увеличением амплитуды или частоты колебаний в области исследованных значений время всплывания уменьшается; при прочих равных условиях, время всплытия на рабочем органе, на котором рифли расположены перпендикулярно направлению колебаний, всегда меньше, чем при расположении рифлей под острым углом; с наибольшей интенсивностью процесс самосортирования происходит в слое зерновой смеси, непосредственно контактирующем с рифлями; с увеличением высоты рифлей увеличивается их тормозящее воздействие на нижний слой зернового потока.

Литература

1. Гортинский В.В., Демский А.Б., Борискин М.А. Процессы сепарирования на зерноперерабатывающих предприятиях, - М.: Колос, 1980. – 304 с.
2. Васильев А.М., Мачихин С.А., Козлов И.А. Совершенствование рабочих органов сепарирующих машин. = Хлебопродукты. – 2005. - №9. – с. 36 – 37.

Транспортные свойства целлюлозных мембран, полученных через спиртовые ванны различной температуры

Transport properties of cellulose membranes obtained through alcohol baths of different temperatures

Виноградов М.И., Макаров И.С., Кузнецова Л.К., Миронова М.В.,

Анохина Т.С., Куличихин В.Г.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

m.i.vinogradov1989@gmail.com

Удивительно, но уже более 90 лет целлюлозные пленки остаются востребованными в медицине, где их активно используют в роли мембранных материалов. Это связано, как с неудовлетворительными результатами использования синтетических полимеров в роли альтернативных целлюлозным мембранам (диализ и др.), а также уникальными свойствами самой целлюлозы (биосовместимость, высокая прочность и т.д.). За этот долгий период целлюлозные мембраны претерпели целый комплекс трансформаций, а именно стремясь улучшить их транспортные свойства, постоянно проводились активные работы по поиску новых растворителей, источников целлюлозы и др. Эволюцию способов получения целлюлозных мембран можно разделить на вискозный, медно-аммиачный и так называемый ММО-процесс [1]. Последний способ базируется на использовании в качестве прямого растворителя целлюлозы N-метилморфолин-N-оксида (NMMO). Использование NMMO с содержанием воды 6-8% позволяет получать высококонцентрированные растворы целлюлозы (до 25%) и формовать из них, как волокна, так и пленки. Высокая растворяющая способность NMMO, возможность его многократного использования и относительная экологическая безопасность сделали ММО-процесс реальной альтернативой вискозному и другим процессам.

Одновременно с поиском новых растворителей целлюлозы проводился поиск оптимальных условий формования мембран (концентрации и температуры прядильного раствора, условий в воздушном зазоре, химического состава и температуры осадительной ванны и т.д.). Все эти параметры влияют на структурные превращения целлюлозы, протекающие от изотропного раствора к аморфно-кристаллическому регенерированному полимеру. Основным и одновременно “жестким” осадителем целлюлозы является вода. Ее использование в процессе формования пленок позволяет достигать высоких физико-механических характеристик мембран. С другой стороны формируемая структура влияет и

на транспортные свойства мембран, так проницаемость спиртовых растворов через мембрану падает практически до нуля.

Уход от “жесткого” осадителя к более мягким, например, спиртам, позволяет изменить структуру целлюлозы [2] и увеличить проницаемость пленок. При этом в [3] было показано, что НММО может кристаллизоваться в спирте, что приводит к формированию двухфазных систем (осадитель + растворитель), не полному удалению растворителя из формируемого объекта и дефектам в нем. Для исключения кристаллизации растворителя ранее нами было предложено увеличение температуры осадителя.

С целью изучения влияния температуры спиртового осадителя на транспортные свойства мембран работе были получены целлюлозные пленки через осадительные ванны с изобутиловым спиртом (ИБС) при 22 и 90 °С. Было показано, что коэффициент проницаемости для пленок (не подвергавшимся сушке) увеличивается на порядок с переходом от “холодной” к горячей ванне. Коэффициент задерживания оценивался на базе двух анионных красителей Orange II и Remazol Brilliant Blue R. При этом для красителя с меньшей молекулярной массой (Orange II, 350 г/моль) с увеличением температуры осадительной ванны коэффициент задерживания увеличивается с 3% до 14%. Использование второго красителя – Remazol с большей молекулярной массой – 626 (г/моль) не выявило принципиальных отличий в коэффициентах задерживания (14 и 16% соответственно).

Используемые мембраны должны обладать должной прочностью и эластичностью. Для того чтобы выявить влияние температуры осадителя на механические свойства были проведены испытания пленок, как в сухом, так и мокром состояниях. Для целлюлозных пленок (в мокром состоянии), полученных осаждением в горячий спирт прочность снижалась более чем в 2,5 раза по сравнению с пленками, осажденными в “холодную” ванну. Относительное удлинение падает на 25% при переходе к горячим ваннам. И хотя механические свойства целлюлозных пленок снижаются с ростом температуры осадителя они остаются на достойном уровне, что делает перспективным их использование в качестве мембран для разделения жидких сред.

Значения транспортных и механических свойств пленок хорошо коррелируют с результатами структурных исследований, которые в свою очередь позволили визуализировать морфологию формируемых мембран.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант № 17-79-30108).*

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН

1. Abe, Y., Mochizuki, A. (2002) Hemodialysis Membrane Prepared from Cellulose/N-Methylmorpholine-N-oxide Solution. I. Effect of Membrane Preparation Conditions on Its Permeation Characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2302–2307.
2. Romanov V.V., Sokira A.N., Lunina O.B., Iovleva M.M. Morphological features of the structure of fibres prepared from solutions of cellulose in methylmorpholine oxide. // *Fibre Chemistry*. 1988. V. 20. № 38.
3. Платонов В.А., Смоликов В.В. // Физико-химические основы получения гидрат-целлюлозных волокон нетрадиционными способами. / Под ред. С.П. Папкина, И. П. Бакшеева. – Мытищи: ВНИИВпроект. 1989. – С.166.

О плотности полимерных систем при деформировании.

Виноградов Ю.А., Кузьмин Н.И., Самсонова Т.И.

АО "ВНИИСВ", Тверь

170032, г. Тверь, Московское шоссе, 157

yvinogradov39@ru

Был проведен [1] анализ кривых течения (деформационных кривых) различных полимерных систем и каучуков в жидкотекучем и твердообразном состояниях, широко представленных в литературе. Определялись реологические характеристики: равновесный модуль сдвига G_R , равновесное время релаксации θ_R и степенной параметр m . Особое внимание было уделено параметру m . Получено, что в режиме устойчивого деформирования степенной параметр m составляет 0,68 – 0,8 для расплавов полимеров и 0,57 – 0,69 для растворов полимеров. Эти данные были сопоставлены с коэффициентами упаковки макромолекул в полимерных системах [2], которые составляют от 0,69 до 0,8 для расплавов и 0,625 до 0,680 для растворов полимеров. Из сравнения полученных данных был сделан вывод, что степенной параметр m может быть использован для оценки плотности упаковки макромолекул полимерной системы при деформировании.

Для исследования поведения степенного параметра m был применен динамический способ деформирования с измерительным узлом конус - плоскость, позволяющим получать данные по комплексному касательному напряжению τ_{1pc} и его вязкой τ_{1pv} и упругой τ_{1pu} составляющим в виде баланса напряжений $\tau_{1pc} = \tau_{1pv} + \tau_{1pu}$.

Использовался 14% - ый прядильный раствор полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде [3] с температурой 298 К и $M_v = 300$ кДа.

Полученные касательные напряжения рассматривались в виде приведенных коэффициентов (относительно вязкой составляющей τ_{1pv}) комплексной вязкости $\alpha_{1pc} = \tau_{1pc} / \tau_{1pv} = 1 + s_{10}^m$, эффективной вязкости $\alpha_{1pv} = \tau_{1pv} / \tau_{1pv} = 1$ и упругости $\alpha_{1pu} = \tau_{1pu} / \tau_{1pv} = s_{10}^m = (\omega_{10} \theta_R)^m$, где s_{10} – равновесная деформация сдвига и ω_{10} – круговая частота. Полученные данные в виде кривых течения $\lg \alpha_{1pv}(\lg s_{10})$ (прямая 1), $\lg \alpha_{1pu}(\lg s_{10})$ (кривая 2), и $\lg \alpha_{1pc}(\lg s_{10})$ (кривая 3) представлены на рис.1. На рисунке также в полулогарифмических координатах представлены зависимости $\alpha_{1pu}(\lg s_{10})$ (кривая 4) и $m(\lg s_{10})$ (кривая 5), которые позволяют отслеживать их и при отрицательных значениях параметра m . Степенной показатель m определялся из соотношения $m = \lg \alpha_{1pu} / \lg s_{10}$.

На рисунке показаны также зависимости $\lg \alpha_{1pu}(\lg s_{10})$, рассчитанные для $m = 0,7$ (прямая 6)

и $m=1$ (прямая 7). Для расчета использовалось соотношение $\alpha_{1pu} = (s_{10})^m$.

Выделим характерные участки на кривой 2. Участок устойчивого сдвигового деформирования изображается в виде прямой ab , наклон которой определяется степенным параметром $m = 0,7$. В точке равновесного состояния (точка O_1) степенной параметр резко

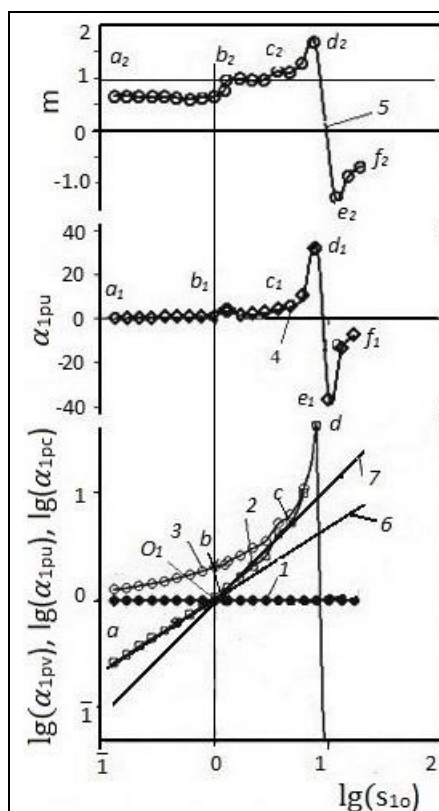


Рис.1. Зависимости реологических характеристик от деформации сдвига.

возрастает до $m = 1$ и на участке bc не изменяется. В точке c полимерная система по всему рабочему зазору вискозиметра переходит в упругое твердообразное состояние. Возможно проскальзывание полимерной системы относительно стенки. С дальнейшим ростом деформации (участок cd) начинается переход от деформации сдвига с поперечным градиентом скорости к деформации растяжения с продольным градиентом скорости. Сначала этот процесс растяжения начинается в зоне "выхода". Периодически начинают проявляться области неустойчивого деформирования сдвиг – растяжение – сдвиг, сопровождающиеся отрывом и прилипанием полимерной системы к поверхности рабочего конуса. Увеличение деформации сопровождается ростом наклона кривой cd свыше единицы. Этот рост свяжем уже с особенностями проявления деформации растяжения. При достижении предельной деформации растяжения в точке d

окончательно происходит отрыв полимерной системы от поверхности рабочего конуса. Растяжение быстро перемещается во "входную зону". Происходит разрушение исходной структуры полимерной системы, сопровождающееся "само удлинением" макромолекул с образованием шейки. В точке e_1 (кривая 5) завершается разрушение исходной структуры, полученной при сдвиге. Начинается процесс растяжения макромолекул и связанное с ним ориентационное упрочнение полимерной системы.

Литература

1. Виноградов Ю.А. //Хим. волокна. 2006. №1. – С.3-9, №2. – С.39-42.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. 1978. М. Химия, –544 с.
3. Виноградов Ю.А., Кузьмин Н.И. Новый взгляд на теорию динамического формирования полимерных в вязкоупругом состоянии. Материалы 27 симпозиума по реологии. 08 –13.

Влияние поливинилового спирта на реологические характеристики и микроструктуру супрамолекулярной системы на основе L-цистеина и нитрата серебра

Вишиневецкий Д.В., Адамян А.Н., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.

Тверской государственный университет

rickashet@yandex.ru

Получение и исследование свойств супрамолекулярных структур на основе серосодержащих аминокислот и солей серебра имеет более чем десятилетний опыт [1-6]. Результатом этих исследований стало открытие новой гелеобразующей системы, состоящей из аминокислоты L-цистеина и некоторых солей серебра. Существенными недостатками данной системы являются ее низкие вязкость и прочностные свойства [7]. Для повышения вязкости гидрогеля можно, например, вводить в него водорастворимый полимер. Однако пока не ясно, будут ли супрамолекулярные гидрогели совмещаться с раствором полимера. Целью настоящей работы является изучение влияния поливинилового спирта (ПВС) на реологические характеристики и микроструктуру супрамолекулярной системы на основе L-цистеина и нитрата серебра – цистеин серебряный раствор (ЦСР), а также обсуждение возможных применений новых систем.

Установлена хорошая совместимость водного раствора ПВС с (ЦСР). С помощью комплекса методов (вискозиметрия, УФ- и ИК-спектроскопия, рН-метрия и динамическое светорассеяние) исследованы процессы самоорганизации в водном растворе ПВС, L-цистеина и нитрата серебра под действием сульфата натрия. Показано, что макромолекулы ПВС взаимодействует с супрамолекулами ЦСР, которые представляют собой цепочки типа $[-\text{Ag-S(R)}-\text{Ag-S(R)}-]_n$ (где R – остаток цистеина), путем образования водородных связей. При этом увеличение концентрации ПВС ведет к росту вязкости гидрогелей (рис. 1), более выраженным тиксотропным свойствам, увеличению значений рН, росту средних гидродинамических размеров частиц и падению электропроводности системы. Изучение морфологии ксерогелей методом сканирующей электронной микроскопии выявило образование регулярной макропористой структуры (рис. 2). Установлено, что путем изменения концентрации ПВС в растворе, можно регулировать как плотность пространственной сетки геля, так и пористость ксерогеля. Обсуждаются возможности использования полученных объектов в качестве биоактивных композиций для инкапсулирования различных веществ.

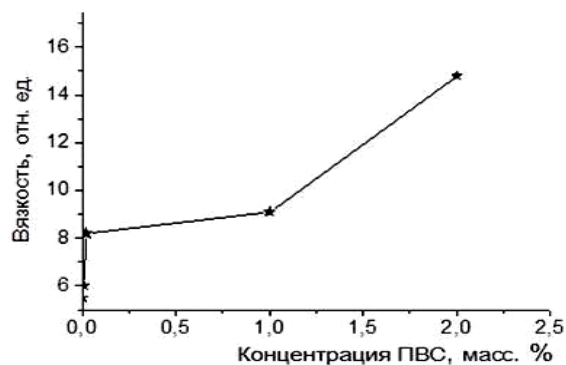


Рис. 1. Зависимость вязкости гидрогелей от концентрации ПВС.

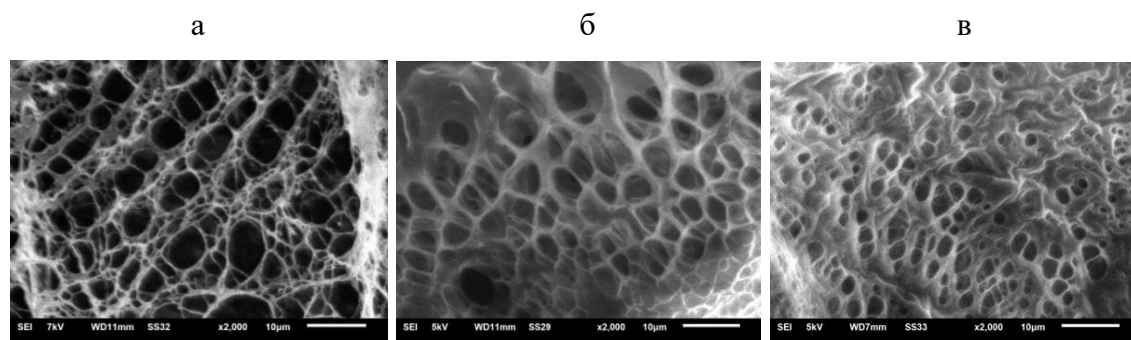


Рис. 2. Микрофотографии высушенных гидрогелей: а – система без ПВС и б, в – с ПВС 1 и 2% масс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) и фонда РФФИ (проект № 18-33-00146мол_а) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Библиографический список

1. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D. e.a. // Coll. J. 2004. V. 66. № 1. P. 65.
2. Пахомов П.М., Хижняк С.Д. и др. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ, 2011. 270 с.
3. Pakhomov P.M., Abramchuk S.S. e.a. // Nanotechnologies in Russia. 2010. V. 5. № 3–4. P. 209.
4. Pakhomov P.M., Ovchinnikov M.M. e.a. // Polymer Sci. Ser. A. 2011. V. 53. № 9. P. 820.
5. Baranova O.A., Kuz'min N.I. e.a. // Fibre Chem. 2011. V.43. № 1. P.90.
6. Баранова О.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Изв. вузов. Технол. лег. пром-сти. 2014. № 1. С. 37.
7. Khizhnyak S.D., Komarov P.V. e.a. // Soft Matter. 2017. V.30. № 13. P. 5168.

Влияние модифицирующих добавок 1D и 2D углеродных структур на реологию низкомолекулярных бутадиен-нитрильных каучуков

Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Отвалко Ж.А.

ФГУП «НИИСК», Санк-Петербург, Гапсальская 1

voznap@mail.ru

В центре внимания многих исследовательских групп находятся аллотропные формы наноуглерода (графен, оксид графена, фуллерены, онионные структуры, нанотрубки, детонационные наноалмазы). При этом, углеродные наноструктуры, в большинстве случаев, интересны не сами по себе, а как компонент композиционных материалов. В частном случае полимерного материаловедения, предполагается, что применение наноуглеродов в качестве наполнителя/модификатора полимерной матрицы позволит получать материалы нового поколения без постановки синтезов полимеров с новой архитектурой макроцепей.

В общем случае, механизм усиления полимерной матрицы высокодисперсными веществами обусловлен формированием новых упорядоченных структур макроцепей как результата полевого воздействия поверхности частиц наполнителя [i].

Однако, как многообразие архитектуры полимерных молекул (гомополимеры, сополимеры, блок-сополимеры), их химической природы (углеводородные, перфторированные, элементарорганические), так и многообразие форм углеродных наноструктур дает ясное понимание сложности сведения взаимодействий полимер - наночастица к единому механизму.

Соответственно, изучение влияния частиц различных аллотропных форм наноуглерода на морфологию конкретной полимерной матрицы является необходимым этапом процесса получения полимерных материалов с предсказуемым эффектом усиления¹. Однако, анализ доступной нам литературы не позволил найти работы, посвященные такого рода сопоставительным исследованиям.

Настоящая работа посвящена сопоставительному изучению влияния 1D и 2D углеродных структур на матрицу низкомолекулярного галоидсодержащего линейного бутадиен-нитрильный каучука. Выбор полимера обусловлен, с одной стороны, возможностью формирования на его основе прочных пленок без использования наполнителя, что делает его удобной моделью при изучении влияния наполнителя на свойства конечного материала. С другой стороны, полимеры этого класса находят применение в качестве в качестве основы клеевых и герметизирующих композиций в авиационной промышленности.

¹ Вслед за E.M.Dannenberg под усилением будем понимать не только рост прочностных параметров полимерных материалов, но улучшение комплекса параметров материала, приводящих к продлению срока его реальной эксплуатации [1].

Сухой порошок одностенных нанотрубок -1D структуры - был предоставлен фирмой OCSiAl (*SWCNToc*). Для дальнейшего использования, полученные *SWCNToc* были очищены последовательно обработкой в условиях процесса твердопламенного горения и функционализацией поверхности гидрофобным радикалом (метилстиролом) [2].

В качестве 2D структур использовали графеновые нанопластины, полученные карбонизацией биополимеров в условиях процесса твердопламенного горения (*GNPsvs*) [3]. Данные по комплексу упруго-прочностных параметров, модифицированных *GNPsvs* полимеров приведены в таблице 1. Как можно судить из анализа данных таблицы 1 модифицирование полимерной матрицы добавками *GNPsvs* позволяют заметно улучшить прочностные параметры пленок полученных композитов при стандартных температурах эксплуатации при сохранении эластичности на уровне исходного полимера. В условиях повышенных температур введение в полимерную матрицу *GNPsvs* позволяет сохранить прочностные параметры покрытия почти на уровне исходного материала.

Таблица 1. Влияние модифицирующих добавок 2D графеновых структур на комплекс эксплуатационных параметров низкомолекулярного галоидсодержащего линейного бутадиен-нитрильный каучука.

Показатель	Содержание 2D-углеродных структур, % мас				
	0	1	2	4	6
Прочность при разрыве при (20°C), МПа	1.62	1.81	2.10	2.70	2.92
Относительное удлинение при разрыве (20°C), %	182	173	163	176	154
Прочность при разрыве (125°C), МПа	0.86	0.89	1.45	1.43	1.70
Относительное удлинение при разрыве (125°C), %	59	50	51	54	47
Динамическая вязкость (25°C), Па*с	346	467	580	647	≥1000
Соппротивление раздиру, кН/м	7.4	7.6	11.0	11.4	11.7
Температура стеклования, °C	-59	-60	-59	-59	-59

Специфика применения полимеров обуславливает необходимость прослеживания влияния введения модифицирующих добавок *GNPsvs* на вязкостные свойства материала. Как показывают данные таблицы 1, вязкость композита заметно превышает вязкость исходного полимера и растет с ростом содержания *GNPsvs*. Следует отметить, что T_g композита практически не зависит от содержания *GNPsvs* и совпадает с температурой T_g исходного полимера. Это свидетельствует об отсутствии координации макроцепей на поверхности частиц *GNPsvs*. Таким образом, рост вязкости композита можно связать с появлением дополнительного механизма структурирования, а именно с интеркаляцией частиц 2D углеродных структур в межмолекулярное пространство. Непротиворечиво можно предположить, что вязкостное поведение композита отвечает рептационной модели. В качестве оптимальной композицией, для практического использования может быть предложена композиция при наполнении полимера 2 % мас *GNPsvs*, при которой параметры

композиции в интервале практически важных температур имеют удовлетворительные технологические свойства.

В отличие от введения в объем полимерной матрицы *GNPsvs*, наполнение полимера *SWCNToc* на реологическом поведении полимера не сказалось. Возможно это связано с тем, что при наложении на композит сдвиговых усилий *SWCNToc* располагаются вдоль направления сдвигового усилия и, тем самым, не создают дополнительного препятствия для течения макроцепей.

1. Dannenberg E.M. The effects of surface chemical interactions on the properties of filler-reinforced rubbers //Rubber chemistry and technology -1975. -V.48. №3. -P.410-444
2. Neverovskaya A.Yu., Voznyakovskii A.P., Nikolayev G.A., Boreiko N.P. Facile method preparation of single-wall carbon nanotube suspension in nonpolar media. // Book of Abstracts «International Conference Advanced Carbon Nanostructures», June 29 – July 2, 2017, St. Petersburg, Russia, -P. 2713.
- 3.A. P. Voznyakovskii, Krutov S.M. Facile synthesis of graphene, as the first step toward new generation superhard materials obtaining //Proceedings of 19 International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry August 30 - September 01,2017 - Porto Seguro. Bahia – Brazil. – P.329-332

Течения различных вязких несжимаемых жидкостей в плоских конфузоре и диффузоре

Волков Е. В.^{1,2}, Федюшкин А.И.²

¹МАИ, каф. 802, ²ИПМехРАН им. А.Ю. Ишлинского

evvolkov94@mail.ru

В работе рассматривается задача о ламинарном течении вязкой несжимаемой жидкости в плоском диффузоре/конфузоре. Данная задача актуальна по настоящее время, хотя, первые аналитические решения задачи о течении вязкой несжимаемой жидкости в плоском диффузоре/конфузоре в предположении одномерного радиального течения были независимо получены Дж.Джеффри и Г.Гамелем около 100 лет тому назад.

В данной работе изучается задача Джеффри-Гамеля о течении чисто вязкой жидкости в диффузоре/конфузоре для разных значений количества потока на входе без ограничений о существовании симметрии течения. Задача исследуется на основе численного решения уравнений удовлетворяющей «Неньютоновскому степенному закону». При моделировании используется консервативная схема второго порядка с подробной неравномерной сеткой и контролем точности на каждом шаге по времени, моделирование происходило на комплексе программ ANSYS-Fluent со студенческой лицензией.

Известно, что характер течения вязкой жидкости в плоском двумерном диффузоре/конфузоре определяется геометрией (углом раствора конфузора β) и числом Рейнольдса (вязкостью, скоростью или расходом). Угол раствора в диффузоре/конфузоре начинает оказывать существенное влияние на характеристики течения при превышении десяти градусов, поэтому в данной работе моделирование было проведено для диффузоров/конфузоров с небольшим углом раствора.

В работе приводятся результаты о смене характера течений от стационарного - симметричного к стационарному - несимметричному и к нестационарному в конфузоре в зависимости от расхода.

Численно найдены диапазоны существования данных режимов течений в плоских диффузорах/конфузорах в зависимости от расхода для ньютоновской, псевдопластичной и дилатантной жидкостей. Представлены результаты сравнения численного моделирования ламинарных течений вязкой жидкости в плоском диффузоре/конфузоре для симметричных граничных условий на входе. Были проанализированы результаты, полученные по диффузору и конфузору, и на их основе сделаны выводы о разнице симметрии течения для чисто вязких жидкостей и момента её изменения для диффузора, конфузора. На следующих графиках представлены безразмерные профили горизонтальных компонент вектора скорости для течения псевдопластичной ($n < 1$), ньютоновской ($n = 1$), дилатантной ($n > 1$) жидкостей в конфузоре и диффузоре:

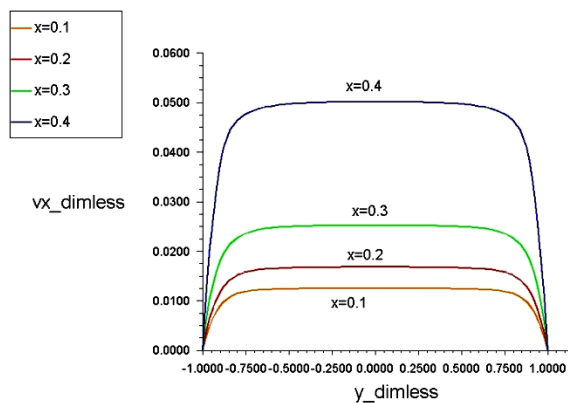


Рис. 1. Течение псевдопластичной жидкости в конфузоре

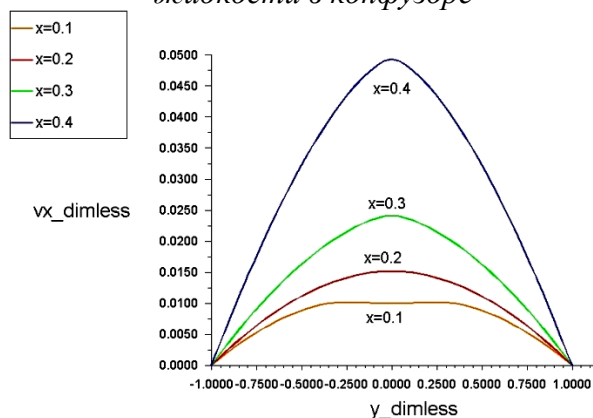


Рис. 3. Течение дилатантной жидкости в конфузоре

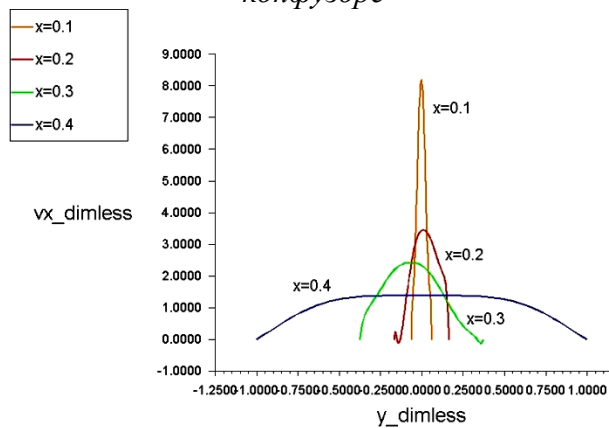


Рис. 5. Течение ньютоновской жидкости в диффузоре

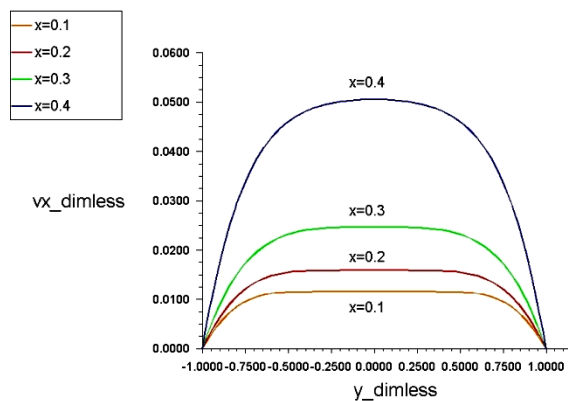


Рис. 2. Течение ньютоновской жидкости в конфузоре

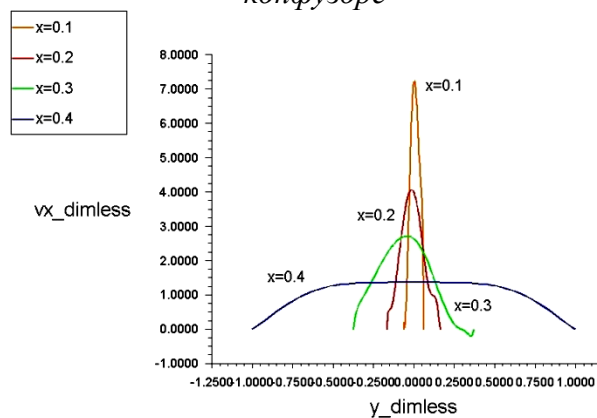


Рис. 4. Течение псевдопластичной жидкости в диффузоре

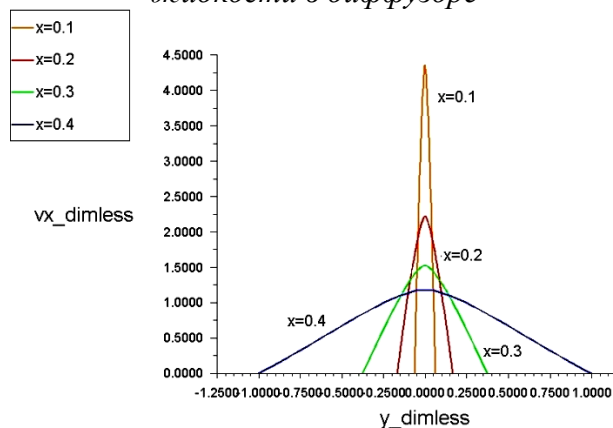


Рис. 6. Течение дилатантной жидкости в диффузоре

Реологические свойства растворов полиэлектролитов в магнитном поле

*Вшивков С.А.*¹, Русинова Е.В.¹, Ключин Е.С.²*

1. Уральский федеральный университет, Екатеринбург

*2. Научно-исследовательский институт химии и технологии
полимеров имени академика В.А. Каргина.*

Дзержинск Нижегородской области

*[*sergey.vshivkov@urfu.ru](mailto:sergey.vshivkov@urfu.ru)*

Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития. Влияние поля заключается в ориентации макромолекул в некотором преимущественном направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости для данного полимера. Взаимодействие магнитного поля с диамагнитными макромолекулами увеличивает энергию системы на величину $E_{\text{магн}}$. Ориентация наблюдается при соблюдении условий: 1. Частица должна быть анизодиаметричной; 2. Объем частицы должен быть больше соответствующей критической величины $V_{\text{крит}}$; 3. Среда должна быть маловязкой. В работах С.А. Вшивкова с сотр. проведены систематические исследования влияния магнитного поля на свойства жидкокристаллических растворов диамагнитных макромолекул эфиров целлюлозы. Обнаружено, что магнитное поле вызывает смену типа жидких кристаллов с холестерического на нематический, значительное повышение температуры образования жидкокристаллических фаз, увеличение размеров ассоциатов макромолекул, а также рост вязкости растворов.

Актуальными объектами для продолжения аналогичных исследований являются растворы полиэлектролитов, что обусловлено их важной ролью в природе и в технологических процессах, а также возможностью моделирования поведения сложных биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот). В настоящее время для растворов полиэлектролитов изучены структура, реологические свойства, фазовые и конформационные переходы при разных значениях pH, концентрациях и температурах. Однако аналогичные исследования полиэлектролитных систем в магнитном поле отсутствуют. При этом известно, что на движущуюся в магнитном поле заряженную частицу действует сила Лоренца, величина которой определяется произведением величины заряда, модуля его скорости и модуля вектора индукции магнитного поля. Следовательно, сила Лоренца должна приводить к изменению вязкости растворов полиэлектролитов в магнитном поле.

Целью настоящей работы явилось изучение реологических свойств водных растворов полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот и желатина.

Исследовали ПАК с $M_n=6.4 \times 10^4$, ПМАК с $M_n=1 \times 10^5$ и желатин с $M_w=1 \times 10^6$. Измерения вязкости проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1, рабочий узел которого был изготовлен из маломанитного вещества – латуни. Для изучения

влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали два магнита: 1 – создающий магнитное поле с напряженностью $H_{\perp}=3.7$ кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора, 2 – создающий магнитное поле с напряженностью $H_{\parallel}=3.6$ кЭ и направлением силовых линий, параллельным оси вращения ротора.

Магнитное поле приводит к увеличению вязкости системы желатин – вода в 1.5 раза при $pH=7.2$, но к уменьшению вязкости системы в 2.5 раза в изоэлектрической точке при $pH=4.7$. Кривые зависимости вязкости системы от скорости сдвига при нагрузке и разгрузке не совпадают, что свидетельствует о релаксационном характере процесса течения. Для растворов в изоэлектрической точке механические потери системы в несколько раз меньше, чем при $pH=7.2$.

Вязкость растворов ПАК и ПМАК увеличивается в 2-3 раза при $H_{\perp}=3.7$ кЭ и в 1.5 раза при $H_{\parallel}=3.6$ кЭ.

Исследование реологических свойств водо-мучной суспензии, полученной по волновой технологии

Ганиев С.Р., Касилов В.П., Курменев Д.В., Кислогубова О.Н., Маслов П.М.

ИМАШ РАН (Научный центр нелинейной волновой механики и технологии)

119334, Москва, ул. Бардина, д.4

Известно, что качество хлебобулочных изделий в значительной степени зависит от качества замеса теста, в результате которого обеспечиваются, в том числе необходимые реологические свойства (упругость, газодерживающая способность). С этой целью, создатели современных хлебопекарных технологий стремятся достичь максимальной степени проработки содержащейся в муке клейковины при вымешивании теста, что достигается усиленной механической обработкой. С другой стороны, при замешивании теста необходимо обеспечить максимальную целостность клейковинного каркаса, поэтому при замешивании теста разрывы клейковины должны быть сведены к минимуму. Развитие традиционного тестомесильного оборудования в рамках этих во многом противоречивых требований практически приблизилось к своему пределу.

В то же время, на примере результатов, неоднократно полученных в процессе работ по созданию волновых технологий перемешивания высоковязких сред, которые проводятся в ИМАШ РАН (НЦ НВМТ РАН), можно показать, что применение волновых технологий во многих случаях позволяет достичь высоких степеней перемешивания многофазных высоковязких сред при минимальном механическом разрушении их структуры. Отсюда, представляется перспективным исследовать возможности применения волновых технологий для интенсификации процессов тестоприготовления и повышения качества полученных хлебобулочных изделий.

С этой целью проведена серия сравнительных экспериментов по оценке влияния волновой технологии на степень проработки клейковины в водно-мучной суспензии и её реологические свойства. В данном исследовании проводилось определение реологических свойств модельных водо-мучных суспензий, полученных по традиционной и волновой технологии. Приготовление суспензии по традиционной технологии осуществляли на перемешивающем устройстве лопастного типа ПЭ-8100. Волновую обработку суспензии осуществляли на установке волнового смешивания ВСМ-5. Из исследуемой системы для удобства измерения вязкости исключили дрожжи и сравнительному исследованию подвергли следующий состав: мука пшеничная хлебопекарная – 1 м.ч.; вода – 1,2 м.ч. Время перемешивания волновым способом и традиционным составляло 10 мин. Реологические характеристики полученных составов исследовались при помощи ротационного вискозиметра Brookfield RVDV-II с программным обеспечением Wingather. На рисунках 1 и 2 представлены кривые вязкости в зависимости от времени, полученные при скорости сдвига

0,68 с⁻¹. Водно-мучная суспензия, полученная по традиционной технологии (рис.1), проявляет слабые тиксотропные свойства.

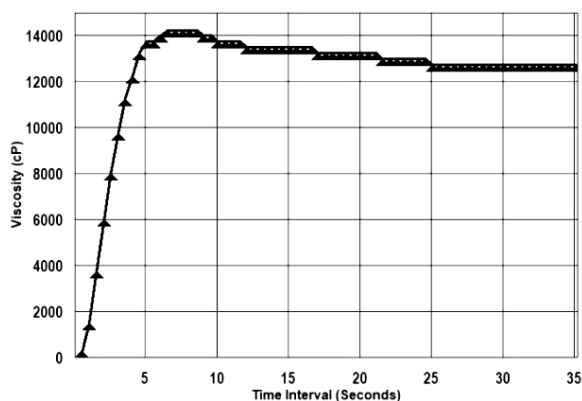


Рис 1. Вязкость водно-мучной суспензии, полученной традиционным способом.

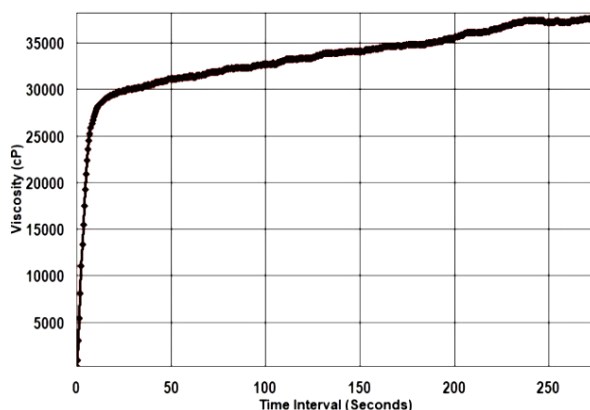


Рис 2. Вязкость водно-мучной суспензии, полученной по волновой технологии.

Как показывает кривая изменения вязкости (рис. 2) водно-мучной суспензии, полученной в результате волновой обработки, эффективная вязкость данной суспензии возросла более чем в 2 раза по сравнению с суспензией, полученной традиционным способом, при этом меняется характер кривой: наблюдается рост значений вязкости со временем. Суспензия, полученная волновым способом, упругая и цельная; разработанная клейковина образует своего рода «эластичный каркас», о чем свидетельствует возрастающая кривая вязкости.

Результаты проведенных исследований показывают, что применение волновых технологий для тестоприготовления позволяет интенсифицировать процесс перемешивания и создать оптимальные режимы обработки белково-клейковинного комплекса муки, что способствует улучшению реологических характеристик теста, повышению его упругости и газодерживающей способности, и в конечном итоге – повышению качества готового продукта.

**Реологические свойства композиционных материалов на основе
углеродосодержащего эпоксидного связующего**
Rheological properties of composite materials based on carbon-containing epoxy binder

Гафиятуллина С.И., Ибатуллин И.М., Магсумова А.Ф.

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-

КАИ, 420015, г. Казань, ул. Толстого, 15

ms.syumbelya@mail.ru

Важное значение при выборе оптимальных условий переработки наполненных полимеров имеет вопрос об их реологических свойствах. В настоящее время актуальным направлением при получении композиционных изделий является применение углеродных наполнителей благодаря их ценовой доступности и приданию материалу определенных физико-механических свойств. В данной работе приведены результаты исследований влияния углеродных дисперсных частиц и их содержания на реологические характеристики композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера.

Для исследований было выбрано низковязкое полимерное связующее, а именно эпоксидиановый олигомер марки ЭД-22. В качестве углеродных наполнителей использовали графит марки ГЛ-1 и различные марки технического углерода, такие как П234, К354 и Т900, отличающиеся способом получения и дисперсностью частиц. Наполнители вводили в эпоксидное связующее в различных концентрациях – от 1 до 5%масс.

Модификация связующего проводилась путем интенсивного механического смешивания при комнатной температуре, с постепенным добавлением отдельных порций порошка до достижения необходимой концентрации. Контроль структуры наполненных образцов осуществлялся с помощью микроскопа Olympus GX-51, в ходе которого выяснилось, что частицы распределены в смоле достаточно равномерно.

Реологические исследования наполненных полимеров проводили на ротационном вискозиметре RheoStress 6000. Выяснилось, что выбранные наполнители играли роль загустителей. Особый интерес вызвал образец с наполнением 1%масс. технического углерода марки П234, для которого было свойственно достижение минимума вязкости системы при $T=24^{\circ}\text{C}$. Подобная зависимость наблюдалась авторами в работе [1]. Такое anomальное поведение наполненной системы объясняется процессами структурирования, высокой удельной поверхностью вводимых частиц.

Список литературы:

1. Пыхтин А.А. Реологические свойства эпоксинанокмозитов с нанопополнителями разной химической природы / А.А. Пыхтин, И.Д. Симонов-Емельянов // Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем. – 2017. - С. 158-162.

Реология наполненной дисперсии сложного оксида кобальта и лития в полисульфоне

Говоров В.А., Шамбилова Г.К.

ИНХС РАН

Исследования реологии высококонцентрированных дисперсных систем оксидов в растворах полимеров имеет огромное значение. В индустрии лаков, красок, пигментных паст, производстве батарей и аккумуляторов и т.д. существует огромное количество продуктов состоящих из дисперсного пигмента, представляющего из себя оксид, фосфат, карбид или силицид какого-то металла, органический растворитель и полимерное связующее. Производственные процессы, как правило, организованы таким образом, чтобы как можно более концентрированная масса наносилась на поверхность в автоматическом режиме конвейера. Методы нанесения разнообразны и зависят от густоты и дисперсности массы, это могут быть нанесения валами, ракилем, шелкография, экструзия через щель и т.д. Условия приготовления и нанесения массы всегда подобраны эмпирически. Причина этого и в отсутствии общей теории течения наполненных масс, и в отсутствии необходимости до сего дня сводить воедино огромную массу эмпирических фактов о физико-механике таких наполненных систем. Гораздо более выгодно было подобрать и отработать условия приготовления массы для нанесения и оптимизировать условия намазных устройств один раз, после чего запустить конвейер с использованием одинакового сырья и неизменных регламентов. В современном многообразном мире негибкое конвейерное производство при всей своей технологической эффективности становится все менее и менее приемлемым. Я полагаю, что в ближайшее время начнет появляться адаптивное производство ориентирующееся на изготовление небольших партий под непосредственные требования рынка. т.н. кастомное производство. Такое производство способно воспринимать любое сырье и производить продукт требуемого качества без длительной перенастройки оборудования. Для отраслей использующих дисперсные системы это означает необходимость управления свойствами наполненных дисперсий практически в онлайн режиме. А это в свою очередь возможно в том случае когда создана общая теория физико-механического поведения наполненных дисперсий.

Данная работа посвящена исследованию наполненной дисперсии кобальтата лития в н-метилпирролидоне где в качестве связующего использован полисульфон. Данная дисперсия может быть использована для изготовления гибкой ячейки литий-ионных источников тока. В работе описывается процесс изготовления дисперсии, анализ механики течения чистой дисперсии и изменения в течении дисперсии после введения необходимых для изготовления катодной массы добавок. Анализ структуры чистой дисперсии и анализ изменения и структуры и характера течения при введении добавок позволяют получить более полную картину взаимосвязи свойств дисперсии ее составом и размером и формой частиц.

Реокинетика отверждения эпоксиаминного связующего, модифицированного эпоксифосфазеном²

*Горбунова И.Ю., Борносуз Н.В., Онучин Д.В., Сиротин И.С., Кербер М.Л., Филатов С.Н.,
Киреев В.В.*

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

125047 Москва, Миусская пл., 9

giy161@yandex.ru

Современная промышленность требует разнообразных эпоксиаминных материалов, большую часть которых представляют системы высокотемпературного отверждения. Существенной проблемой немодифицированных эпоксидных связующих является низкие трещиностойкость и ударная вязкость, недостаточная теплостойкость и высокая горючесть композиционных материалов на их основе.

Одним из способов устранения указанных недостатков является модификация эпоксидных связующих, в частности добавками совместимых олигомеров с более высокой функциональностью, молекулы которых встраиваются в формирующуюся при отверждении сетчатую структуру.

Новым классом модификаторов в этой области являются полифункциональные эпоксифосфазены с повышенной функциональностью и жесткостью цепи, зарекомендовавшие себя в качестве эффективных антипиренов.

В настоящей работе изучен процесс отверждения диаминодифенилсульфоном эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного добавками эпоксифосфазена, и влияние на этот процесс количества модификатора и температуры отверждения.

Известно, что характер нарастания вязкости в процессе отверждения эпоксидных смол носит сложный характер. В работе подтвержден гетерогенный процесс структурирования через стадию микрогелеобразования. Изменение характера структурообразования в скейлинговом приближении соответствует характеристическому времени начала трехмерного сшивания композиции, рассчитанному из уравнения Малкина-Куличихина.

Можно заключить, что введение в систему эпоксифосфазена меняет динамику процесса отверждения. Эпоксифосфазен ускоряет все стадии структурирования, а именно уменьшает как время микро- и гелеобразования, так и продолжительность всех этапов отверждения. Величины константы нарастания вязкости и энергии активации от концентрации модификатора достигают постоянного значения при 20%-ом содержании модификатора, и при увеличении его количества до 30% практически не изменяются.

² Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", номер соглашения 14.583.21.0056, уникальный идентификатор RFMEFI58316X0016

Реология полисульфона и его растворов

Гуменный И.В.

Полисульфон, как термопластичный полимер, занял уверенную позицию как материал инженерно-технического назначения, так как обладает рядом преимуществ по сравнению с другими полимерами - высокая теплостойкость, физико-механические и диэлектрические свойства, стойкость к окислению и др. Исследование физико-механических свойств расплавов и растворов полисульфона проводится для отработки процессов формирования пленок из полисульфона и позволяет управлять микроструктурой и свойствами получаемых пленок. Целью данной работы это исследование структуры российского полисульфона и качественное изучение реологических свойств как полимера, так и растворов на его основе.

Для качественной оценки реологических свойств, исходный ПС был исследован с использованием ИК-спектроскопии для подтверждения состава, определяемого по базе данных. Методом гель-проникающей хроматографии, был определен молекулярный вес ПС. Динамический механический анализ и дифференциальный термический анализ позволили уточнить вязкоупругие свойства, а методом дифференциально сканирующей калориметрии была определена температура стеклования полимера.

Реологические свойства ПС определялись на капиллярном и ротационном реометре при температурах (300 °C). Реологические свойства растворов ПС в МП, а именно вязкость и динамические характеристики, оценивались на ротационном реометре. Во всех случаях, растворы ведут себя как ньютоновские жидкости с закономерным ростом вязкости при увеличении концентрации ПС. При этом при концентрации ПС более 40% рост вязкости замедляется. Было выдвинуто предположение о том, что полисульфон растворяется в н-метилпирролидоне по разному в зависимости от концентрации. Существует фазовый переход при увеличении концентрации полисульфона в растворителе. Косвенно это подтверждается данными измерения коэффициента преломления растворов. Исследование фазовой диаграммы полисульфон н-метил пирролидон позволяет разобраться с условиями формирования пленок и объяснить их пористую микроструктуру.

Физико-механические свойства суспензий наночастиц SiO₂ на основе полиэтилсилоксановых жидкостей

Physical-mechanical properties of suspension of SiO₂nanoparticles based on polyethylsiloxane liquids

Дембелова Т.С., Бадмаев Б.Б., Макарова Д.Н., Бадархаев Б.В., Бальжинов С.А.

Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул.Сахьяновой, 6

lmf@ipms.bsnet.ru

Проведено исследование физико-механических свойств коллоидных суспензий наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2 акустическим резонансным методом. Коллоидные суспензии получены ультразвуковым методом. Акустический резонансный метод измерения сдвиговой упругости жидкостей основан на применении пьезокварцевого кристалла. Грань, колеблющаяся на основной резонансной частоте в собственной плоскости, соприкасается на одном конце с прослойкой исследуемой жидкости, накрытой твердой накладкой. При этом прослойка испытывает деформацию сдвига. В экспериментах применялся пьезокварцевый кристалл Х-18,5° среза, толщина жидкой прослойки намного меньше длины сдвиговой волны $H \ll \lambda$. По изменению акустических параметров системы пьезокварц – прослойка жидкости – накладка (резонансной частоты и ширины резонансной кривой) определяются комплексный модуль сдвига и тангенс угла механических потерь $tg \theta$ исследуемой жидкости:

$$G^* = \frac{4\pi^2 M f_o \Delta f^* H}{S}, \quad tg\theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'} \quad (1)$$

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_o – резонансная частота пьезокварца; H – толщина прослойки жидкости. Резонансная частота пьезокварца 73.2 кГц, масса 6.24 г, площадь основания накладки составляла 0.2 см².

На рисунке 1 показаны зависимости действительного (1) и мнимого (2) сдвигов резонансной частоты от величины угла сдвиговой деформации для суспензии SiO₂/ПЭС-2 с массовой долей 1.25% и размерами наночастиц 50 нм и 100 нм. При малых значениях деформации угол сдвига пропорционален отношению амплитуды колебания пьезокварца A к толщине прослойки жидкости H и может являться мерой угловой деформации. Однако для удобства анализа экспериментальные результаты представлены в зависимости от $(A/H)^{1/2}$.

Как видно из рисунка, при малых углах деформации сдвиги частоты постоянны, далее с увеличением угла сдвига действительный сдвиг частоты уменьшается, а мнимый начинает увеличиваться, т.е. при увеличении угла деформации затухание увеличивается.

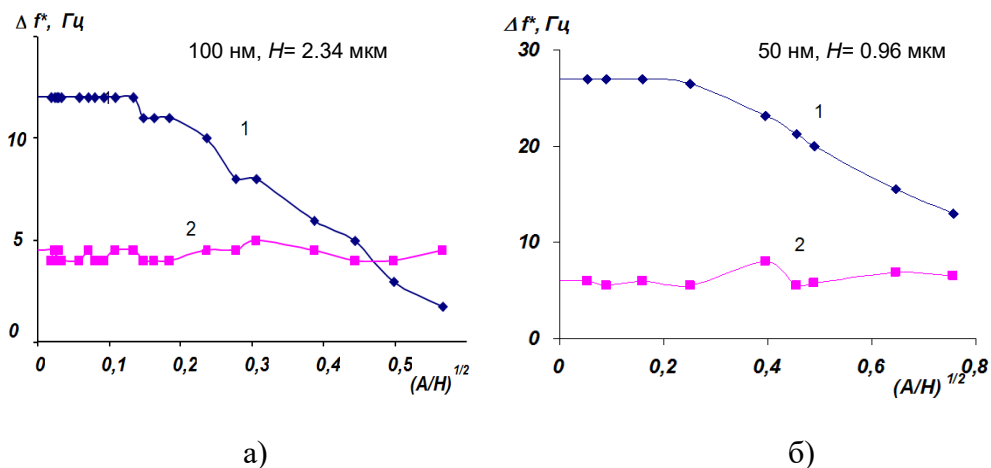


Рис. 1 Зависимости действительного (1) и мнимого (2) сдвигов резонансной частоты от угла сдвиговой деформации для суспензий наночастиц $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$, $c=1.25 \text{ мас.}\%$.

Можно предположить, что при малых углах сдвиговой деформации жидкость обладает равновесной надмолекулярной структурой и обнаруживается область линейной упругости. При некотором критическом напряжении сдвига P_k равновесная структура начинает разрушаться и происходит изменение ее механических свойств. По данным рис.1 можно определить изменение напряжения сдвига в прослойке жидкости при увеличении угла деформации. На рис.2 показана зависимость напряжения от величины сдвиговой деформации для суспензий $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$.

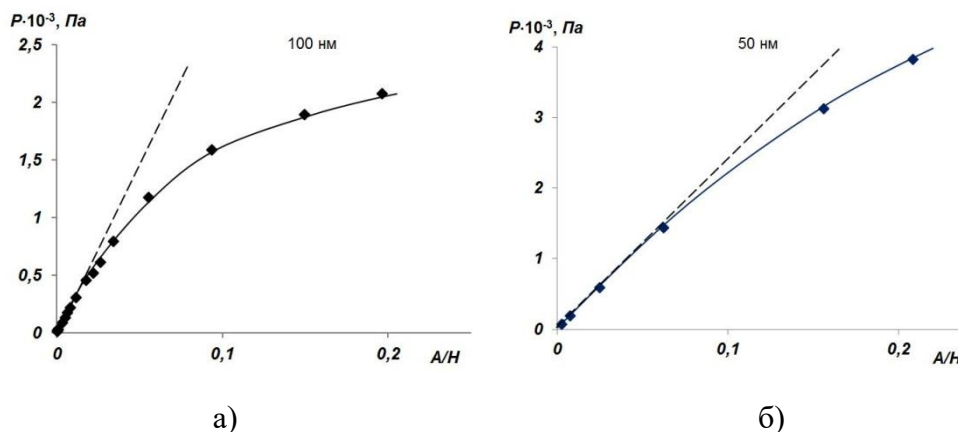


Рис. 2 Зависимость напряжения от величины сдвиговой деформации для суспензий $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$, $c=1.25 \text{ мас.}\%$.

По оси абсцисс отложены тангенсы угла сдвиговой деформации, пунктиром показано продолжение линейной зависимости напряжения сдвига. На рисунке наглядно видна нелинейность сдвиговой упругости образцов с увеличением угла деформации. Таким образом, упругие свойства исследованных суспензий зависят от размеров наночастиц и величины динамического воздействия.

Совершенствование Государственного первичного эталона единицы кинематической вязкости жидкости (ГЭТ 17-96)

Демьянов А.А., Неклюдова А.А., Сулаберидзе В.Ш.

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

A.A.Demyavon@vniim.ru, A.A.Tsurko@vniim.ru, Sula Vlad@mail.ru

Вязкость – это величина, наиболее полно характеризующая качество жидкостей, например таких, как моторные масла, жидкие смазки и многих других, широко применяющихся в нефтехимической промышленности, на транспорте, в топливно-энергетическом комплексе, медицине и прочих отраслях народного хозяйства.

В настоящее время в Государственном реестре Российской Федерации утверждено более 200 различных типов средств измерений вязкости, множество из которых определяют вязкость в потоке жидкости, в широком диапазоне температуры, а также при избыточных давлениях [1].

Все эти приборы должны проходить процедуру поверки или калибровки, при условии использования их в сфере государственного метрологического регулирования Российской Федерации [2].

В свою очередь, Государственный первичный эталон единицы кинематической вязкости жидкости, усовершенствованный в 1995 году, к настоящему времени морально устарел, что повлекло за собой необходимость проведения мероприятий по его совершенствованию [3].

Данные мероприятия направлены на расширение функциональных возможностей эталона:

- в части расширения диапазона температуры при воспроизведении и передаче единицы вязкости – верхней границы от 100 °С до 150 °С и нижней границы от минус 40 °С до 20 °С;
- в части расширения диапазона давления при воспроизведении и передаче единицы вязкости – от атмосферного давления до 4 МПа.

Основные задачи, решаемые в ходе выполнения мероприятий по совершенствованию ГЭТ 17-96:

- 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 температуры и избыточного давления;

- разработка обновлённой Государственной поверочной схемы для средств измерений вязкости жидкостей.

Усовершенствованный ГЭТ 17-96 по техническим и метрологическим характеристикам будет отвечать современным требованиям к точности в науке и промышленности. По сравнению с существующей аппаратурой будут:

- расширены функциональные возможности эталона в область передачи единицы вязкости в диапазоне температуры от минус 40 °С до 150 °С, а также в область избыточных давлений до 4 МПа;

- увеличено количество типов метрологически обеспечиваемых средств измерений;

- обеспечена прослеживаемость результатов измерений, полученных с применением вибрационных вискозиметров, работающих в потоке жидкости, к ГПЭ единицы вязкости.

Целесообразность совершенствования Государственного первичного эталона обусловлена необходимостью повышения точности и улучшения результатов России в международных ключевых сличениях национальных эталонов, что является основанием для взаимного международного признания результатов измерений в данной области и установления приемлемых условий при интегрировании России в мировое экономическое сообщество.

Совершенствование эталона позволит решить проблемы метрологического обеспечения средств измерений вязкости применяющихся в топливно энергетическом комплексе, пищевой промышленности, повысит надёжность и качество получаемых данных. Это особенно актуально в условиях повышающихся требований к точности определения качества и учёта количества углеводородных энергоносителей.

Достигнутые в результате совершенствования высокая функциональность и производительность позволят сократить стоимость поверки и время, в течение которого приборы изымаются из эксплуатации.

Список использованных источников:

1. Официальный сайт Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт). [Электронный ресурс]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4> (дата обращения: 02.07.2018 г.).

2. Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

3. Официальный сайт Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт). [Электронный ресурс]. URL: <http://fif.vniiftri.ru/DB/com/index.htm?RU,ETALON> (дата обращения: 02.07.2018 г.).

Физико-химические характеристики растительных порошков

Евтушенко А.М., Черных В.Я., Крашенинникова И.Г.

ФГАНУ «НИИХП»

igkrashenin1@rambler.ru

При осуществлении процессов измельчения, транспортировки, разгрузки, хранения, уплотнения и переработки необходимо учитывать свойства и поведение сыпучих материалов. Недостаточное внимание к их свойствам нередко приводит к нарушению технологического режима, ухудшению качества продукта, налипанию и забиванию аппаратуры. В качестве объекта исследования был выбран порошок тыквы, он стабилен во времени и практически не слеживается при хранении в стандартных условиях. Физико-химические характеристики порошка: влажность ($W = 4,98 \%$), средний эквивалентный диаметр частиц ($d_{\text{эв}} = 92 \text{ мкм}$) и насыпная плотность ($\rho = 490,3 \text{ кг/м}^3$), определяли на приборах: МА-150, гранулометра ГИУ-1 и вальомера Скотта РТ-SV100. В работе с помощью информационно-измерительной системы (ИИС), включающей прибор «Структурометр СТ-2» определялось усилие при внедрении в сыпучую массу конуса с углом при вершине 30° в зависимости от времени. Конические инденторы, используемые в работе, были двух модификаций: с острой круговой нарезкой и без неё, режим нагружения: усилие касания – 2 г; скорость движения конического индентора варьировалась $v_{\text{дс}} : 0,25, 0,5, 0,75, 1,00, 1,50 \text{ мм/с}$ соответственно; предельная величина пенетрации составила 25мм. Пластическую прочность порошков определяли по известной формуле: $\sigma_k = K_a F / h^2$.

Значения константы конуса для угла осевого сечения 30° равно $K_a = 1,108$. Преобразуем это уравнение, домножив и поделив его правую часть на $v_{\text{дс}}/h$, где h величина пенетрации. В этом случае уравнение принимает следующий вид: $\sigma_k = \{K_a F / h^2 (h/v_{\text{дс}})\} (v_{\text{дс}}/h)$. Изменение напряжения сдвига (σ_k) от $(v_{\text{дс}}/h)$ представлено в работе [1]. Выражение в фигурных скобках (обозначим κ) имеет размерность Дж/(М²·М/сек), что характеризует энергию взаимодействия поверхности конического индентора и поверхности порошка при их взаимном перемещении (для гладкого конуса) и энергию взаимодействия при перемещении слоёв порошка друг относительно друга (для конуса, имеющего круговую нарезку), $v_{\text{дс}}/h$ – в первом приближении можно рассматривать как скорость деформации. Значения κ могут быть определены как $d\sigma_k/d(v_{\text{дс}}/h)$. Результаты исследований изменения σ_k от $v_{\text{дс}}/h$ представлены на рисунке. Как видно из экспериментальных данных, изменение σ_k от $v_{\text{дс}}/h$ имеет сложный характер. Однако в начальной стадии деформации изменение σ_k от $v_{\text{дс}}/h$ может быть представлено степенной зависимостью: $\sigma_k = A (v_{\text{дс}}/h)^n$. Значения κ соответственно будут равны: $\kappa = A \cdot n \cdot (v_{\text{дс}}/h)^{n-1}$. Данные коэффициентов A и n представлены в таблице.

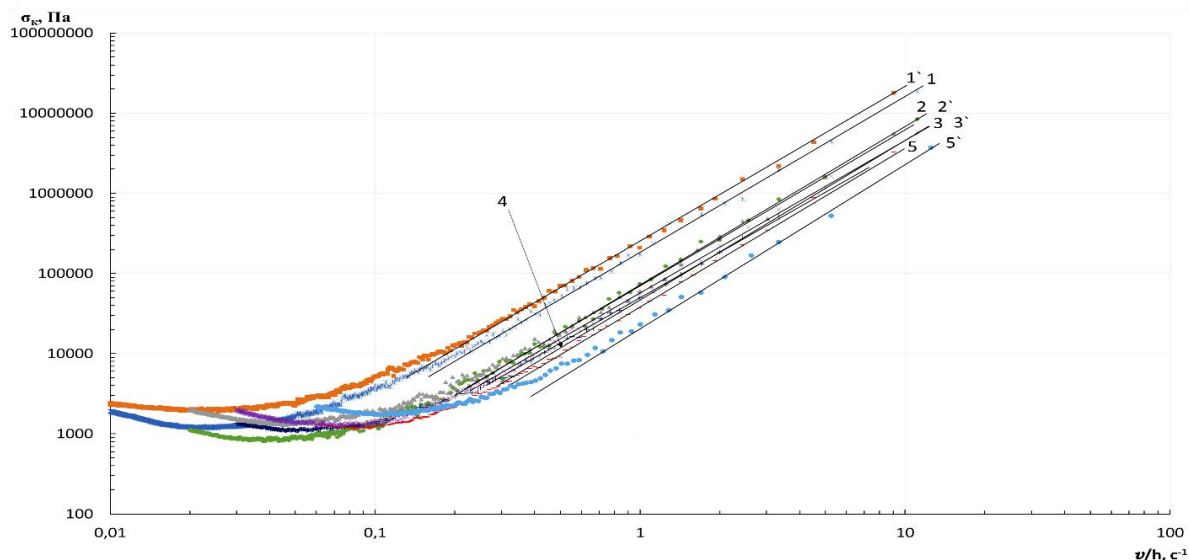


Рис. 1 - Зависимость напряжения сдвига от скорости деформации: гладкая поверхность конуса 1(0,25 мм/с), 2(0,5 мм/с), 3(0,75 мм/с), 4(0,10 мм/с), 5(1,50 мм/с), поверхность конуса с круговой нарезкой – 1'(0,25 мм/с), 2'(0,5 мм/с), 3'(0,75 мм/с), 4'(- мм/с), 5'(1,50 мм/с).

Таблица

Значения коэффициентов А и n

Скорость пенетрации мм/с	Вид конуса	А	n
0,25	гладкий конус	190180	1,889
	конус с круговой нарезкой	247043	1,871
0,5	гладкий конус	73117	1,909
	конус с круговой нарезкой	71460	1,869
0,75	гладкий конус	51107	1,892
	конус с круговой нарезкой	57135	1,927
1	гладкий конус	46900	1,792
	конус с круговой нарезкой	-	-
1,5	гладкий конус	35179	1,821
	конус с круговой нарезкой	24571	1,902

Сравнив данные таблицы, для различных типов течения порошка тыквы, видно, что течение зависит от скорости пенетрации, так при $v_{дс} = 0,25$ мм/сек, течение имеет адгезионный характер, т.е. налипания порошка на поверхность конуса нет, а при $v_{дс} = 1,5$ мм/сек, течение становится аутогезионным, т.е. возможно налипание на поверхность. При остальных скоростях пенетрации течение смешанное. Таким образом, исследование процессов пенетрации конических инденторов позволяет найти энергию взаимодействия аутогезионной и адгезионной форм течения в зависимости от скорости пенетрации.

Список использованной литературы

Терликовский Е.В. Исследование прочностных и реологических характеристик порошкообразных материалов методом конического пластометра. Физико-химическая механика дисперсных структур. Сб. науч. тр. – Киев: Наукова думка, 1986., с.193.

Физико-химические характеристики зерна пшеницы и продуктов его переработки

Physico-chemical characteristics of wheat and its processing products

Жирнова Е.В.¹, Черных В.Я.²

1 - ОАО «Мелькомбинат в Сокольниках», 2 - ФГАНУ НИИХП

oev85@list.ru

Формирование определенных требований к технологическим свойствам зерна пшеницы поднимает ряд вопросов, связанных с методами оценки его физико-химических, в том числе структурно-механических, характеристик и установления их оптимальных значений. Реализация такого подхода позволяет объективно классифицировать потенциальные возможности того или иного сорта зерна и дифференцированно давать рекомендации по управлению основными стадиями технологического процесса с учетом индивидуальных особенностей данной партии зерна и вырабатываемой из него муки с целью получения конечного продукта стабильно высокого качества. Кроме того, развитие данного направления существенно расширит возможности селекционной работы по целенаправленному выведению высококачественных сортов в современных условиях дифференциации рынка зерна по конечному виду его переработки – производство макаронных, хлебобулочных или мучных кондитерских изделий.

Поэтому целью данной работы создание методологии оценки технологических свойств зерна пшеницы на основе разработки информационно-измерительной системы (ИИС) мониторинга процесса его измельчения.

В основе данной системы лежат показатели твердозерности зерна пшеницы, как одни из наиболее объективных и оперативных параметров, отражающих его технологические свойства, т.к. именно эти характеристики, описывают структурно-механические или реологические свойства зерна, например, при его измельчении и тесно связаны со структурой, прочностью эндосперма, морфологическими особенностями зерновок и т.д. [1, 2, 3, 5].

Показатели твердозерности в зависимости от используемого метода могут быть выражены: выходом определенных фракций, величиной удельной поверхности и средним размером частиц продуктов измельчения, величиной разрушающего усилия, индексом шелушения, данными микротвердости зерна (вдавливание алмазной пирамидки в эндосперм зерновки) или максимальным значением усилия нагружения на инденторе «нож», а также предельным напряжением сдвига и временем релаксации механических напряжений – по усилию внедрения «иглы» в зерновку на определенную глубину [1, 4].

В рамках описываемой работы определение показателей твердозерности зерна предлагается проводить на основе мониторинга динамики процесса измельчения пшеницы с применением ИИС на базе прибора «Do-Corder E330» с измельчающим устройством.

Характерные кривые изменения величины крутящего момента на приводе измельчающего устройства при помоле зерна трех культур: пшеницы, ржи и тритикале представлены на рисунке 1.

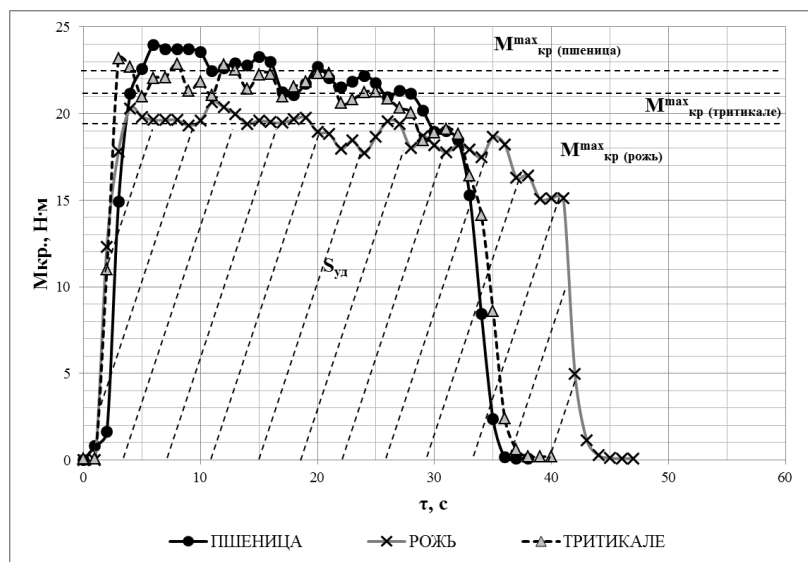


Рис. 1 – Характерные кривые процесса измельчения зерна пшеницы, ржи и тритикале при определении показателей его твердозерности

Таким образом, используемая в работе ИИС позволила определить следующие показатели твердозерности зерна пшеницы:

- максимальное значение крутящего момента ($M_{кр.}, \text{Н}\cdot\text{м}$ на СВ) на приводе конического вальца измельчающего устройства;
- количество удельной механической энергии ($S_{уд.}, \text{кДж/кг}$ на СВ), затраченное на измельчение зерна с учетом его влажности;
- индекс прочности ($I_{пр.}, \text{Н}\cdot\text{м}/\%$ на СВ) – отношение величины максимального крутящего момента ($M_{кр.}^{max}, \text{Н}\cdot\text{м}$) к выходу муки ($B_m, \%$), полученной при просеивании шрота через сито с определенным размером ячеек:

$$I_{пр.} = \frac{M_{кр.}^{max}}{B_m}$$

1. Ауэрман, Л.Я. Технология хлебопекарного производства / Л.Я. Ауэрман. – Санкт-Петербург: Профессия, 2002. – 415 с.
2. Егоров, Г.А. Управление технологическими свойствами зерна / Г.А. Егоров. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2000. – 348 с.
3. Зверев, С.В. Физические свойства зерна и продуктов его переработки / С.В. Зверев, Н.С. Зверева. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 176 с.
4. Максимов, А.С. Реология пищевых продуктов: лабораторный практикум / А.С. Максимов, В.Я. Черных. – Санкт-Петербург: ГИОРД, 2006. – 176 с.
5. Онгарбаева, Н. Влияние качества зерна пшеницы на содержание эндосперма / Н. Онгарбаева // Хлебопродукты. – 2005. – № 1. – С. 68.

Получение и исследования реологических свойств эмульсий тяжёлой нефти

Зуев К.В., Аринина М.П., Малкин А.Я.

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

zuev@ips.ac.ru

В мировой практике существует устойчивая тенденция повышения вязкости транспортируемой нефти, что естественным образом связано с исчерпанием запасов лёгких нефтей и ростом добычи тяжелых. В настоящее время верхним технологическим пределом значений вязкости нефти, пригодной для транспортировки считается величины порядка 200-400 мПа·с [1], что, тем не менее, существенно ниже реальных значений вязкости добываемого сырья (более 1000 мПа·с). Одним из наиболее перспективных способов решения данной проблемы является эмульгирование нефти в водном растворе подходящего поверхностно-активного вещества (ПАВ). При этом вязкость получаемых прямых (типа «масло в воде») нефтяных эмульсий (НЭ) определяется уже вязкостью не нефти, а водной среды с поправкой на объёмную концентрацию и размер капель дисперсной фазы. Так в работе [2], как и во многих других, показана эффективность такого подхода на примере снижения вязкости тяжёлой нефти Ашальчинского месторождения (респ. Татарстан, Россия) с 4000 мПа·с до 80 мПа·с (в эмульсии).

В представляемой работе авторами было исследовано влияние типа ПАВ, условий приготовления и испытания на морфологию и реологические свойства прямых эмульсий тяжёлой нефти Ярегского месторождения (респ. Коми, Россия). В качестве эмульгаторов опробовано

16 промышленных марок водо- и маслорастворимых ПАВ различного типа: анионные (натриевые соли линейных алкилсульфата, алкилсульфосукцината, карбоксилата), неионные (на основе полиоксиэтилена, этоксилированных жирных спиртов, гликолей), полиэлектролиты (эферы и амиды акриловой кислоты, поливиниловый спирт, желатин, производные целлюлозы). Исследованные ПАВ имели значение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) в пределах от 10 до 40, что характеризует их способность стабилизировать эмульсии прямого типа. Эмульгирование нефти в воде проводилось при комнатной температуре (20-25°C) с использованием механического роторного диспергатора, соотношение объёмов нефтяной и водной фаз составляло 3:1, эмульгатор предварительно растворяли в воде или нефти до концентрации 1-10 мас. %.

Морфология эмульсий была установлена с помощью методов оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК): по положению эндо- и экзотермических пиков в циклах охлаждения и нагрева можно судить о том, является ли вода дисперсной фазой или дисперсионной средой в НЭ [3]. Установлено, что в зависимости

от типа ПАВ могут образовываться эмульсии обоих типов: для большинства водорастворимых эмульгаторов наблюдалось образование прямых эмульсий сложной морфологии (типа «вода в масле в воде»); в случаях применения маслорастворимых ПАВ, а также водных растворов полимеров наблюдалось образование обратных эмульсий (типа «вода в масле»). Использование смесей ПАВ различной природы приводит к получению эмульсий с морфологией (размером и строением капель), усреднённой относительно дисперсий с индивидуальными эмульгаторами. На некоторых смесях анионного и неионного ПАВ замечен синергетический эффект снижения вязкости и/или предела текучести эмульсий.

Опробованы различные условия получения НЭ, включая тип гомогенизации, температуру и порядок введения компонентов, концентрацию эмульгатора и вспомогательных добавок. Отмечено, что ключевым фактором, определяющим размер капель (и как следствие вязкость) получаемой эмульсии является интенсивность диспергирования компонентов. Получение эмульсий при повышенной температуре 60°C и с поэтапным введением водной фазы облегчает гомогенизацию смесей и способствует увеличению их стабильности. Установлено также, что при увеличении соотношения вода/нефть свыше 1/3 (25 об.% водной фазы в смеси) происходит отслоение избыточного количества воды, а при уменьшении указанного соотношения существенно возрастает вязкость системы. Стабильные нефтяные эмульсии с содержанием водной фазы до 50 об.% были получены с применением добавок водорастворимых полимеров, затрудняющих диффузию и коалесценцию капель нефти.

Результаты реологических испытаний показали, что прямые НЭ демонстрируют неньютоновский характер течения, обладают «размытым» пределом текучести и сниженной до 10 раз в сравнении с нефтью эффективной вязкостью в области высоких (более 1000 с⁻¹) скоростей сдвига. При этом тип эмульгатора оказывает существенное влияние на положение предела текучести и менее существенное на значение вязкости НЭ при больших деформациях. Обратные нефтяные эмульсии имеют увеличенную (до 4 раз) в сравнении с нефтью вязкость.

С точки зрения снижения эффективной вязкости НЭ (η_{ef}) лучшие результаты достигнуты при использовании неионных эмульгаторов ($\eta_{ef} = 170$ мПа·с при 25°C) и смесей ПАВ анионного и неионного типов ($\eta_{ef} = 140$ мПа·с при 25°C). Наибольший (до 170 раз) эффект снижения вязкости эмульсий по сравнению с нефтью обнаружен при низких температурах (0°C) для систем, стабилизированных смесью неионного ПАВ и полимера. При температурах выше 25°C данный эффект ослабевает, тем не менее во всех случаях минимальная эффективная вязкость полученных эмульсий оказывается ниже технологического предела транспортировки в 200 мПа·с.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда

(грант № 17-79-30108).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН

Литература:

1. J.A.D. Muñoz, J. Ancheyta, L.C. Castañeda, Required viscosity values to ensure proper transportation of crude oil by pipeline, *Energy and Fuels*, 30 (11), 8850–8854 (2016).
2. A.Ya. Malkin, N.M. Zadymova, Z.N. Skvotsova, V.Yu. Traskine, V.G. Kulichikhin, Formation of concentrated emulsions in heavy oil, *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 504, 343-349 (2016).
3. C. Dalmazzone, C. Noik, D. Clausse, Application of DSC for Emulsified System Characterization, *Oil & Gas Science and Technology*, 64 (5), 543-555 (2009).

Динамика ротационного вискозиметра

Dynamics of a rotary viscosimeter

Иванов В.С.

ivsci@rambler.ru

Измерительные приборы влияют на регистрируемые измерения свойств исследуемых объектов. Поэтому экспериментальные данные характеризуют свойства системы "прибор+исследуемый объект", а не только свойства исследуемого объекта. Это положение применимо и к ротационному вискозиметру, который необходимо рассматривать как элемент динамической системы "вискозиметр+исследуемая жидкость (материал, реологическое тело)". Для определения передаточной функции этой системы была использована система дифференциальных уравнений переноса механического импульса в обобщённом реологическом теле. После решения этой системы дифуравнений были выведены передаточные функции для двух типов ротационных вискозиметров: 1) на входе задаётся скорость вращения ротора, а на выходе регистрируется изменение касательного напряжения (RHEOTEST 2); 2) на входе задаётся вес грузов, а на выходе регистрируется их перемещение (ротационный вискозиметр Воларовича). Для численного моделирования динамических процессов была выбрана жидкость, обладающая постоянными свойствами: плотностью, вязкостью и модулями сдвига при ползучести и релаксации.

Анализ первых мгновений движения ротора показал, что его перемещение создаёт в жидкости сдвиговую волну, которая на пути от ротора к неподвижному цилиндру возбуждает движение слоёв жидкости и касательное напряжение в них. Отражённая от неподвижного цилиндра сдвиговая волна на обратном пути к ротору останавливает движение слоёв, но увеличивает касательное напряжение в них. Это создаёт импульсное движение слоёв жидкости и рост касательного напряжения в них.

При установившемся движении жидкости распределения скоростей и касательных напряжений в жидкости зависят от её индекса течения Ψ :

$$w_{\omega}^{\infty}(\bar{r}) = \frac{\omega(\bar{r}, \infty)}{\omega(\bar{r}_1, \infty)} = \frac{I_0(\Psi)K_0(\bar{r}\Psi) - I_0(\bar{r}\Psi)K_0(\Psi)}{I_0(\Psi)K_0(\bar{r}_1\Psi) - I_0(\bar{r}_1\Psi)K_0(\Psi)}, \quad w_T^{\infty}(\xi) = \frac{\tau_{\varphi r}(\bar{r}, \infty)}{\tau_{\varphi r}(\bar{r}_1, \infty)} = \frac{I_0(\Psi)K_1(\bar{r}\Psi) + I_1(\bar{r}\Psi)K_0(\Psi)}{I_0(\Psi)K_1(\bar{r}_1\Psi) + I_1(\bar{r}_1\Psi)K_0(\Psi)}.$$

На рис. 1 показаны эти распределения для трёх жидкостей, но при разных зазорах между цилиндрами: $R_1/R_2=0,98$ и $R_1/R_2=0,1$. В тонком зазоре всегда наблюдается линейное распределение скоростей, не зависящее от динамических свойств жидкости.

Переходной процесс изменения касательного напряжения при постоянной скорости вращения ротора имеет колебательный характер с коэффициентом затухания ζ :

$$\frac{\tau_{\varphi r}(R_1, t)}{\omega_0 k} = 1 - \exp(-\bar{t}\zeta) \left[ch\left(\bar{t}\sqrt{\zeta^2 - 1}\right) + \frac{\zeta}{\sqrt{\zeta^2 - 1}} sh\left(\bar{t}\sqrt{\zeta^2 - 1}\right) \right].$$

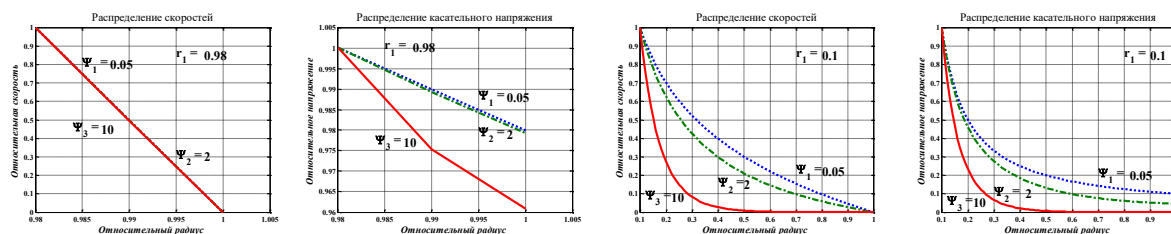


Рис. 1. Установившиеся распределения скоростей и касательных напряжений

В зависимости от соотношения динамических свойств жидкости и размеров цилиндров переходные процессы могут иметь разный характер, как показано на рис. 2.

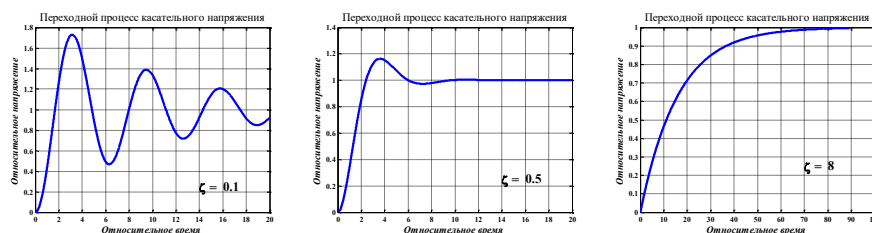


Рис. 2. Примеры переходных процессов изменения касательного напряжения

Волновые процессы, идущие в жидкости под воздействием движения ротора, накладываются на изменение касательного напряжения при угловом колебательном движении ротора и неизменных свойствах жидкости. На рис. 3 показаны логарифмические амплитудно-частотные характеристики (ЛАЧХ) для разных жидкостей при условии поддержания на разных частотах постоянной скорости колебания. Если поддерживается постоянный угол колебаний, то у тех же жидкостей изменяется ЛАЧХ (рис. 4).

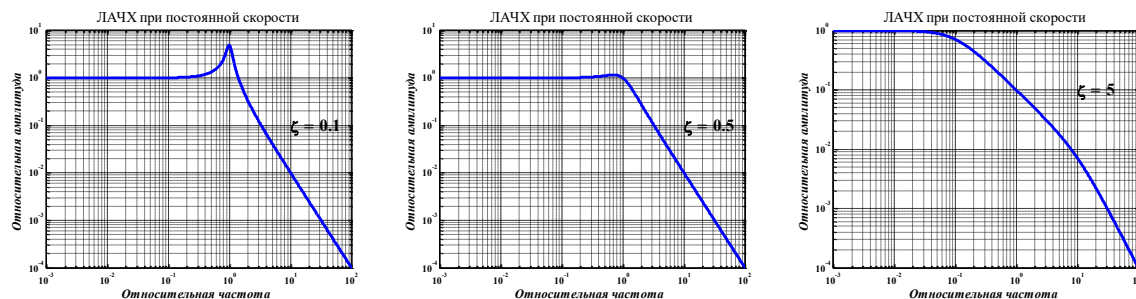


Рис.3. ЛАЧХ при колебании ротора с постоянной угловой скоростью

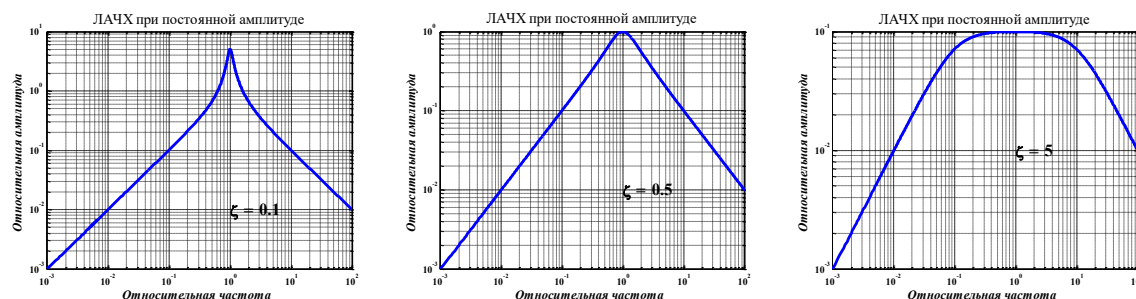


Рис.4. ЛАЧХ при колебании ротора с постоянным углом колебания

Реометры Anton Paar. Один реометр – множество возможностей.

Порошковая реология и исследования «умных» жидкостей

Карабельская О.А., Аверкиев С.В.

oksana@avrora-lab.com

Anton Paar – один из лидеров на рынке производства высокоточных исследовательских реометров. Реометры Anton Paar позволяют проводить широкий спектр исследований классической реологии. Благодаря техническим характеристикам приборов и большому набору дополнительных аксессуаров Вы можете проводить исследования как жидких образцов, так и твердых материалов, порошков и волокон.

Особого внимания заслуживают измерения твердых образцов и порошков. Для анализа твердых образцов Anton Paar разработал новую ячейку для реометра, которая превращает его в полноценный ДМА-анализатор. Динамический механический анализ (ДМА) является основным аналитическим методом для исследования термомеханического поведения термореактивных материалов и композитных материалов на основе термореактивных материалов.

Композитные материалы, армированные волокнами, приобретают все большее значение и применяются во многих отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая и автомобильная промышленность из-за превосходного соотношения прочности и веса. Современные коммерческие самолеты, такие как Boeing 787, более чем на 50% изготовлены из композитных материалов.

При переходе через температуру стеклования материалы меняют свои свойства, например, коэффициент температурного расширения, теплоемкость и модуль упругости. Для многих областей применений температура стеклования указывает на верхнюю рабочую температуру материала. Температура стеклования сильно сшитых термореактивных материалов, таких как эпоксидная смола, во многих случаях измеряется только ДМА, поскольку такие методы, как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) или термомеханический анализ (ТМА), могут быть недостаточно чувствительными. ДМА - это признанный метод изучения влияния ориентации волокон и волоконно-матричных взаимодействий в полимерных композитах. Реометр Anton Paar серии MCR с дополнительным линейным приводом и геометрией трехточечного изгиба позволяет получить информацию о модуле накопления даже в субмикронном диапазоне. Кроме того, можно отметить сильное влияние ориентации волокон на вязкоупругие свойства материала. А так же наблюдается, что температура стеклования материала сильно зависит от частоты испытаний.

Еще одним широко применяемым типом образцов являются порошки и гранулированные системы. Они используются и обрабатываются в качестве сырья,

промежуточных или готовых продуктов. Важно контролировать качество и обработку порошка, чтобы избежать негативных процессов в образце, например сегрегации. Доступно более 10 различных методов анализа порошков, так же исследовательская группа Anton Paar совместно с институтами и университетами работает над разработкой новых типов исследований. Большинство исследований имеет экспресс характер и занимает всего несколько минут. Сейчас доступны такие методы исследования как псевдооживление для стирания истории хранения порошка и определение склонности к слеживаемости, определение способности порошка удерживать воздух, определение силы когезии, а следовательно, склонность порошка к текучести. Так же с помощью порошковой ячейки определяется индекс сжимаемости Карра и отношение Хауснера, аналогично жидкостям можно измерить кажущуюся вязкость, которая имеет большое значение для транспортировки и использования порошков в качестве сырья, которое подвергается обработке с различными скоростями сдвига.

Благодаря модульности реометрических систем Anton Paar они охватывают так же и задачи исследования так называемых "умных" жидкостей, чаще всего имеются ввиду магнито- или электровосприимчивые жидкости, которые способны к образованию структуры в образце при наложении поля. Такие жидкости все чаще находят применение в окружающем нас мире. Поэтому задача их исследования все более актуальна. С помощью дополнительных ячеек электро- и магнитореологии Вы можете отследить изменение вязкости в зависимости от величины поля, выделить упругой составляющей комплексного модуля упругости, отследить процесс насыщения и т.д.

Таким образом, с помощью реометра Anton Paar Вы можете решить широкий спектр исследовательских задач, работать практически с любым типом образцов и расширять возможности реометра за счет модульности прибора.

Изучение влияния полиэфиримида и поликарбоната на реологические свойства связующих на основе эпоксидного олигомера ЭД-20

Кербер М.Л., Сопотов Р.И., Костенко В.А., Бичевый Л.С., Горбунова И.Ю.

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

125047 Москва, Миусская пл., 9

kerber.k@yandex.ru

Во многих отраслях современной промышленности требуются конструкционные 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 теплостойких термопластов для повышения температуры стеклования и ударной вязкости.

Изучена макрокинетика структурирования эпоксиаминного связующего, модифицированного термопластами различного строения и их смесями с эпоксидным олигомером. Установлена связь между структурой отверждённой композиции и прочностными свойствами материала.

Показано, что совместное введение в эпоксидный полимер полиэфиримида и поликарбоната приводит к росту температуры стеклования и прочностных характеристик связующего при определённой концентрации модификаторов.

Определено оптимальное соотношение модификаторов в системе для получения матрицы композиционного материала, обладающего повышенными значениями трещиностойкости и прочности на сдвиг.

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 термопластичного модификатора.

Потеря текучести технологических жидкостей и метод двойного резонанса

Кожевников И.С., Богословский А.В., Алтунина Л.К.

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

bav@ipc.tsc.ru

На практике часто приходится иметь дело с технологическими жидкостями, которые склонны к потере текучести. К ним относятся нефти с повышенным содержанием парафинов и смолисто-асфальтовых веществ, гелеобразующие композиции, применяемые для изоляции фрагментов пласта и перераспределения фильтрационных потоков, различные нефтепродукты, растворы полимеров.

Важнейшей эксплуатационной характеристикой является точка гелеобразования – момент времени или температура изменения (в предельном случае, потери) текучести. Точка гелеобразования характеризуется изменением вязкости образца, появлением упругости и проявляется в реологических измерениях, однако ее определение является нетривиальной задачей, особенно в случае высокой начальной вязкости, которая может маскировать появление упругих свойств.

Для контроля кинетики гелеобразования ранее был предложен метод интерференционного резонанса[1]. В процессе эксперимента погруженное в жидкость пробное тело излучает в окружающее пространство сдвиговую волну, скорость затухания которой связана с характеристиками контролируемой среды. Если объект измерения – текучая ньютоновская жидкость, то волна быстро затухает, измерительный сосуд можно считать бесконечным. В процессе формирования гелей текучесть утрачивается и становится возможным перенос такой волны от зонда до стенки сосуда, ее отражение и интерференция испускаемой и отраженной волн. При этом сосуд бесконечным считать нельзя. Результат измерения становится зависимым от его размеров и на получаемой кривой появляются квазипериодические фрагменты, связанные с интерференцией. Огибающие регистрируемых в такой ситуации интерференционных графиков с увеличением размера измерительной ячейки смещаются в сторону более прочной структуры, а область расхождения реокинетических зависимостей, полученных в измерительных сосудах разной величины, соответствует началу образования геля. Это является основанием использовать метод двойного резонанса для определения точки гелеобразования. Технической реализацией метода является модифицированный вискозиметр «Реокинетика», оснащенный двумя одинаковыми зондами и ячейками различного размера – вискозиметр двойного резонанса (рис.1.).

Зарегистрирована кинетика потери текучести и определены точки гелеобразования ряда высокопарафинистых нефтей месторождений Томской области и гелеобразующих композиций различного механизма действия. Показано, что для всех исследованных

образцов, реокинетические зависимости и их огибающие, с увеличением волнового хода (размера ячейки) смещаются в область более прочной структуры, а точка расхождения зависимостей, полученных в измерительных сосудах разной величины, есть точка гелеобразования.

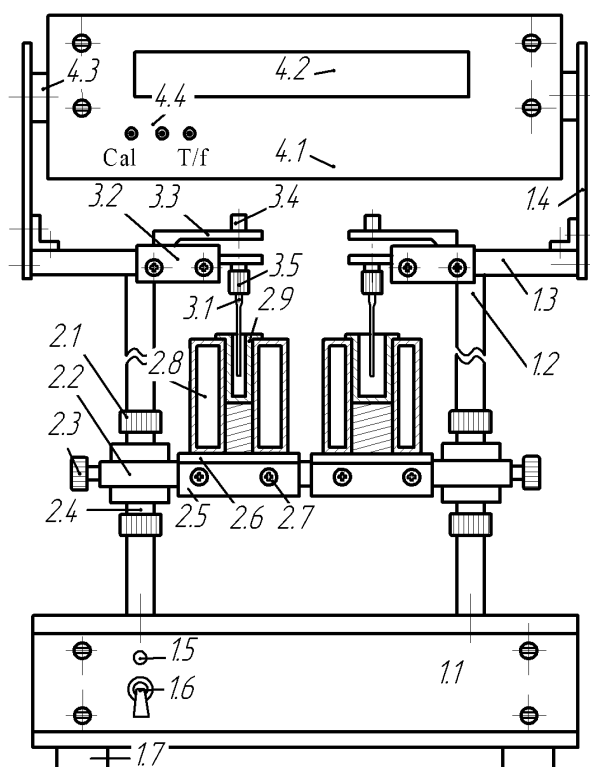


Рис.1. Вискозиметр двойного резонанса. 1.1 – основание, 1.2 – направляющие стрелки, 1.3 – неподвижная платформа, 1.4 – вертикальная пластина, 1.5 – индикатор питания, 1.6 – тумблер, 1.7 – ножки, 2.1 – прижимная гайка, 2.2 – подвижная платформа, 2.3 – фиксирующий винт, 2.4 – вертикальный ползун, 2.5 – горизонтальный ползун, 2.6 – опорная пластина, 2.7 – фиксирующий винт, 2.8 – термостат-рубашка, 2.9 – измерительная ячейка, 3.1 – зонд, 3.2 – корпус датчика, 3.3 – камертон, 3.4 – противовес, 3.5 – цанга. 4.1 – лицевая панель блока управления, 4.2 – дисплей, 4.3 – шайба, 4.4 – кнопки настройки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.604.21.0176 от 26.09.2017 г., уникальный идентификатор – RFMEFI60417X0176, с использованием оборудования ЦКП ТНЦ СО РАН и ЦКП НИ ТГУ.

Литература:

1. Богословский А. В., Галкин В.М., Кожевников И.С. Определение момента гелеобразования с использованием измерительных сосудов разной величины // Газовая промышленность, 2013. № 11, С. 98 – 100.

Влияние парафинов на свойства водонефтяных эмульсий на основе нефти Северного моря

Influence of waxes on properties of emulsions based on the North Sea crude oil

Колотова Д.С.¹, Деркач С.Р.¹, Sjöblom J.²

¹*Мурманский государственный технический университет,
183010, Мурманск, Спортивная 13*

²*Norwegian University of Science and Technology, Ugelstad laboratory, Trondheim, Norway
kolotovads@gmail.com*

Обратные эмульсии вода-в-сырой нефти формируются в процессе добычи и транспортировки нефти. Свойства таких эмульсий значительно отличаются от свойств сырой нефти. Устойчивость и реологические свойства водонефтяных эмульсий во многом зависят от присутствия эмульгаторов, к числу которых относятся смолы, асфальтены и парафины. Присутствие смолисто-асфальтеновых компонентов приводит к значительному увеличению вязкости водонефтяных эмульсий за счет образования ассоциатов, что существенно затрудняет процесс транспортировки нефти [1, 2]. Наконец, реологическое поведение обратных водонефтяных эмульсий зависит от температуры и содержания воды. Кристаллизация парафинов при низких температурах значительно изменяет текучесть системы.

Получены эмульсии вода-в-масле с концентрацией от 5 до 40 масс. %. В качестве масляной фазы использовали сырую нефть Северного моря и модельное масло. Концентрацию моно- и полидисперсных парафинов варьировали от 0 до 10 масс. %. Температура начала кристаллизации парафинов определена методом ДСК. Методом оптической микроскопии и ЯМР исследована дисперсность и устойчивость полученных эмульсий. Реологическое поведение модельных и водонефтяных эмульсий изучено методом сдвиговой реологии с использованием измерительной ячейки конус-плоскость (Physica MCR301) в диапазоне температур от 0 до 30°C. Получены температурные и концентрационные зависимости эффективной и относительной вязкости эмульсий. Изучено вязкоупругое поведение эмульсий в режиме периодических гармонических осцилляций в области линейной вязкоупругости. Таким образом, определено влияние парафинов на реологию обратных водонефтяных эмульсий. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования поведения сырой нефти при транспортировке, а также для создания новых ресурсосберегающих и экологически чистых технологий.

Работа поддержана фондом РФФИ (проект №16-58-20008).

- [1] Derkach S. R., Kolotova D. S., Simonsen G., Simon S. C., Sjöblom J., Andrianov A. V., Malkin A.Ya. *Energy & Fuels* (2018) 32(2):2197-2202.
- [2] Kolotova D., Brichka K., Simonsen G., Simon S.C., Derkach S., Paso K.G., Sjöblom J. *Energy & Fuels* (2017) 31:7673-7681.

Влияние массовых соотношений компонент на реологическое поведение шихтовой смеси Ti-B

Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук

konstanta@ism.ac.ru

Композиционные материалы с титановой матрицей обладают высокой прочностью при комнатной и умеренно повышенной температурах. Одним из перспективных способов получения металлокерамического композита на основе системы Ti-B является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС характеризуется большой энергетической эффективностью, высокой чистотой продуктов синтеза и высокой скоростью производства. Однако высокая пористость композитов после СВС (до 50%) требует дополнительного высокотемпературного прессования, при котором композит может разрушаться.

В ИСМАНе, в лаборатории пластического деформирования, разработан технологический процесс СВС-экструзии, сочетающий горение в режиме СВС со сдвиговым деформированием. Этот метод обеспечивает синтез материала и получение изделия в одной установке и соединяет в себе достоинства как экструзии (возможность получения изделий нужного профиля с минимальной последующей обработкой), так и других СВС-технологий (экономичность, простота оборудования, малое время процесса, отсутствие необходимости высоких усилий при деформировании, отсутствие энергозатрат на внешний нагрев заготовки). Как и в классической порошковой металлургии, так и в технологии СВС, применяется предварительное холодное прессование шихтовых порошковых смесей. Плотность шихтовой пеллеты оказывает сильное влияние на скорость и температуру горения. А их повышение позволяет расширить интервал пластичности, столь необходимый для получения качественного бездефектного изделия. При низких значениях плотностей реакционная поверхность контакта между частицами порошка мала, а, следовательно, малы скорость и температура горения. При больших значениях плотностей увеличение кондуктивного теплоотвода из зоны реакции также приводит к снижению характеристик процесса горения. Таким образом, из условия полноты реакции при горении и синтеза материала предварительное прессование заготовок должно обеспечивать оптимальное значение плотности шихтовой заготовки.

Основной задачей, ставившейся при проведении данных исследований, являлось определение величины необходимого давления при предварительном холодном прессовании для обеспечения выбранного значения плотности заготовок, которое обеспечивает условия полноты реакции при горении и синтеза материала в процессах самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза, и, в частности, при СВС-экструзии. Шихтовые смеси рассчитывались на получение двухфазного продукта $TiB-xTi$, где x – доля свободного Ti , варьируемая от 20% до 40% с шагом в 5%. Эксперимент по деформированию порошковых смесей проводился на испытательной машине «ИНСТРОН». Опыты проводились при постоянной скорости нагружения. Обеспечиваемая гарантированная точность составляет 1%. Эксперименты проводились при температуре 295 К в прессформе.

Особенности вязкоупругого поведения дисперсноармированных магнитореологических жидкостей

Features of Viscoelastic Behavior of Disperse-Reinforced Magnetorheological Fluids

Коробко Е.В., Новикова З.А., Журавский Н.А.

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

evkorobko@gmail.com; srgor@hmti.ac.by; mikalai.zhur@tut.by

Для решения задач полуактивного и активного гашения колебаний различных конструкций перспективно использовать магниточувствительные материалы, управляемо изменяющие свои упруговязкопластичные характеристики во внешних магнитных полях при изменении динамического состояния системы. В настоящей работе приведены сведения об особенностях изменения реологических характеристик разработанных составов магниточувствительных композиционных дисперсноармированных материалов (МКМ) в магнитном поле при разных режимах деформирования. Они представляют собой высоконаполненные пасты, содержащие в качестве дисперсной фазы два типа частиц. Одни чувствительны к воздействию магнитного поля, вторые – немагнитные частицы, образующие тиксотропную структурную матрицу, препятствующую растеканию и расслоению среды.

Компонентом композиционной дисперсной фазы МКМ, обладающим высокой магнитореологической чувствительностью, являлись частицы магнитомягкого карбонильного железа (средний диаметр 3 мкм) с массовой концентрацией 77 %. Для создания тиксотропной матрицы использованы мелкодисперсные частицы бентонитовой глины (10 мас. %, образец 1) или диоксида хрома (8 мас. %, образец 2). В качестве дисперсионной среды применялось синтетическое масло Mobil.

На реометре Physica MCR 301 фирмы Anton Paar с использованием измерительной ячейки типа пластина – пластина исследованы реологические параметры приготовленных образцов МКМ. Измерения проводились при деформировании как в режимах линейного роста сдвигающей нагрузки (режим 1, определены кривые деформации $\tau(\epsilon)$ и величины статического предела текучести), так и синусоидальных тангенциальных колебаний верхней пластины с постоянной частотой $f=10$ Гц и различной амплитудой деформации ϵ_a в диапазоне величин 0,0001–1 (режим 2, определены компоненты комплексного модуля сдвига: модуль накопления (модуль упругости) G' и модуль потерь G'').

Результаты показали, что в режиме 1 до начала разрушения структуры для состава МКМ-1 на основе бентонитовой глины проявляется значительная область, в которой напряжение сдвига τ и деформация ϵ пропорциональны (рис. 1а). Для состава МКМ-2 с диоксидом хрома проявляется отклонение от линейности даже при малых деформациях, 0,5–1% (рис. 1б). Рост индукции магнитного поля B смещает начало нелинейной зависимости в область больших деформаций (1,5–2%). Разрушение структуры образца МКМ-1 в магнитном

поле с индукцией $B > 200$ мТл происходит резко (рис. 1а). Образец МКМ-2 разрушается плавно при увеличении деформации (рис. 1б).

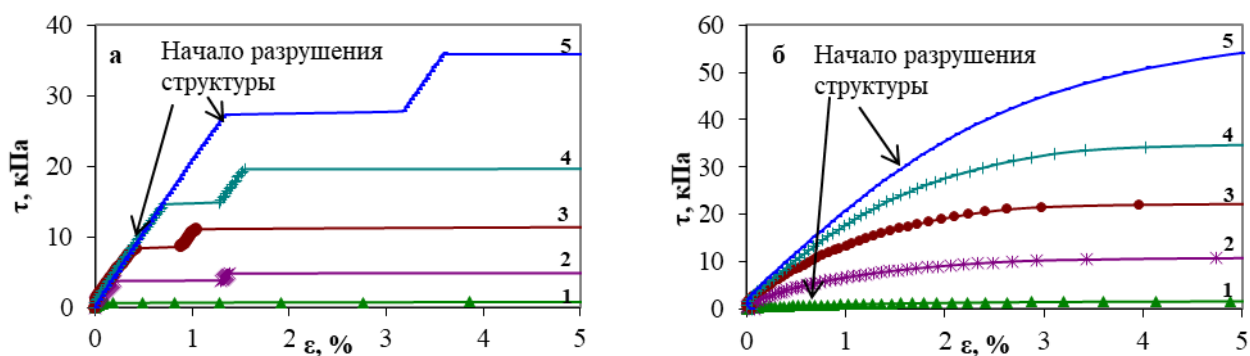


Рис. 1. Зависимости напряжения сдвига τ от деформации ϵ МКМ при различной индукции магнитного поля в режиме 1 (а – МКМ-1, б – МКМ-2): 1 – $B=100$ мТл, 2 – 300, 3 – 500, 4 – 700, 5 – 1000.

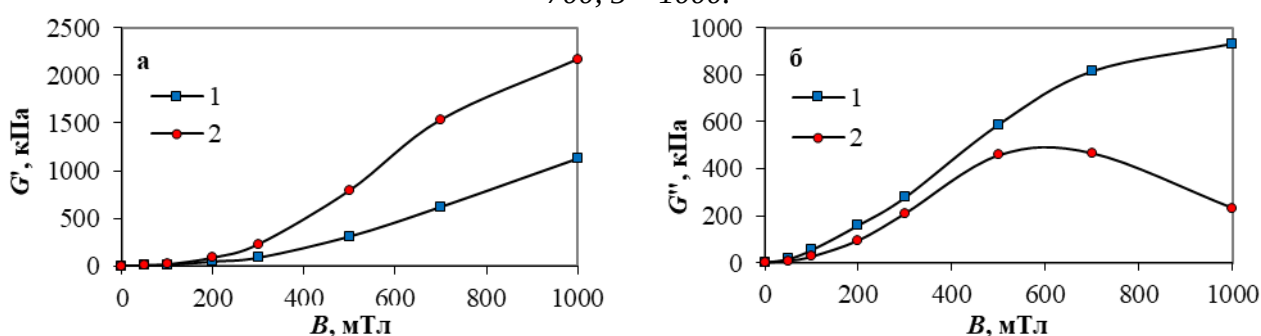


Рис. 2. Зависимости модуля накопления G' (а) и потерь G'' (б) МКМ от индукции магнитного поля при амплитуде деформации $\epsilon_a=2,3\%$ в режиме 2: 1 – МКМ-1, 2 – МКМ-2.

В режиме 2 модуль накопления возрастает с ростом внешнего поля при $B > 150$ мТл (рис. 2а). Данные приведены для амплитуды деформации $\epsilon_a=2,3\%$, при которой происходит интенсивное разрушение структуры, что показали зависимости $G'(\epsilon_a)$ и $G''(\epsilon_a)$. Больших значений G' достигает для материала, содержащего диоксид хрома (МКМ-2). Модуль потерь этого материала имеет максимум при значении B около 500–700 мТл, затем уменьшается. Образец МКМ-1 увеличивает значения G'' во всем диапазоне B и характеризуется преобладанием вязкопластичных свойств.

Таким образом, применение различных армирующих добавок позволяет изменять диапазон регулирования упругих и вязкопластичных свойств магниточувствительных материалов в магнитном поле для выбора оптимальных режимов управления демпфированием конкретного объекта.

Влияние внесения растительных порошков на реологические характеристики теста для кондитерских изделий

Корячкин В.П.

Кафедра машиностроения ВГБОУ ВО «ОГУ имени И.С. Тургенева» г. Орел, РФ,

mapp-unpk@mail.ru

Ключевые слова: тесто кондитерское, реологическое уравнение состояния, предел текучести.

Методами ротационной и капиллярной вискозиметрии исследовали деформационное поведение бисквитного и крекерного теста в области стационарного сдвигового течения при внесении в их традиционные рецептуры соответствующих количеств композиций растительных порошков.

Для описания сдвигового течения широкого ассортимента объектов исследования были выбраны трехпараметрические реологические уравнения состояния вида:

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

где θ – касательное напряжение сдвига, Па;

θ_0 – предел текучести, Па;

k – коэффициент консистенции, Па·сⁿ

D – скорость сдвига, с⁻¹;

n – индекс течения.

Данные уравнения с высокой точностью описывают кривые течения теста, изображаемых в логарифмических координатах, для кондитерских изделий, которые имеют точку перегиба в исследованных диапазонах скоростей сдвига, превышающих 1,5 – 2 порядка.

На рисунке 1 представлены характерные кривые течения теста для мучных кондитерских изделий теста для печенья.

По экспериментальным данным капиллярной реометрии были построены кривые течения – зависимости скорости сдвига от касательного напряжения $\lg \theta = \lg \theta(\lg D)$ в логарифмических координатах (Рисунок1).

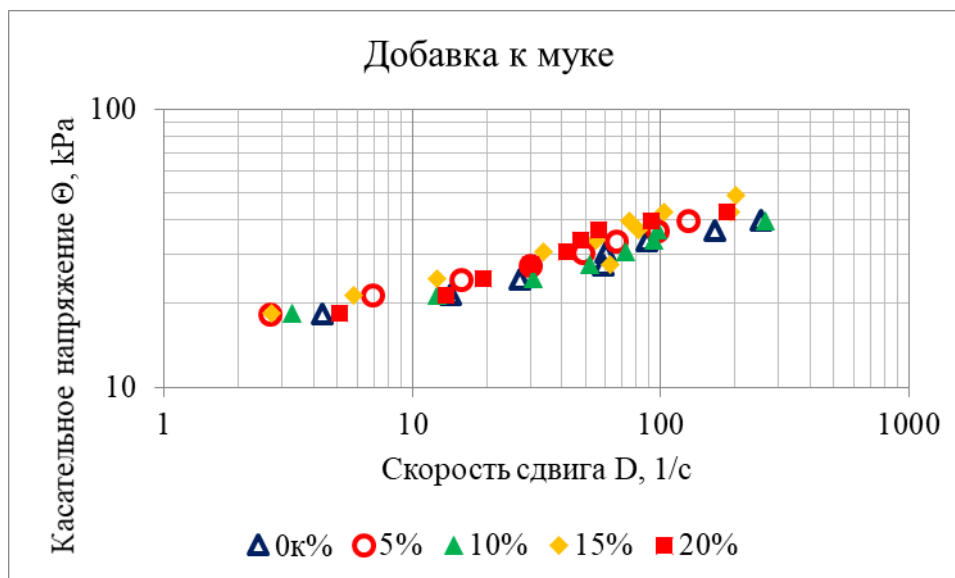


Рис. 1. Экспериментальные кривые течения теста для печенья в логарифмических координатах $\lg \theta = \lg \theta(\lg D)$ с внесением порошка чуфы: 0% (контроль), 5%, 10%, 15% и 20%.

Анализ экспериментальных данных объектов исследования показал, что внесение растительных порошков оказывает значительное влияние на реологические характеристики теста для кондитерских изделий, на изменения кривизны кривых течения и координаты точек перегиба.

Выбранные трехпараметрические реологические уравнения состояния позволяют прогнозировать реологические характеристики кондитерского теста в зависимости от содержания в своем составе композиций растительных порошков.

Многочисленными экспериментами было установлено, что значения координат точек перегиба кривых течения теста, изображаемых в логарифмических координатах, позволяют получать инвариантные кривые течения относительно содержания композиций растительных порошков, типов вискозиметров, а также технологических параметров, таких как температура и давление.

Литература

Корячкин В.П. Реологические свойства жировой начинки с облепиховым шротом для кондитерских изделий [Текст] /В.П. Корячкин// Современные наукоемкие технологии. – 2004. №2. – С. 11 – 17.

Разработка и реологические свойства металлополимерных литевых композиций

Котомин С.В.^{1,2}, Митюков А.В.¹, Шабеко А.А.¹, Коротченко А.Ю.²

¹Институт Нефтехимического синтеза РАН, Москва, Ленинский пр. 29

²Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Москва, Россия

svk@ips.ac.ru

Бурное развитие ПИМ технологий (литья под давлением порошков) за последнее время обусловлено возможностью получения прочных и высокоточных изделий сложной формы из металлов (МИМ технология) и керамики (СИМ технология) методом литья под давлением высоконаполненных полимерных композиций, называемых фидстоками. Технология МИМ состоит из последовательного сочетания методов переработки высоконаполненных полимерных материалов литьем под давлением (получение «зеленой детали»), дебиндинга (удаление полимерного связующего – получение «коричневой детали») и порошковой металлургии (формирование монолитного металлического изделия спеканием). Свойства конечного продукта существенно зависят от каждой технологической стадии. Условия переработки металлополимерной композиции литьем под давлением определяются, прежде всего, реологическими свойствами материала в вязкотекучем состоянии, связанными с течением расплава наполненного полимерного связующего. Расплавы полимеров и особенно полимерных композиций проявляют неньютоновские свойства, такие как предел текучести, вязкоупругость, зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига и др. При конструировании пресс-форм для литья под давлением, необходимо также учитывать изменение плотности расплава при воздействии давления и температуры (PVT характеристики) перерабатываемого материала.

Нами исследованы свойства ряда фидстоков, выпускаемых фирмой BASF (Германия) одного из мировых лидеров в этой области, а также композиции собственной разработки.

В качестве исходного материала были выбраны фидстоки фирмы BASF (Германия) марок Catamold 420W, 316L и 42CrMo4 (последняя марка по стандарту AISI/SAE соответствует марке 4140), Российским аналогом данной марки стали является конструкционная легированная сталь 40ХМА. Выбор этой марки стали для настоящей работы обусловлен областью ее применения – производство малогабаритных, но высоконагруженных деталей сложной формы общего назначения в машиностроении.

Исследованы реологические характеристики фидстоков Catamold фирмы BASF в сравнении с разработанным отечественным фидстоком из стали 40 ХМА. По реологическим характеристикам в расплаве разработанный фидсток пригоден к переработке методом литья под давлением и представляет интерес для технологии МИМ. Вязкость фидстоков в расплаве снижается почти на порядок при высоких скоростях сдвига по сравнению с условиями

определения индекса расплава, что необходимо учитывать при расчете параметров переработки. По характеру изменения вязкости можно судить о структурных изменениях в расплаве наполненного полимера, а по дилатометрическому поведению можно делать выводы о составе фидстока и особенностям его поведения при высоких давлениях для разработки пресс-форм для литьевых машин.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант № 17-79-30108).*

Микрореологический подход исследования растворов полимеров

The microrheological approach to the investigation of polymer solutions

Кузин М.С., Скворцов И.Ю., Говоров В.А., Куличихин В.Г., Шамбилова Г.К.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

gevahka60@mail.ru

Растворы полимеров представляют собой сложные системы с различными уровнями надмолекулярной организации. Классическая, объемная реология позволяет исследовать поведение системы на макроуровне, оценивая интегральные свойства системы. Область исследования поведения систем на различных уровнях микроструктурной организации получила название микрореологии. Например, тонкий слой (примерно 0,1мм) полимерного раствора в зазоре рабочего узла реометра (обычно порядка 0,05-1мм) принадлежит мезоуровню, а поведение индивидуальных глобул полимера или сетки зацеплений в высококонцентрированном полимерном растворе наблюдается только на микроуровне, т.е. соответствует масштабам от 0,01 до 1 мкм.

Основной проблемой микрореологии является приложение сил порядка $10^{-9} - 10^{-12}$ Н, и измерение отклика от образца в соответствующем размерном факторе. Для этого были разработаны несколько подходов исследования микрореологических свойств: магнитные, оптические ловушки, методы атомно силовой микроскопии, метод динамического светорассеяния (ДСР) и др. Объединяет их то, что нацелены они на определение реологических свойств структурной единицы раствора, например, с помощью микрореологии с использованием магнитных ловушек исследовали цепочку ДНК. В представленной работе представлены результаты исследований микрореологических свойств полимерных растворов методом динамического светорассеяния. Данный метод основан на измерении относительной кинетики отраженного света от частиц, т.е. на производится измерение изменения интенсивности для частиц с последующим построением автокорреляционной функции, которая показывает связь сигнала интенсивности с копией изначального сигнала, смещенного на величину задержки. Метод микрореологии основанный на ДСР состоит в анализе отклонения флуктуационного поведения движущихся в броуновском движении частиц-трейсеров, ранее определенного в стандартной ньютоновской жидкости и исследуемой сложной системе. Подбирая трейсеры различных размеров становится возможным исследовать реологические характеристики системы на разных масштабных уровнях.

В работе производили исследование водных растворов полиэтиленоксида производства Sigma Aldrich с M_w 300 кг/моль, в диапазоне концентраций от 0.2% до 5% и растворов ПАН с M_w 85 кг/моль (AN316020 Good Fellow) в диметилсульфоксиде (Экос-1) с концентрациями 0.1-10%. В качестве образца сравнения было исследовано поведение

водных растворов глицерина (производство Экос-1) с подобной растворам ПЭО вязкостью. В качестве частиц трейсеров были выбраны три типа частиц размерами от 60 до 400 нм обладающих различным сродством к исследуемым системам. Была подробно исследовали стабильность трейсера, определена оптимальная концентрация частиц для качественного измерения.

Реологическое поведение методом микрореологии исследовали на приборе Malvern Zetasizer, методом объёмной реологии в режиме стационарного течения и осцилляций – на реометре Rheostress RS600, (узел конус-плоскость 60 мм с углом 1 градус).

Показано, что в области низких концентраций (до 1%) ПАН не проявляет упругих свойств во всем диапазоне частот (до 10^6 рад/с!). С дальнейшим ростом концентрации, его поведение меняется – становятся заметными переходы из вязко-текучей в высокоэластичную области спектра релаксации, при это ширина высокоэластичной области возрастает с ростом концентрации, в то время, как максимальные значения модуля упругости остаются постоянными.

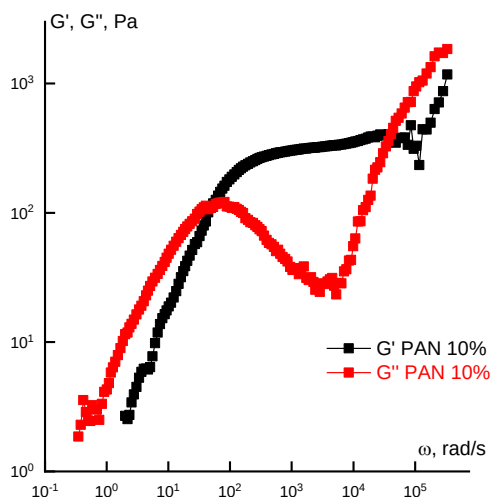


Рис. 1. Вязко-упругие свойства раствора ПАН в ДМСО.

Данные ротационной реометрии не позволяют исследовать такую широкую область частот, тем не менее в области вязко-текучего состояния была отмечена хорошая корреляция данных и сопоставимое качественное поведение растворов ПЭО и ПАН для методов ротационной и микрореологии.

Применение данного метода позволяет существенно расширить экспериментальное окно, позволив получить зависимости модулей упругости и потерь в диапазоне 6 десятичных порядков, недоступном для ротационных реометров, в т.ч. с учетом измерений методом температурно-временной суперпозиции ввиду кристаллизации/фазового разделения в исследуемых растворах, протекающих при снижении температуры эксперимента, а также исследовать свойства сложных систем на различных уровнях масштаба микроструктуры.

Реология препаратов гиалуроновой кислоты

Rheology of Hyaluronic acid compositions

Кузнецов А.С., Микаилова А.М., Микаилова С.М.

ООО «Ингал»,

127051, Москва, Цветной б-р, 28, стр. 1, пом. 3.

no.userpic@gmail.com

Гиалуроновые кислоты (ГК) – группа биологических высокомолекулярных линейных полимеров (гликозаминогликанов), образованных чередованием остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина. ГК входят в состав тканей организма, со значительным содержанием в коже, где они принимают участие в процессах переноса и регенерации, и синовиальной жидкости, в которой за счет вязкоупругих свойств являются основным компонентом, обеспечивая скольжение при трении и амортизацию при осевых нагрузках. Молекулярная масса ГК в организме колеблется в пределах 0,086 – 10 МДа.

В настоящее время большое распространение получило протезирование компонентов тканей организма с применением ГК, получаемых из сырья животного происхождения или методами биотехнологического синтеза. Для введения в ткани используют полимерные композиции ГК двух типов – с линейной структурой молекулы и их производные с перекрестно-сшитыми молекулами. Перекрестное сшивание цепей полимера используется для продления нахождения ГК в тканях и изменения исходных вязкоупругих свойств линейных молекул. В качестве молекул-мостиков для получения объемно сшитых ГК применяют соединения с двумя и более функциональными группами, способными к образованию химических связей с карбоксильными и гидроксильными группами основной цепи полимера - карбодиимиды, винилсульфоны, гидразиды, эпокси-соединения. Исходные концентрации сшивающего агента и общее время реакции определяет степень изменения вязкоупругих свойств готового изделия.

Не смотря на то, что вязкоупругие свойства протеза, получаемого на основе синтетической (биотехнологической или модифицированной) ГК являются фактором, определяющим безопасность при применении (введении) и соответствие свойствам тканей организма пациента, в нормативно-правовой базе РФ и регуляторной документации основных стран-экспортеров продукции медицинского и косметического назначения отсутствуют требования к реологическим характеристикам готовых изделий на основе ГК.

Фактическими нормативно ограничивающими использование протезов на основе синтетической ГК с высокой степенью сшивки полимерных цепей требованиями являются параметры максимального усилия сдвига поршня шприца при введении протеза и максимальный выходной диаметр иглы для подкожного или внутрисуставного введения.

Для определения действительных характеристик изделий на основе природных и синтетических ГК были исследованы коммерчески доступные изделия для медицинского применения:

Остенил Мини (TRB Chemica, Германия) 10 мг/мл, Гиалурон Гексал (Lifescore Biomedical, США) 10 мг/мл, Дьюролан (Bioventus, США) 20 мг/мл, Синокрот Мини (Croma-Pharma, Австрия/Сотэкс, Россия), 10 мг/мл, Ферматрон (Hyaltech Ltd., Великобритания), 10 мг/мл, Рипарт 10 мг/мл и Рипарт Лонг 20 мг/мл (Ингал, Россия); и косметического применения: Juvederm Ultra 3 (Allergan, США) 24 мг/мл, Teosyal Redensity Puresense I, II (Teoxane, Швейцария) 15 мг/мл, Restylane (Q-Med/Galderma, Швеция) 20 мг/мл, Yvoire Classic S (LG Life Science, Корея) 20 мг/мл, Yvoire Volume S (LG Life Science, Корея) 22 мг/мл, QTfill Plus (S.Thepharm, Корея) (концентрация не указана производителем).

Контрольными характеристиками изделий в исследовании определены: параметры динамической вязкости протеза, вязкоупругие характеристики и распределение по массе полимерных цепей ГК. Регистрацию динамической вязкости изделий производили на ротационном вискозиметре Haake Mars 40. Контроль вязкоупругих свойств изделий проводили в режиме управляемого усилия сдвига методом частотного сканирования с определением точки перехода $G'G''$. Контроль распределения по массе изделий проводили методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent Infinity 1260 MDS.

Для всех изделий при возрастании скорости сдвига наблюдается падение динамической вязкости, начиная со скоростей сдвига $0,1 \text{ c}^{-1}$, характерное для неньютоновских жидкостей; для косметических изделий в ряде случаев наблюдается аномальное увеличение динамической вязкости при скоростях сдвига $0,01-0,1 \text{ c}^{-1}$, сопровождающееся дальнейшим снижением.

Для протезов синовиальной жидкости определен характерный диапазон точки перехода $G'G''$ $0,5 - 2,5 \text{ Гц}$ ($10 - 100 \text{ Па}$). В то же время, для косметических изделий характерным является значительное превышение модуля упругости ($80 - 600 \text{ Па}$) над модулем вязкости ($30 - 200 \text{ Па}$) на всем диапазоне измерений.

По результатам контроля массового распределения полимера ГК, протезы синовиальной жидкости представлены в виде полимера единого узкого распределения молекулярной массы, в то время как для косметических изделий наличие второго пика молекулярной массы сопровождалось также регистрацией присутствия пика лидокаина.

Наличие аномальной области увеличения динамической вязкости при малых скоростях сдвига $0,01-0,1 \text{ c}^{-1}$ соответствовало наличию второго пика в контроле массового распределения для образцов косметических изделий, что возможно указывает на наличие структурного взаимодействия между низко- и высокомолекулярными фракциями или неорганическими компонентами в составе изделия.

Наноалмазы детонационного синтеза – наполнители для электрореологических жидкостей

Detonation nanodiamonds are fillers for electrorheological fluids

Кузнецов Н.М.^{1,}, Белоусов С.И.¹, Юдина Е.Б.², Эйдельман Е.Д.^{2,3}, Вуль А.Я.², Чвалун С.Н.^{1,4}*

¹*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» 123182, Москва, пл.*

Академика Курчатова, 1

²*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, ул.*

Политехническая, 26

³*Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-*

Петербург, ул. Профессора Попова, д. 14, лит. А

⁴*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393,*

Москва, ул. Профсоюзная, 70

*kyz993@yandex.ru

В последние годы все большее внимание материаловедов привлекают так называемые «умные» материалы, изменяющие свои свойства при каком-либо внешнем воздействии. Ярким примером таких материалов являются электрореологические жидкости (ЭРЖ), представляющие собой дисперсные системы способные изменять свои реологические свойства под действием электрического поля, что проявляется в появлении или возрастании значений пределов текучести на кривых течения и росте значений модулей накопления и потерь. ЭРЖ обычно состоят из диэлектрической жидкой среды, часто силиконового масла, и легко поляризуемых наночастиц наполнителя. Механизм работы таких материалов заключается в образовании колончатых структур между электродами под действием электрического поля. Для получения существенного электрореологического эффекта наночастицы должны обладать высокой диэлектрической проницаемостью, а дисперсная система седиментационной устойчивостью.

В работе представлены результаты исследования электрореологических жидкостей, в которой в качестве жидкой среды использовалось силиконовое масло, а наполнителем служили наночастицы алмаза детонационного синтеза (ДНА) со средним размером 4-5 нм. Известно, что частицы ДНА, полученные из порошка промышленного синтеза, после соответствующей обработки образуют устойчивые гидрозоли и гидрогели с отрицательным или положительным дзета потенциалом частиц [1-3].

В работе приведены результаты изучения электрореологических характеристик суспензий на основе полидиметилсилоксана частиц ДНА с различным составом поверхностных групп и впервые продемонстрировано, что использование подобных частиц ДНА позволяет получить существенный электрореологический отклик при невысоких степенях наполнения суспензий (менее 4 масс.%).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-00078 А) и РНФ (проект 14-13-00795).

- [1] Dideikin A.T. et al. Carbon, 122, 737 (2017).
- [2] Vul A.Ya. et al. Carbon, 114, 242 (2017).
- [3] Kuznetsov N.M. et al. DRM, 83, 141 (2018).

Методы оптимизации условий разделения в жидкостной хроматографии

Курганов А.А., Канатьева А.Ю., Ширяева В.Е., Попова Т.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. 119991 Москва, Ленинский проспект, 29

kyrganov@ips.ac.ru

Наиболее распространенным методом оптимизации условий разделения является измерение зависимости Ван- Деемтера, которая показывает изменение высоты теоретической тарелки (Н) с изменением скорости потока (u).

Однако этот способ не учитывает влияние многих моментов важных для проведения анализа, таких как, например, время, необходимое для проведения анализа (t_0). Поэтому для нахождения оптимальных условий анализа, наряду с зависимостью Ван Деемтера, предложено использовать зависимость числа тарелок (N) от времени анализа, которую Десмет назвал кинетической зависимостью [1]. В публикациях Гиддингса [2] и Карра и др. [3] приведены преобразования простейшей формулы Ван Деемтера в следующей форме:

$$N = \frac{d \sqrt{\frac{\Delta p}{\phi \eta}}}{\frac{ad}{\sqrt{t_0}} + \frac{bD_m}{d \sqrt{\frac{\Delta p}{\phi \eta}}} + \frac{(cd^3) \sqrt{\frac{\Delta p}{\phi \eta}}}{D_m t_0}} \quad (1)$$

где а, b и с – коэффициенты из уравнения Ван Деемтера, Δp перепад давления, d – характеристический размер (диаметр колонки), t_m – время анализа, D_m -коэффициент диффузии сорбата в подвижной фазе, η - вязкость подвижной фазы, ϕ - сопротивление колонки.

Уравнение (1) показывает, что число теоретических тарелок (N) в хроматографической системе является функцией большого числа параметров, и для построения кинетической кривой те или иные параметры рассматриваются как константы, тогда как другие рассматриваются как переменные. Фиксируя один или другой параметр в уравнении (1), могут быть получены различные формы кинетической зависимости. Кинетическая зависимость по определению показывает, за какое время система может генерировать заданное число теоретических тарелок, т.е. графически представляет функцию $N=f(t)$. Аналитическое выражение этой зависимости представлено уравнением (1), из которого ясно, что эффективность системы определяется большим числом параметров, нежели только временем анализа.

Первый метод, так называемая зависимость Ван Деемтера: когда варьируется скорость потока подвижной фазы u (соответственно давление) и остаются постоянными: длина колонки L, зернение сорбента (или толщина пленки) d. Несложные математические

преобразования уравнения (1) приводят к аналитическому выражению (2) для кинетической кривой.

Второй метод, так называемая зависимость Поппе [4], в котором варьируется длина колонки L , при этом фиксируются давление и размер зерна сорбента d . Как показали Карр и др. [3] уравнение (1), если Δp и d считать константами, фактически является уравнением кинетической кривой при постоянном давлении (3).

$$N = \frac{L^2 D_m t_o}{a L D_m d t_o + b D_m^2 t_o^2 + c L^2 d^2} \quad (2) \quad N = \frac{d}{\frac{ad(\phi\eta)^{0.5}}{(\Delta p t_o)^{0.5}} + \frac{b D_m \phi \eta}{\Delta p d} + \frac{c d^3}{D_m t_o}} \quad (3)$$

В третьем методе при оптимизации условий разделения по давлению фиксируется размер частиц сорбента d и уравнение (1) после математических операций принимает выражение (4) для кинетической кривой.

$$N = \frac{4b D_m}{3a^2 + 4bc} \times \frac{t_o}{d^2} \quad (4) \quad N = \frac{\sqrt{\Delta p t_o}}{\sqrt{\phi\eta}(a + \sqrt{bc})} = \frac{\sqrt{\Delta p t_o}}{h_{min} \sqrt{\phi\eta}} \quad (5)$$

В четвертом методе оптимизацию условий разделения производят по характеристическому размеру d и при этом фиксируют давление, получая уравнение кинетической кривой (5) также в результате математических операций.

В пятом методе рассматривается случай оптимизации условий разделения сразу и по давлению и по размеру частиц сорбента d . Математически не удалось установить взаимосвязь давления Δp и размера зерна сорбента d со временем анализа t_m необходимо было более детально исследовать зависимость (5). Графические построения профиля поверхности, задаваемой уравнением (5), и решение соответствующих уравнений приводит к выражению (6) для кинетической зависимости.

$$N = \frac{t_o}{h_{min}} \sqrt{\frac{k}{\phi\eta}} \quad (6)$$

В соответствии с полученными уравнениями (2, 3, 4, 5 и 6) на рис. 1 приведены кинетические кривые для различных условий оптимизации. Необходимые для построения графических зависимостей параметры хроматографической системы были взяты из публикации [3].

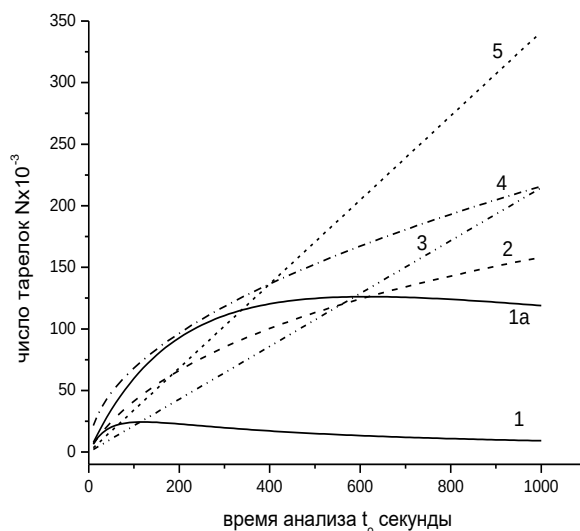


Рис.1. Кинетические зависимости при разных условиях оптимизации разделения: 1- зависимость Ван-Деемтера, варьируется скорость потока элюента (1-длина колонки – 0,25 м, 1а-длина колонки 1,29 м); 2-зависимость Поппе, варьируется длина колонки; 3- фиксированный характеристический размер; 4-фиксированное давление; 5-оптимизация одновременно по давлению и характеристическому размеру.

Как видно из рисунка наименьшая эффективность наблюдается при оптимизации по методу Ван- Деемтера (кривая 1), если взять максимально допустимую длину, рассчитанную для предельного давления, то можно достичь более высокой эффективности (рис.1, кривая 2). Более эффективно оптимизация может быть проведена либо методами оптимизирующими давление (методы 3 и 5), либо методом оптимизирующим размер частиц сорбента (метод 4). Метод 4 оказывается особенно эффективным при оптимизации скоростных разделений.

Работа выполнена по государственному заданию ИХХС РАН.

1. G..G.Desmet, D. Clicq, P. Gzil. // Anal. Chem. 2005. V. 77. P. 4058.
2. J. C. Giddings. //Anal. Chem. 1965. V. 37. P. 60.
3. P. W. Carr, X. Wang. //Anal. Chem. 2009. V. 81. P. 5342.
4. H. Poppe//J. Chromatogr. A. 1997. V.778. P.3.

Термодинамические характеристики сорбции сорбатов на ПЭГ-подобных стационарных фазах в газовой хроматографии

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного

Знамени институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. 119991 Москва,

Ленинский проспект, 29

kurganov@ips.ac.ru

Проведено измерение термодинамических параметров сорбции углеводородов на новых ПЭГ-подобных стационарных фазах (таблица 1) с целью выяснения возможных различий в механизме сорбции и удерживания сорбатов с использованием линейной корреляции между логарифмом фактора удерживания сорбата $\ln k$ и обратной температурой $1/T$ [1]

$$\ln k = -\Delta H/RT + \Delta S/R + \ln \phi \quad (1),$$

– где k – фактор удерживания, ΔH и ΔS энтальпия и энтропия сорбции, $\phi = V_s/V_m$ – фазовое отношение (V_s – объем неподвижной фазы в колонке, V_m – объем подвижной фазы).

При рассмотрении термодинамических характеристик сорбции на исследованных стационарных фазах в гомологическом ряду углеводородов $C_5 - C_{10}$ наблюдается "традиционное" возрастание энтальпии и потеря энтропии при увеличении молекулярной массы сорбата. Ароматические углеводороды бензольного ряда показывают большую величину энтальпии сорбции и большую потерю энтропии, чем нормальные алканы с тем же числом углеродных атомов. По-видимому, это следствие специфического взаимодействия ароматических колец с кислородными атомами полимерной стационарной фазы.

Таблица 1. Мономеры и стационарные фазы на их основе

Мономер	1 ПЭГДА	2 ПЭГДА	3 ПЭГДА	4 ПЭГДА	5 ПЭГ20М	6 ПЭГДА
Молекулярная масса мономера, Да	575	700	10000	20000	20000	15175 ¹⁾
п-число ПЭГфрагментов на одну акрилатную группу	8,4	13,3	230	452		396

¹⁾ Смесь мономеров ПЭГДА с молекулярными массами 20000 Да (75%) и 700 Да (25%)

Сравнение величин энтальпии сорбции углеводородов на стационарных фазах с различным соотношением акрилатных и этиленгликольных фрагментов в структуре полимерной фазы от 1/8,5 до 1/462 показывает, что оно практически не оказывает влияния на величину энтальпии н-алканов, более заметная вариация наблюдается для энтропии сорбции углеводородов на этих стационарных фазах. Еще меньшее влияние акрилатные фрагменты оказывают на величину энтропии и энтальпии сорбции ароматических углеводородов.

Исследование термодинамики сорбции алканов и ароматических углеводородов на стационарных фазах, полученных на основе (олигоэтиленгликоль) диакрилатов, было проведено с целью выяснения причин, вызывающих различие в разделяющих свойствах, которое было отмечено нами ранее [2, 3]. Однако найденные величины энтальпии и энтропии сорбции углеводородов на всех фазах оказались достаточно близкими и не могут являться причиной заметного различия в их разделяющей способности. По-видимому, основная причина наблюдаемых различий связана с кинетическими свойствами фаз, на что указывают различия в эффективности колонок с этими фазами и в коэффициентах диффузии сорбатов на этих фазах [2].

1. Ettre L.S., Hinshaw J.V. Basic Relationships of Gas Chromatography. Advanstar. Cleveland. 1993
2. Ширяева В.Е., Попова Т.П., Королев А.А., Канатьева А.Ю., Курганов А.А. //Ж. Физ. Хим., т. 91, № 8, с. 1403
3. Kurganov A., Kanateva A., Shiryaeva V., Popova T., Korolev A. //J. Sep. Sci. 2017, V. 40. P. 3645

Функциональные слоистые нанонаполнители для композиционных полимерных материалов и покрытий различного назначения

Куренков В.В.¹, Меняшев М.Р.¹, Харькова Е.М.¹, Герасин В.А.^{1,2}

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

gerasin@tips.ipc.ru

Перспективным подходом для модификации различных полимерных материалов является введение слоистого глинистого минерала монтмориллонита (ММТ), а также органоглин различного состава. Природный ММТ набухает в воде и образует в водной среде стабильные коллоидные дисперсии, хорошо совместим с полярными полимерами (некоторые эпоксидные смолы, поливинилацетат и др.). Органоглины, получаемые путем поверхностной модификации ММТ четвертичными аммониевыми солями, в зависимости от состава модификатора набухают в различных углеводородных и смесевых растворителях, совместимы с неполярными и слабополярными полимерами (полиэтилен и др.). Кроме того, благодаря большой удельной поверхности и возможности поверхностной модификации методом ионного обмена ММТ является эффективным универсальным носителем для катионных функциональных добавок различного назначения.

В ИНХС РАН уже более 10 лет проводятся работы по созданию полимер-алюмосиликатных нанокомпозитов различного назначения: конструкционные материалы с улучшенными механическими свойствами, биоцидные и биоразлагаемые композиты, совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева проводятся исследования лакокрасочных и полимерных покрытий, модифицированных введением ММТ и органоглин. Рассмотрим некоторые основные результаты, иллюстрирующие эффективность данного подхода.

Широко применяются экологически безопасные полимерные композиции на основе водных дисперсий поливинилацетата, их недостатки – недостаточная водостойкость и сравнительно невысокие физико-механические характеристики. Введение природного натриевого ММТ способствует снижению водопоглощения покрытий ПВА (до 2,5 раз при введении 2 % ММТ), повышению модуля Юнга без снижения разрывной прочности. При этом введение ММТ в дисперсию ПВА (в том числе пигментированную) придает ей выраженные тиксотропные свойства, что важно для практического применения водно-дисперсионных лакокрасочных материалов.

Органоглины использованы в качестве нанонаполнителей для неполярных полимеров. Так, разработана усовершенствованная рецептура композиции «Руполен» (ООО «Русский полимер») – защитного покрытия трубопроводов на основе вторичного (рециклированного) полиэтилена. Нанокомпозитные покрытия оптимизированного состава превосходят базовую

композицию по модулю Юнга, разрывной прочности, проницаемости по водяному пару и кислороду, прочности адгезионного соединения.

Проведены обширные исследования совместимости органоглин различного состава с органорастворимым алкидным пленкообразователем. Установлено, что для обеспечения оптимальной совместимости необходимо использовать органоглины с модификатором, содержащим две длинные алифатические цепи, причем присутствие сверхэквивалентного модификатора улучшает набухание органоглины. В этом случае после отверждения обеспечивается получение интеркалированного нанокompозита, пигментированные покрытия на основе которого отличаются улучшенными эксплуатационными характеристиками (твердость, водопоглощение, паропроницаемость).

В ИНХС РАН разрабатываются новые биоцидные добавки – высокомолекулярные соединения гуанидинового ряда, которые нетоксичны и обладают широким спектром действия по отношению к различным микроорганизмам (микробицетам, грамположительным и грамотрицательным бактериям). Широкое молекулярно-массовое распределение и статистический характер гуанидиновых сополимеров снижают вероятность адаптации микроорганизмов к действию этих биоцидов. Однако непосредственное введение полигуанидинов в крупнотоннажные полимеры затруднительно ввиду их плохой совместимости и возможности вымывания водорастворимых полигуанидинов. Иммобилизация гуанидиновых сополимеров на неорганическом носителе (ММТ) позволяет минимизировать вымывание биоцидной добавки из композита и обеспечить хорошее распределение добавки в матричном полимере. Были получены композиционные материалы на основе полиэтилена, сэвилена, синтетической гуттаперчи и других полимеров, сочетающие пролонгированное биоцидное действие с удовлетворительными механическими свойствами.

Наконец, путем ионного обмена исходных катионов натрия и кальция в природном ММТ на катионы переходных металлов (марганца, железа, меди и др.) получены наноапполнители, способствующие биоразложению полиэтилена: в присутствии ионов металлов переменной валентности обеспечивается ускорение окисления полиэтилена под действием солнечной радиации, в результате повышается доступность полимера для деструкции биологическими агентами в естественных условиях.

Реологическое поведение растворов бактериальной целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде

The rheological behavior of solutions of bacterial cellulose in N-methylmorpholine-N-oxide

*Макаров И.С. *, Виноградов М.И. *, Громовых Т.И. **, Затонских П.В. *, Куличихин В.Г. **

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

***Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский Университет)*

119991, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

makarov@ips.ac.ru

Современная медицина все больше обращает свое внимание на природные полимеры и в частности на целлюлозу. Среди новых перспективных материалов на основе целлюлозы необходимо выделить продукты, производимые бактериями *Gluconacetobacter hansenii* (покровные пленки, биологически активные добавки, препараты для коррекции микрофлоры кишечника и др.).

Структурная организация бактериальной целлюлозы (БЦ) превосходит древесную целлюлозу и представляет собой ленты микрофибрилл со средним размером 3-4 нм x 60-80 нм x 1-9 мкм. Кристалличность и степень полимеризации БЦ могут достигать 80% и 60000 соответственно.

Изменение условий синтеза БЦ позволяет варьировать ее структурно-морфологическую организацию. Так, при культивации системы с постоянным перемешиванием формируется субстанция в виде отдельных сфер, а в стационарных условиях образуется непрерывная пленка со слоистой морфологией.

Уникальная структура БЦ определяет ее свойства, а именно высокие значения адсорбции воды, биосовместимость, механические свойства, стойкость к ряду традиционных растворителей и др.

Химический состав БЦ идентичен полимеру, получаемому из растительного сырья. Что касается примесей, то БЦ не содержит гемицеллюлоз, лигнина и т.д., которые практически всегда присутствуют в древесной целлюлозе.

Перед использованием бактериальной целлюлозы готовые пленки отмывают от продуцента. В литературе предлагается множество способов удаления бактерий из объема синтезированного материала. Например, полученную БЦ сначала промывают

дистиллированной водой, с целью удаления остатков питательной среды и инородных веществ, далее трехкратно обрабатывают 0,1N раствором NaOH при 80°C в течение 30 минут, на последней стадии целлюлозу отмывают 0,5 % раствором уксусной кислоты и дистиллированной водой до нейтральной реакции [1]. В работе [2] было показано, что обработка БЦ вышеописанным способом хотя и позволяет удалять продуцент, но остаточное количество эндотоксинов остается на высоком уровне. Альтернативой щелочным растворам может быть бикарбонат натрия или додецилсульфат натрия. Удаление продуцента этими соединениями позволяет уменьшить содержание эндотоксинов в конечном продукте на 1-2 порядка. Однако, с использованием этих ПАВ возникает проблема с последующим их удалением из БЦ.

Бактериальная целлюлоза, не содержащая примесей, является перспективным материалом для получения мембранных материалов, как для медицины, так и химической промышленности. Ранее нами было установлено, что в качестве прямого растворителя БЦ возможно использование N-метилморфолин-N-оксида (NMMO). Метод твердофазной активации целлюлозы, заключающийся в механической сдвиговой обработке системы целлюлоза – NMMO в условиях всестороннего сжатия, позволяет получать растворы с содержанием полимера до 8%. Из полученных растворов можно формировать пленки и волокна.

К сожалению, в литературе практически отсутствуют работы, посвященные проблеме остаточного количества продуцента в БЦ, а, между тем, частицы продуцента могут оказывать существенное влияние как на реологическое поведение прядильного раствора, выступая в роли наполнителя микронных размеров, так и на свойства получаемых волокон и пленок.

В данной работе изучено влияние продуцента на вязкость растворов БЦ в NMMO, проведением сравнительного анализа вязкостных свойств целлюлозных растворов, предварительно отмытых различными системами, а именно: водным раствором NaOH (БЦ1) и раствором RIPA (БЦ2), в состав которого входит додецилсульфат натрия, обладающими различной реакционной активностью по отношению к продуценту. Реологическое поведение растворов БЦ изучали на ротационном реометре «MCR 301» («Anton Paar», Австрия), снабженного рабочим узлом плоскость–плоскость с диаметрами 25 мм. Испытания проводили в условиях стационарного течения в диапазоне скоростей сдвига 0,01 – 1000 с⁻¹.

Определены значения степени полимеризации (СП) исследованных образцов, СП БЦ1 равна ~ 1500, а БЦ2 ~ 1000. Исследование вязкостных свойств растворов БЦ1 и БЦ2 в интервале концентраций от 1 до 11% показало, что все полученные кривые течения имеют неньютоновский характер, однако ход кривых различен и зависит от предыстории получения полимера, от условий приготовления раствора и от концентрации полимера в растворе.

Установлено, что вязкость растворов БЦ1, как минимум, на два порядка превышает вязкость раствора БЦ2 той же концентрации. Изучение стабильности растворов БЦ2 во времени при 120°C позволило выявить изменение характера кривых течений и значений вязкости растворов в процессе их термостатирования. В результате разработки температурно-временных условий приготовления растворов, удалось увеличить концентрацию БЦ в системе до 15%.

Из полученных растворов БЦ1 в NMMO были сформованы пленки, морфология которых изучена методами СЭМ и АСМ (рис. 1).

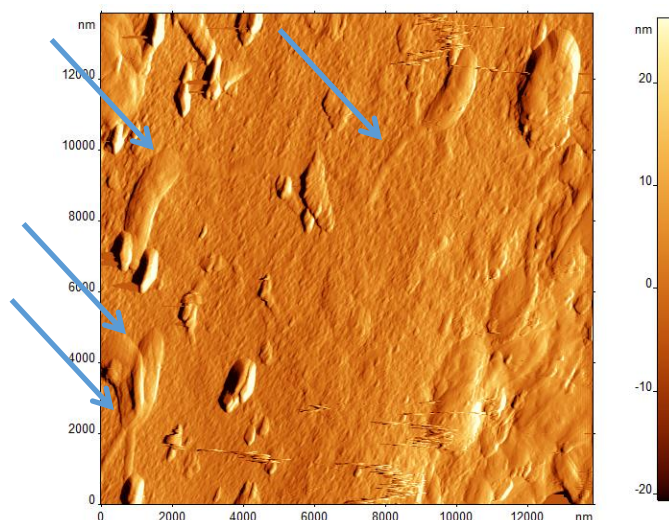


Рис. 1. Морфология поверхности пленки, полученной из 8%-ного раствора БЦ1 в NMMO, с помощью АСМ.

В сформованных пленках, как видно из фотографии, наблюдаются остатки бактерий, свидетельствующие о неполном удалении продуцента из БЦ щелочными растворами в процессе приготовления полимера и формования пленок из раствора в NMMO.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об эффективности реологических и морфологических подходов к оценке остаточных количеств продуцента в БЦ.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН

1. Н.Б. Сапунова, А.О. Богатырева, М.В. Щанкин, Е.В. Лияськина, В.В. Ревин. Получение бактериальной целлюлозы на среде с мелассой. // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19, № 24. С.154-156.
2. T.I. Gromovkyh, N.B. Feldman, O.A. Tikhonova, S.V. Lutsenko. Elaboration of a bacterial cellulose matrix for the immobilisation of Escherichia coli cells. // Int. J. Nanotechnol. 2018. V. 15. №4/5. P. 288-300.

Проявления реологических свойств расплавов термопластичных полимеров при нанесении покрытий на кварцевое волокно фильерным способом

Manifestation of rheological properties of thermoplastic polymer melt during of depositing of coating onto a silica optical fiber by die method

Маковецкий А.А., Замятин А.А., Шилов И.П., Лапшин Д.В.

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники

им. В.В. Котельникова РАН, г. Фрязино Московской обл.

maz226@ms.ire.rssi.ru

Кварц-полимерные оптические волокна (ОВ) со световедущей сердцевиной из кварцевого стекла диаметром 200 – 800 мкм, отражательной оболочкой из кремнийорганических эластомеров и с защитным покрытием из термопластичных, биосовместимых с живой тканью полимеров широко используются в лазерной медицине для транспортировки лазерного излучения в оптическом и ближнем ИК диапазонах излучения. Формование таких ОВ осуществляется на вытяжной установке перетяжкой исходного кварцевого штабика-заготовки в волокно с одновременным нанесением на его поверхность двойного (отражающего и защитного) полимерного покрытия. Как правило, защитное покрытие наносят с помощью экструдера. В данной же работе для нанесения покрытия на вытягиваемое волокно был использован фильерный способ нанесения [1].

Известно, что расплавы термопластичных полимеров являются очень вязкими ($10^3 \div 10^5$ Па*с) неньютоновскими жидкостями с вязкоупругими свойствами [2]. Вследствие этого при нанесении покрытия развиваются высокие сдвиговые и нормальные напряжения, что может привести к нестабильности процесса нанесения покрытия. Целью данной работы является экспериментальное исследование процесса нанесения на вытягиваемое кварцевое волокно фильерным способом покрытий из расплавов термопластичных полимеров – полиамида марки П12-Э и перфторированных сополимеров тетрафторэтилена с этиленом марки *Tefzel* и тетрафторэтилена с гексафторпропиленом марки Ф-4МБ/А и выбор на его основе режимов их устойчивого нанесения.

При отработке режимов нанесения покрытия надо экспериментально подобрать температуру расплава термопласта и максимальную скорость его устойчивого нанесения.

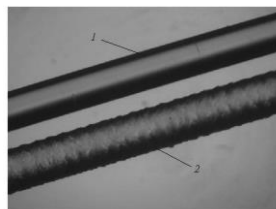
Эксперименты были проведены на вытяжной установке с параметрами ее элементов: механизм подачи заготовки – 0,5÷20 мм/мин, высокотемпературная (ВТ) печь с графитовым нагревательным элементом – 500÷2200°C, измеритель диаметра вытягиваемого волокна – 0,05÷4,0 мм, механизм вытягивания – 0,5÷10 м/мин, высота установки – 3,5 м. Для плавления гранул термопласта использовалась трубчатая печь сопротивления (100÷350°C). Фильеры для

нанесения покрытий были изготовлены из тонкостенных стеклянных ($0.6 \div 0.8$ мм) труб марки СЛ-96-1 с внешним диаметром 26 или 32 мм, длина конического участка фильеры – $30 \div 35$ мм, ее суммарная длина – $185 \div 195$ мм.

Для выбора рабочих температур расплавов были оценены температурные зависимости их вязкостей. Они были сделаны вариантом капиллярного метода, основанного на измерении времени подъема столба жидкости в капилляре вследствие созданного в капилляре разрежения [3] $\mu = \left(\frac{r_k}{l}\right)^2 \Delta p t$, где μ – вязкость расплава, r_k – внутренний радиус капилляра, Δp – разрежение в капилляре, l и t – уровень подъема жидкости в капилляре и время его достижения соответственно. По результатам измерений были выбраны рабочие температуры расплавов: $T = 250^\circ\text{C}$ (П12-Э); $T = 270^\circ\text{C}$ (*Tefzel*) и $T = 365^\circ\text{C}$ (Ф4-МБ/А). Выбранным температурам соответствуют вязкости $\mu = 900$ Па*с (П12-Э), $\mu = 1600$ Па*с (*Tefzel*) и $\mu = 1,6 \cdot 10^4$ Па*с (Ф4-МБ/А).

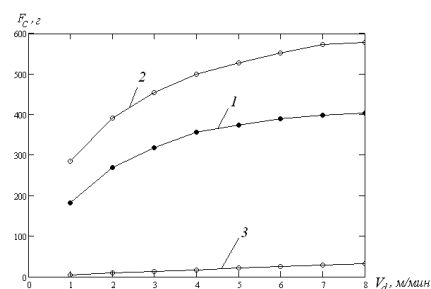
Термопласты П12-Э и *Tefzel* были испытаны на предмет устойчивого нанесения покрытия на кварцевое волокно диаметром 400 мкм при скоростях вытяжки $V_d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ и 8 м/мин. Внутренний выходной диаметр использованных фильер составлял $d_a = 560 - 720$ мкм. Покрытие П12-Э устойчиво наносилось при скоростях до 8 м/мин. Для покрытия *Tefzel* при скоростях вытяжки $V_d > 2,5$ м/мин процесс нанесения становился неустойчивым, с шершавой поверхностью покрытия (рис. 1). Качественно этот эффект схож с эффектом “акуля кожа”, возникающим при вытяжке из расплавов полимерных волокон.

Рис.1. Фотографии образцов волокон с покрытием *Tefzel*, вытянутых при скоростях 2 м/мин (1) и 6 м/мин (2).



Для оценки реологических свойств расплавов для каждого режима вытяжки с помощью механического измерителя натяжения были измерены усилие вытяжки “голого” (непокрытого) кварцевого волокна F_d и суммарное тянущее усилие $F_s = F_d + F_c$, где F_c – усилие нанесения покрытия. Измеренные зависимости величины $F_c \equiv F_s - F_d$ от величины V_d приведены на Рис. 2. Для сравнения там же приведены аналогичные кривые для УФ-отверждаемой уретанакрилатной композиции DS 5471-3-13, являющейся ньютоновской жидкостью с вязкостью $\mu = 12$ Па*с.

Рис. 2. Зависимости усилий нанесения покрытий от скорости вытягивания: кривая 1 – П12-Э, диаметр фильеры $d_a = 560$ мкм; 2 – *Tefzel*, диаметр фильеры $d_a = 720$ мкм; 3 – УФ-отверждаемая композиция DS 5471-3-13, диаметр фильеры $d_a = 560$ мкм.



Отметим, что зависимость усилия нанесения покрытия от скорости вытягивания являются качественным аналогом кривой течения расплава, получаемой вискозиметрическим методом.

Сделаны также оценки нормальных напряжений, развиваемых в конической части фильеры.

Литература

1. Замятин А.А и др. Патент РФ на изобретение № 2402497 от 17 октября 2008 г.
2. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия. 1979. С. 367.
3. Замятин А.А., Маковецкий А.А., Милявский Ю.С. //Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. С. 1717-1721.

Реологические свойства твердообразных пищевых продуктов и полуфабрикатов.

Rheological properties of solid food products and semi-finished products.

Максимов А.С., Стипаниук К.В.

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»

Как известно, механическое поведение твердообразных пищевых продуктов и полуфабрикатов под действием внешних нагрузок определяется взаимосвязью между напряжением и деформацией и зависит от сочетания таких свойств, как упругость, пластичность и вязкость. Реологические свойства таких объектов определяют режимы работы технологического оборудования. Например, прочность слоя глазури на корпусе конфеты ограничивает максимальную величину силы сдавливания корпуса захватами заверточной машины, недостаточная пластичность жгута конфетной массы при резании гильотинным ножом вызывает повышение отходов в виде образующихся крошек, адгезионные свойства полуфабриката определяют саму возможность формования на ротационных машинах и т.д. Приведенные примеры определяют необходимость владения средствами и методами количественной оценки реологических свойств указанных выше объектов.

Выбор метода измерений и соответствующего прибора зависит от последующих технологических операций. В качестве примера рассмотрим результаты измерений прочности затыжного печенья. Цель – оценить влияние на прочность и упругость ферментных препаратов липопан и фунгамил. Измерительный прибор – «Структурометр СТ-1» в режиме работы «Прочность» [1].

Относительное содержание препарата	Затыжное печенье с липопаном		Затыжное печенье с фунгацилом	
	F, Н	H, мм	F, Н	H, мм
Контроль	28,0	2,85	28,0	2,85
Минимальное	26,2	2,56	15,2	5,76
Максимальное	28,3	1,71	19,0	3,54

Приведенные данные показывают, что введение ферментного препарата липопан незначительно влияет на прочность печенья и увеличивает упругость печенья, а ферментный препарат фунгамил существенно снижает прочность и упругость печенья даже при минимальной дозировке.

Особую группу твердообразных продуктов и полуфабрикатов составляют порошки. В частности, фруктовые и овощные порошки применяют при производстве специальных сортов хлебобулочных изделий. К физико-механическим свойствам порошков относятся плотность, объемная масса, угол естественного откоса, текучесть. Механическое поведение порошков определяется размером частиц, их формой, состоянием поверхности, удельной поверхностью, влагосодержанием и микротвердостью.

Структурометр позволяет получить данные о реологических свойствах порошков при сжатии порции порошка в замкнутом объеме. В качестве приспособления используется цилиндрическая емкость с поршнем. Таким методом может быть получена кривая прессования (зависимость объемной массы порошка от давления прессования), которая описана известным в практике реологических исследований уравнением Н.Ф.Кунина и Б.Д.Юрченко. Для этой цели рекомендуется использовать режим работы структурометра «Упругие и пластические деформации». В режиме работы «Релаксация напряжений» на том же приспособлении определяют динамические характеристики порошков в соответствии с

математической моделью обобщенного тела Максвелла
$$F(t) = \sum_{i=1}^n F_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_i}\right),$$
 где $F(t)$ – текущее значение сжимающего усилия, Н; F_i и T_i – константы, зависящие от реологических свойств исследуемого материала; n - число элементов в обобщенной модели Максвелла.

Установлено, что число элементов модели, учитывающих релаксирующую часть напряжения равно трем, а в четвертом элементе, учитывающем упругие свойства материала, экспоненциальный множитель равен единице.

Таким образом, правильный выбор приспособлений и сменных инструментов структурометра дает возможность получения достоверной информации о реологических свойствах широкого круга твердообразных материалов.

Литература

Реология пищевых продуктов: лабораторный практикум: учебник / Максимов А. С., Черных В. Я. - Санкт-Петербург: ГИОРД, 2006 (СПб.: ИПК Бионт). - 171 с

Расчетные схемы для количественной оценки реологических свойств смесей полимеров

Calculation Schemes for the Quantitative Evaluation of the Rheological Properties of Polymer Blends

Мацевич Т.А.¹, Аскадский А.А.^{1,2}

¹*Московский Государственный строительный университет*

129337 Москва, Ярославское шоссе, 26

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991, Москва, ул. Вавилова, 28

andrey@ineos.ac.ru

Предложены расчетные схемы для оценки модулей накопления и потерь смесей совместимых полимеров в зависимости от состава, температуры, частоты и молекулярной массы. Модуль накопления G при высоких частотах определяется из соотношения (1)

$$G = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i g_i \Delta V_i + \sum_j f_j} \quad (1)$$

где $g_i = \frac{S_i}{\kappa_i l_i}$; $g_i = \frac{S_i}{\kappa_i l_i}$; f_i – набор констант, которые характеризуют сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи и т.д.); S_i – ван-дер-ваальсова поверхность i -го атома, через которую передается межмолекулярное взаимодействие; κ_i – коэффициент упругости связи i -го атома; l_i – характеристический размер связи; ΔV_i – ван-дер-ваальсов объем i -го атома в повторяющемся звене полимера.

Для бинарной смеси полимеров величина G описывается соотношением (2)

$$G = G_1 G_2 \frac{\alpha_1 \left(\sum \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum \Delta V_i \right)_2}{\alpha_1 \left(\sum \Delta V_i \right)_1 G_2 + \alpha_2 \left(\sum \Delta V_i \right)_2 G_1} \quad (2)$$

где G_1 и G_2 – модули накопления полимеров 1 и 2 соответственно, $\left(\sum \Delta V_i \right)_1$ и $\left(\sum \Delta V_i \right)_2$ – ван-дер-ваальсовы объемы повторяющихся звеньев полимеров 1 и 2 соответственно, α_1 и α_2 – мольные доли полимеров 1 и 2 соответственно.

Подстановка известного соотношения, связывающего мольные и весовые α_w доли в соотношение (2), позволила рассчитать зависимости G от α_w для смесей поликарбоната (ПК) с полистиролом (ПС), полиметилметакрилата (ПММА) с полиэтиленоксидом (ПЭО) и др. На рисунке (1) показана зависимость G от α_w ПММА.

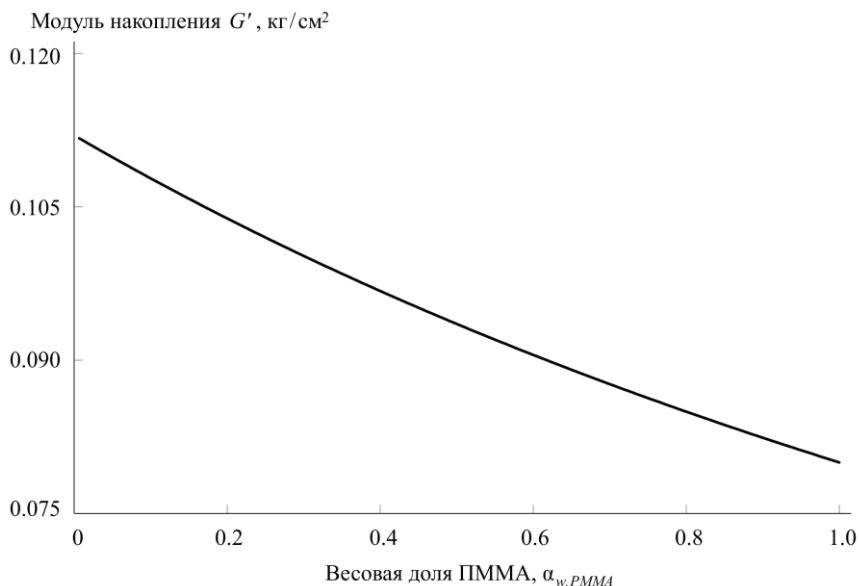


Рис. 1. Зависимость модуля накопления от весовой доли ПММА

Зависимости модулей накопления G' (сплошные линии) и потерь G'' (пунктирные линии) от частоты ω показаны на рисунке 2.

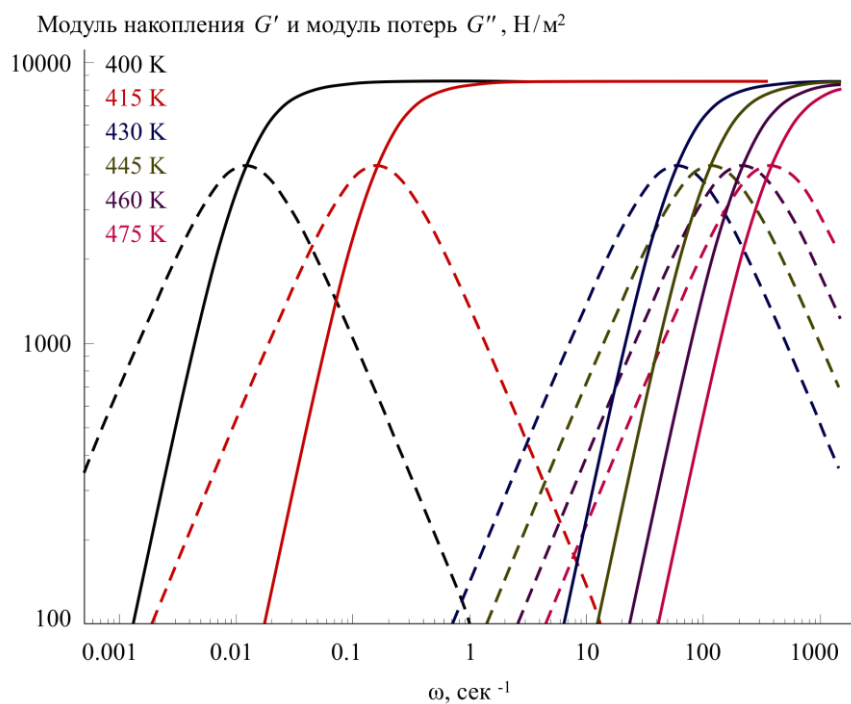


Рис. 2. Зависимости G' и G'' от частоты при различных температурах

Разработанные расчетные схемы позволяют оценивать различные реологические свойства полимеров и их смесей на основе химического строения компонентов, их концентрации, молекулярной массы, температуры и частоты воздействия.

**Синтез органорастворимых гуанидинсодержащих сополимеров, для
получения волокнистых биоцидных материалов на их основе.**

**Synthesis of organosoluble guanidine-containing copolymers, for the production
of fibrous biocidal materials based on them.**

*Меняшев М.Р. *, Сивов Н.А. *, Клещева Н.А. *, Герасин В.А. *, Филатов Ю.Н. **, Смольская М.А. ***

** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 119991, Москва,
Ленинский пр., 29.*

*** Акционерное общество «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
физико- химический институт имени Л.Я. Карпова» 105064, г.Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12,
стр. 6*

Аэрозоли различного происхождения могут представлять опасность для здоровья человека. Волокнистые фильтрующие материалы являются высокоэффективными средствами защиты органов дыхания от аэрозолей. Одним из распространенных недостатков подобных материалов является то, что на них могут развиваться колонии микроорганизмов, которые могут стать источниками распространения инфекции. Поэтому разработка методов получения фильтрующих материалов, содержащих биоцидные полимеры, может послужить основой для создания различных изделий.

ИНХС РАН, совместно с НИФХИ им. Л.Я. Карпова был разработан метод изготовления волокнистых фильтрующих материалов сухим бесфильтерным способом (ЭФВ-процесс) из прядильного раствора на основе сополимера ПА 6/66, представляющий собой продукт поликонденсации капролактама и соли гексаметилендиаминдипината. В качестве биоцидного агента был выбран сополимер метакрилоилгуанидин трифторацетата (МГТФА) с ММА (эквимольного состава). В качестве растворителя использовалась смесь этанол-уксусная кислота. Для приготовления образцов с субмикронной структурой были получены растворы с содержанием сополимера МГТФА-ММА в материале 3 и 5%, соответственно. Параметры процесса выбирали таким образом, чтобы достичь как можно более бездефектной структуры материала при максимально возможной производительности. В результате были получено два типа материалов, микрофотографии которых представлены на рисунке.

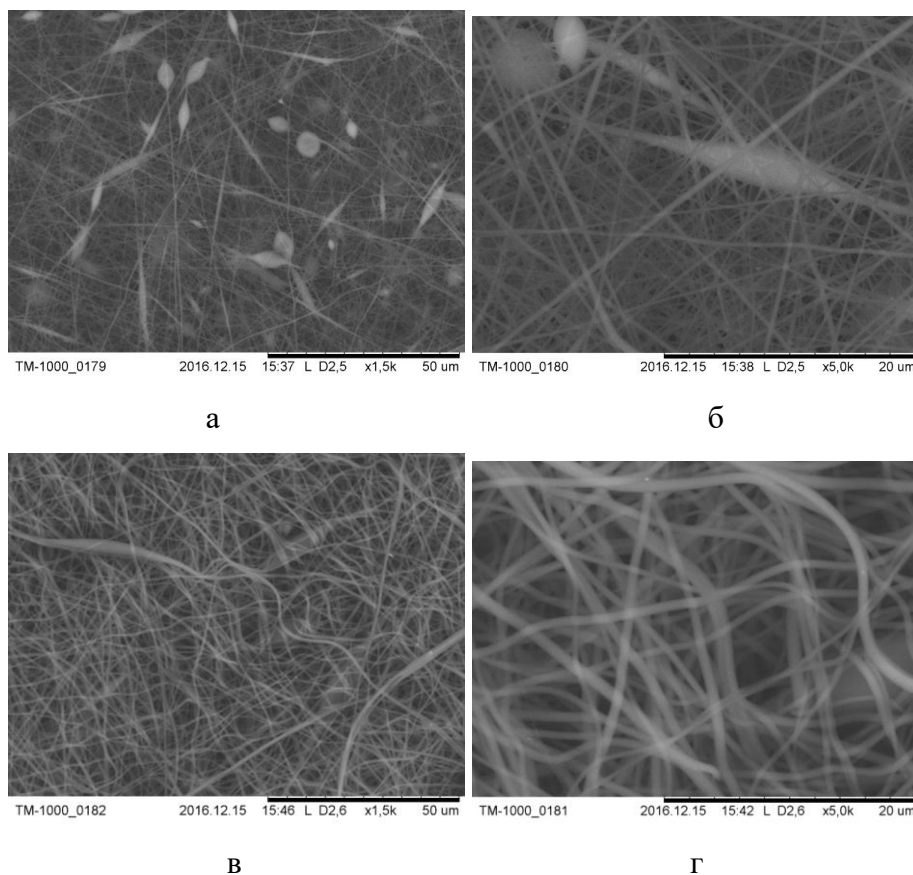


Рис. 1. SEM-микрофотографии материалов на основе ПА6/66 и сополимера МГТФА-ММА а) ПА6/66 : МГТФА-ММА (97:3), $d_{ср}=100$ нм, увеличение $\times 1500$; б) ПА6/66 : МГТФА-ММА (97:3), $d_{ср}=100$ нм, увеличение $\times 5000$; в) ПА6/66 : МГТФА-ММА (95:5), $d_{ср}=650$ нм, увеличение $\times 1500$; г) ПА6/66 : МГТФА-ММА (95:5), $d_{ср}=650$ нм, увеличение $\times 5000$.

Кроме того, был разработан метод синтеза сополимеров акрилонитрила с МГТФА, пригодных для изготовления волокнистых материалов методом мокрого формования, что позволило получать волокна с большим содержанием активных групп (до 10% мольн.).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Математическое моделирование состояний некоторых сложных деформируемых сред с применением производного дробного порядка
Mathematical modeling of the states of some complex deformable media using a fractional derivative

Мирзоев А.А.

Институт механики и сейсмостойкости сооружений АН РУз, Ташкент, Узбекистан

akmal_mirzo@mail.ru

Много веков человечество удовлетворялось целыми числами, пока не открыло дроби, а затем - вещественные и комплексные числа. Вещественные числа образуют фундамент классического анализа, важнейшей концепцией которого является непрерывность. В рамках этой концепции счетное множество натуральных (и даже рациональных) чисел исчезающее мало (в смысле мощности) по сравнению с континуальным множеством вещественных чисел. Используя гамма-функцию изобретенную Эйлером, был осуществлен прорыв в область нецелого числа повторяющихся операций в интегро-дифференциальном исчислении, точнее, в область дробных степеней операторов дифференцирования и интегрирования.

Прорыв этот впечатляет по своим последствиям таким как, чрезвычайно обогащается семейство дифференциальных уравнений, «пустые» промежутки между уравнениями первого, второго и более целых порядков плотно заполняются уравнениями нецелых вещественных порядков, становятся возможными непрерывные переходы между параболическим, гиперболическим и эллиптическим типами уравнений в частных производных. Наличие в уравнениях дробной производной по времени интерпретируется как отражение особого свойства описываемого процесса - эредитарность, или, в случае стохастического процесса - немарковости. В физическом аспекте термин эредитарность (heredity - лат.) примерно эквивалентен понятиям память, релаксация (последствие), ретардация (запаздывание), наследственность, остаточность. Дробные производные по координатам обычно отражают самоподобную неоднородность структуры, так называемую фракталами или среды, в которой развивается процесс.

Моделирование процессов аномальных явлений при переносе субстанции иногда приобретает определяющую роль, которая в рамках классической теории переноса субстанции, становится практически, невозможна. Так, как появляются нелинейные, неравновесные законы аномального переноса субстанции, которые нужно физически корректно интерпретировать.

Из анализа большого количества работ по деформации и течению дисперсных систем следует, что в этих системах проявляются резко выраженные аномалии упругих и вязких свойств. Например, под действием нагрузки в структурированной дисперсной системе разрушается пространственная сетка и дисперсная фаза приобретает текучие свойства, т.е.

теряя в определенном количестве упругие свойства, а при снятии нагрузки в результате взаимодействия частиц дисперсной фазы и макромолекул образуется структура, ведущая к резкому повышению вязкости и отверждению системы и приобретения системой свойств твердых деформируемых тел. Так же из наблюдения течений даже вязкой жидкости следует, что при снятии нагрузки, жидкость не прекращает свое движение и деформирование мгновенно, которая свидетельствует о действии не только ньютоновской силы инерции, но и деформационной инертности. Это новое деформационное свойство было установлено и описано в работах И.Н. Хусанова.

Например, для случая, когда напряжение изменяется во времени в дробном порядке, ретардационный реологический закон вязкоупругоинертно деформационных текучих сред имеет вид:

$$f_2 m_{\ell i} \frac{d^\alpha \gamma}{dt^\alpha} + f_1 \mu_i \frac{d^\beta \gamma}{dt^\beta} + f_3 G_i \gamma = \tau_0 e^{i\omega t}.$$

Здесь $m_{\ell i}, \mu_i, G_i, \tau = \tau_0 e^{i\omega t}$ - соответственно коэффициенты приведенных: деформационной инертности, динамической вязкости, касательной упругости и касательное периодическое напряжение; f_1, f_2, f_3 - концентрация соответствующих фаз: $f_1 + f_2 + f_3 = 1$; α, β - дробной порядок в следующих интервалах: $1 < \alpha \leq 2, 0 < \beta \leq 1$.

Формула для определения дробных производных по Капуто:

$$D_c^\alpha u(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_a^x (x-\xi)^{n-\alpha-1} \frac{d^n u(\xi)}{d\xi^n} d\xi,$$

где $n-1 < \alpha < n, n = [\alpha] + 1$.

Таким образом, установлена закономерность деформации вязкоупругоинертно деформационных текучих сред в зависимости от реологических параметров и изменяющегося во времени напряжения, используя дробные производные Капуто, математическое моделирование и исследование этих закономерностей важно не только с точки зрения фундаментальных вопросов механики многофазных систем, но и для их приложений.

Влияние добавки сверхразветвлённого полиметилсилсесквиоксана на реологические свойства линейных полимеров

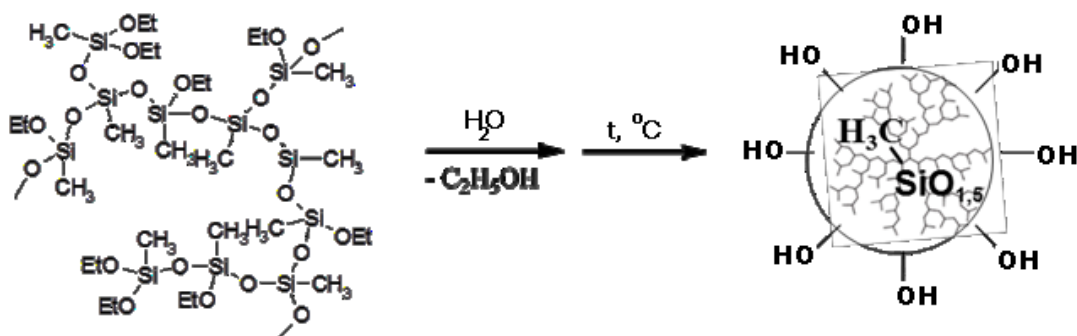
Миронова М.В.*, Мешков И.Б.**

*ИХХС РАН, **ИСПМ РАН

На протяжении последних десятилетий применение в мировой шинной промышленности кремнезёмных наполнителей в качестве усиливающих добавок постоянно расширяется. Использование таких покрышек позволило снизить потери на трение качения и, как следствие, уменьшить расход топлива (до 10%); повысилась устойчивость шин на мокрых дорогах и при отрицательных температурах окружающей среды [1]. К числу недостатков кремнезёма, как наполнителя резиновых смесей, следует отнести его повышенную склонность к взаимодействию частиц друг с другом и присутствие на поверхности полярных силанольных групп, которые снижают эффективность взаимодействия частиц с неполярными каучуками. Проблема повышения сродства кремнезёма к каучукам и снижения взаимодействия частиц наполнителя друг с другом в мировой практике решается путем модификации поверхности диоксида.

В этой связи представляется актуальным использование принципиально нового отечественного наполнителя – полиорганосилсесквиоксана, сочетающего в себе свойства неорганического кремнезёма и органических модификаторов. Полиалкилсилсесквиоксаны обладают сшитой полициклической структурой. В зависимости от условий реакции степень сшивания может быть различной, и, соответственно, могут быть получены как плотные сетчатые структуры, так и менее сшитые наноразмерные сетки [2]. Поверхностный слой (оболочка) формируется при введении в реакцию блокирующего агента. Регулирование времени и количества введения блокирующего агента позволяет контролировать относительные размеры ядра и оболочки, и таким образом регулировать ряд физико-химических свойств синтезированных полиорганосилсесквиоксановых наночастиц.

Схема синтеза полиметилсилсесквиоксанов представлена ниже:



В работе проведён анализ размеров частиц сверхразветвлённого полиметилсилсесквиоксана, общей формулы $[CH_3SiO_{1.5}]_\infty$, оценена степень

полидисперсности (рис.1). Частицы имеют развитую поверхность и отличаются неправильной формой. Размеры варьируется от 10-30 нм до 1-3 мкм. По данным оптической микроскопии присутствую также крупные агломераты, 10-20 мкм.

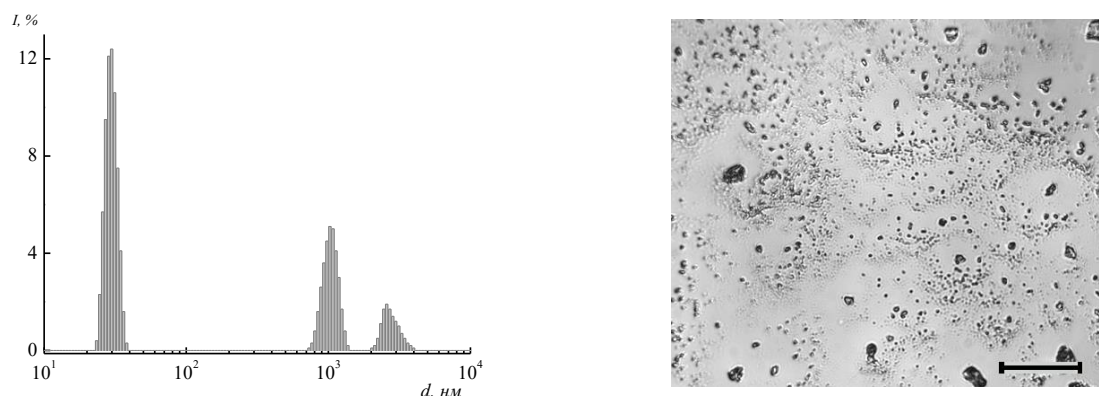


Рис.1. Распределение частиц полиметилсилсесквиоксана по размерам. $T=25^{\circ}\text{C}$. Размер отрезка на микрофотографии соответствует 50 мкм.

Методом ротационной реометрии получены вязкостные и вязкоупругие характеристики наполненных смесей на основе низковязких линейных полимеров и полиметилсилсесквиоксана.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).
Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН.*

1. V.Abad, B. Foglieni. A rubber composition comprising a substantially spherical silica and unstructured. Patent FR3047735A1. Pub. 18.08. 2017
2. Мигулин Д.А. Полиалкил- и полиаминопропилсилоксаны сверхразветвлённого строения и системы «ядро-оболочка» на их основе. Дисс. к.х.н., Москва, 2017

Применение фидстоков в 3D печати.

Митюков А.В., Котомин С.В., Френкин Э.И.

ИНХС РАН, г. Москва

Технология 3D печати на сегодняшний день демонстрирует бурный рост и обладает рядом преимуществ, по сравнению с классическими методами получения изделий из полимеров: возможность получения деталей со сложной геометрией, относительная быстрота цикла производства от создания модели до готовой детали, разнообразный спектр используемых материалов. Указанные достоинства предоставляют широкие возможности получения изделий из полимерных композиционных материалов с помощью 3D печати в различных областях производства. Одним из таких видов композиционных материалов являются металл-полимерные фидстоки.

Фидсток представляет собой полимерное связующее, наполненное порошком одного или нескольких металлов. Такой тип материалов является основой РІМ технологии (англ. Powder Injection Molding – порошковое литье под давлением). Суть процесса заключается в получении металлического изделия путем последовательных операций: литье детали-удаление связующего-спекание. РІМ технология позволяет получать металлические детали минимальных размеров, обладающих высокой размерной точностью и относительно сложной геометрией.

Представленная работа проводится с целью разработки материала для РІМ технологии, пригодного для 3D печати. Основой для фидстока выбран алюминий, в качестве связующего используется смесь полимеров САН-ПБТ. Разрабатываемый фидсток должен иметь необходимую вязкость для получения филамента и последующей печати, обладать достаточной прочностью, позволяющей избежать разрушения филамента на стадии печати, связующее должно относительно легко удаляться из изделия, при этом деталь должна сохранять свою форму и размеры.

На сегодняшний день проведены эксперименты с порошками алюминий марок ПАД-1 и ПАП-1, содержание порошков в фидстоке до 70% масс. Указанные типы порошков обладают разными размерами и формой частиц, которые были определены с помощью оптической микроскопии. Изучение текучести расплава полученных фидстоков показало влияние размера частиц на ПТР материала. Удаление одного из компонентов связующего(САН) было проведено путем экстракции с помощью растворителя. Следующим этапом исследования будет получение филамента для печати с последующей проработкой цепочки, предшествующей спеканию заготовки.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант № 17-79-30108).*

Самопроизвольное восстановление дисперсий оксида графена под действием ультразвукового поля.

Михайлов П.А., Левин И.С.

ИНХС РАН

Оксид графена (ОГ) – материал нестехиометрического состава, получаемый из графита под действием сильных окислителей. Интересное свойство ОГ – способность частично восстанавливаться под действием химических восстановителей, электрохимически или при нагревании, с образованием восстановленного оксида графена (ВОГ), материала, близкого по свойствам к графену. Отдельно можно выделить сольвотермический метод восстановления, заключающийся в длительном нагревании дисперсий ОГ в растворителях. Сольвотермический ВОГ способен образовывать стабильные дисперсии с высокой концентрацией за счет ковалентной и нековалентной функционализации графеновых листов растворителем [1]. Несмотря на дефектную структуру, ВОГ находит применение в составе композитных материалов, а также во многих областях электроники, оптоэлектроники, как важный материал для электрохимических приложений. При восстановлении ОГ часть кислородосодержащих функциональных групп остается, которые обеспечивают сродство с полимерной матрицей, что делает ВОГ идеальным материалом для введения в полимеры.

Нами обнаружен эффект восстановления ОГ при проведении ультразвукового диспергирования в диметилсульфоксиде (ДМСО), N-метилпироллидоне (НМП) и моногидрате N-метилморфолина-N-оксида при температурах выше 100 °С. Восстановление ОГ под действием ультразвука более подробно исследовано в НМП. Всего получено пять образцов ВОГ (USRG-10-175, USRG-10-185, USRG-15-185, USRG-20-185 и USRG-30-185). Для сравнения был синтезирован образец ВОГ (STRG-120) сольвотермическим методом путем двухчасового нагревания дисперсии ОГ в НМП, согласно описанному в литературе методу [2]. Все образцы ВОГ исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА, длина волны $\text{Cu K}\alpha$ -излучения 1,5418 Å) и КР-спектроскопии (длина волны возбуждающего лазера $\lambda=532$ нм).

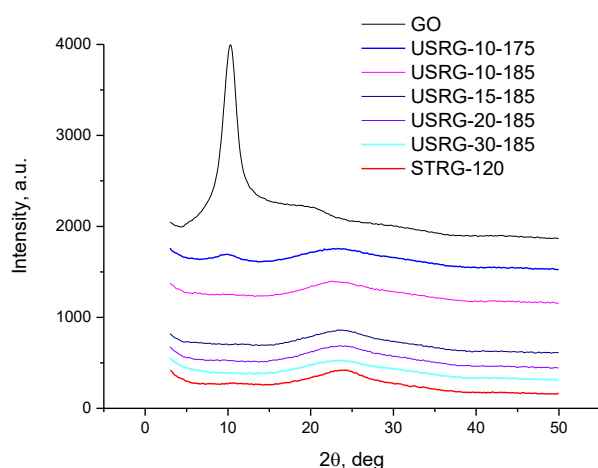


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ОГ и ВОГ при различной длительности ультразвукового воздействия.

Из вида дифрактограмм на рис. 1 видно, что отсутствие характерного для фазы ОГ узкого интенсивного максимума с угловым положением ≈ 10 градусов по 2θ наблюдается уже

через 10 минут ультразвуковой обработки, если стационарная температура во время ультразвуковой обработки более 180 °С. Дальнейшее увеличение времени ультразвуковой обработки практически не влияет на вид дифрактограмм. Если стационарная температура не превышает 180 °С, то 10 минут недостаточно для полного восстановления ОГ, что выражается в присутствии характерного для фазы ОГ пика на рентгенограммах, пусть и не очень интенсивного.

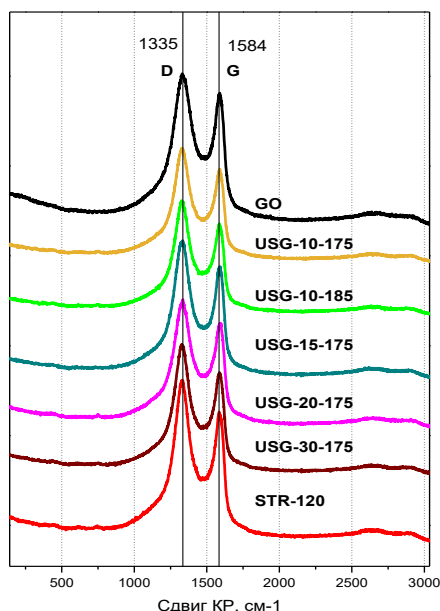


Рис. 2. Рамановские спектры исследованных образцов ОГ и ВОГ.

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР) ОГ и ВОГ, на которых видно, что наименьшее соотношение интенсивностей характерных пиков I_D/I_G наблюдается у образца ОГ, которое затем увеличивается по мере увеличения ультразвуковой обработки. I_D/I_G . Согласно уравнению Туинстра—Коенига (Tuinstra-Koenig), средний размер областей sp^2 -гибридизованных атомов углерода можно найти по формуле [3,4]:

$$L_a(\text{нм}) = 2,4 \times 10^{-10} \lambda^4 (I_G/I_D), \quad (1)$$

где I_G/I_D – отношение интенсивностей G и D пиков, вычисленное из отношения площадей пиков после аппроксимации их функциями Лоренца, λ – длина волны возбуждающего лазера (нм).

Таблица 1. Отношения площадей рамановских пиков и высот рамановских пиков для образцов ОГ и ВОГ и размер sp^2 -доменов в них, рассчитанный по формуле (1).

Образец	I_D/I_G	L_a , нм	Отношение высот D/G
GO	2,69	7,1	1,13
STR-120	2,85	6,8	1,26
USG-10-175	2,86	6,7	1,23
USG-10-185	2,87	6,7	1,27
USG-15-185	2,82	6,8	1,26
USG-20-185	2,98	6,4	1,21
USG-30-185	3,06	6,3	1,27

Как видно из таблицы 1, размер sp^2 -гибридизованных областей в среднем уменьшается по мере увеличения времени ультразвуковой обработки. Одним из возможных объяснений изменения соотношения I_G/I_D в при ультразвуковой обработке является зарождением новых sp^2 -гибридизованных областей (доменов) в процессе восстановления [5].

Таким образом показано, при ультразвуковой обработке дисперсий ОГ в НМП при температурах около 180 °С сольвотермическое восстановление ОГ происходит значительно быстрее, чем в случае простого нагревания. Этот процесс очень чувствителен к температуре, при температурах ниже 180 °С восстановление менее эффективно. Согласно спектрам КР, полученный ВОГ имеет несколько более мелкую структуру sp^2 -доменов, чем в случае обычного сольвотермического восстановления.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).

1. Dubin S. и др. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents // ACS NANO. 2010. Т. 4. № 7. С. 3845–3852.
2. Pham V.H. и др. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone // J. Mater. Chem. 2011. Т. 21. № 10. С. 3371–3377.
3. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // The Journal of Chemical Physics. 1970. № 3 (53). С. 1126–1130.
4. Cançado L.G. [и др.]. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy // Applied Physics Letters. 2006. № 16 (88). С. 163106.
5. Stankovich S. [и др.]. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // Carbon. 2007. № 7 (45). С. 1558–1565.

Аномальное движение межфазной границы в сторону жидкой фазы при использовании импульсного лазерного излучения

Abnormal movement of the interphase border toward the liquid phase at the use of pulsed laser radiation

Новосадов В.С.

МГУПП, Москва

novosadov@list.ru

Цель работы заключалась в разработке технологии получения высокопрочных адгезионных соединений разнородных металлов в системах с сильным химическим взаимодействием при использовании импульсного лазерного луча. *Адгезионным соединением* называется соединение, в котором диффузионные процессы локализованы в области межфазной границы, что позволяет избежать образование хрупких интерметаллидов. Для получения таких соединений необходимо: обеспечить минимальное время контактирования твердых и жидких фаз и оптимизировать энергию излучения, необходимую для смачивания твердой фазы без существенного перегрева расплава. Исследовали систему Ti+Cu, представляющую интерес для приборостроения, для которой характерна малая растворимость Ti в Cu (5,6 ат% при 885°C) и образование целого ряда интерметаллидов.

В эксперименте фольгу Cu толщиной 0,1 мм располагали на поверхности титана ОТ4 толщиной 3мм. Луч фокусировали на поверхность титана, диаметр фокального пятна $d_0=50$ мкм. На основании математической модели граничной кинетики растворения было определено оптимальное время контактирования фаз $t \leq 0,1 \dots 0,3$ сек для получения адгезионных соединений. При использовании импульсного лазерного излучения время импульса составляло 10^{-3} сек. Реальное время взаимодействия твердой и жидкой фаз не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ сек. Анализ прочности показал, что снижение прочности соединений при энергии излучения 8,4 Дж обусловлено наличием в зоне контакта участков с неполным смачиванием. Максимальная прочность соединения соответствует 9Дж. При энергии излучения свыше 9Дж наблюдается интенсивное растворение титана и образование хрупких интерметаллидов. При энергии излучения $E = 9$ Дж образуется адгезионный тип соединения с шириной диффузионной зоны менее 20 мкм. Впервые обнаружено движение межфазной границы в сторону расплава в процессе растворения при использовании лазерного импульсного источника. На Рис.1 представлена схема формирования аномального профиля межфазной границы от ровной границы (Рис.1а, б), ножевое проникновение в форме выплеска (Рис.1в) и до проникновения слоя титана в расплав меди на 50 мкм (Рис. 1г), а также профили, получаемые при падении капель жидкости на поверхность (Рис.1д-ж) и при сварке взрывом (Рис.1з).

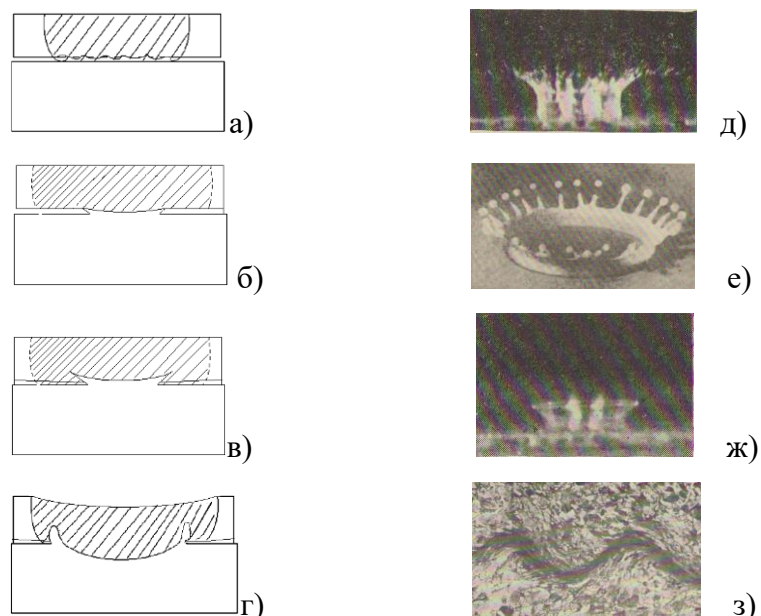


Рис.1. Геометрические формы, принимаемые межфазной границей $\text{Cu}+\text{Ti}$ при импульсном воздействии лазера, которые условно расположены по мере увеличения энергии излучения (схема), а также профили, получаемые при падении капель жидкости различной вязкости на смоченную ими поверхность и при сварке взрывом: а – ровная межфазная граница, перемещение отсутствует; б – перемещение межфазной границы на 6...10 мкм в медный расплав; в – ножевое проникновение титана в медь; г – перемещение слоя титана в медный расплав на расстоянии 50 мкм; д – профиль при падении капли воды на смоченную водой поверхность; е – капля молока, упавшая в блюдце, смоченное молоком; ж – то же при падении капли глицерина на смоченную глицерином поверхность; з – сварное соединение стальных пластин, полученное сваркой взрывом в режиме волнообразования

Форма профиля межфазной границы, представленная на Рис.1б, наиболее близко соответствует профилю короны на Рис.1ж, т.е. более вязкой жидкости. Профили короны на Рис.1д, е близки к профилям межфазной границы на Рис.1в, г, соответственно. Анализ падения капель жидкости на сухую поверхность показывает отсутствие формирования всплесков. Таким образом, наличие эффекта пластифицирования (облегчение выхода дислокации на межфазную поверхность) и импульсный нагрев тонкого (6...10 мкм) слоя титана приводят к активированию атомов этого квазижидкого слоя, обеспечивая его перемещение в сторону медного расплава под действием упругих импульсов на расстоянии от 6...10 до 50 мкм. Насколько нам известно, аномальное движение межфазной границы при импульсном воздействии лазерного луча при соединении разнородных металлов обнаружено и описано впервые.

Адгезионные и реологические свойства наполненного сополимера САН

Павлючкова Е.А.^{1,2}, Котомин С.В.¹, Малкин А.Я.¹, Симонов-Емельянов И.Д.²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,

119991, Москва, Ленинский пр. 29

²Московский технологический университет, Москва, пр. Вернадского, 78

Katyapogarcity@mail.ru

Армированные волокнистыми наполнителями термопласты являются перспективным видом армированных пластиков, технология получения которых исключает применение растворителей и длительной стадии отверждения матрицы. Пропитка армирующих волокон расплавом термопласта является важнейшим этапом получения армированных термопластов, при этом возникает сложность пропитки волокон высоковязкими расплавами, особенно содержащими дисперсные наполнители. Введение дисперсных наполнителей в матрицу в ряде случаев позволяет существенно улучшить адгезию и механические характеристики армированных пластиков.

Исследованы реологические свойства сополимера акрилонитрила со стиролом марки А20С-333 фирмы Toray Industries Inc. (ПТР= 26 г/10 мин, плотность 1,07 г/см³), модифицированного гидрофобизованным монтмориллонитом Cloisite 30В фирмы Southern Clay Products Inc и наноалмазами детонационного синтеза (ДНА) (ПУОО-СХ марка 96), синтезированный на комбинате “Электрохимприбор”, г. Лесной, а также их композиций в широком диапазоне скоростей сдвига и частот деформирования при температуре 230°С. Установлено, что наполнитель не оказывает заметного влияния на вязкоупругие свойства композиций, но вязкость расплавов композитов в области низких скоростей сдвига существенно и монотонно возрастает с увеличением концентрации, тогда как в области высоких скоростей сдвига наблюдается значительное падение эффективной вязкости в области концентраций порядка 0.2-0.5 масс. %.

Пропитку нетканого мата и нитей проводили из углеродного волокна УКН-5000 (Производства Аргон ГК «Уматекс», Балаково). Были оценены параметры капиллярно-пористой структуры нетканого материала и исследована кинетика пропитки углеволокнистого мата в режиме фильтрации. Установлено, что скорость пропитки расплавом нанокомпозита имеет максимум при содержании нанонаполнителей, соответствующем минимуму вязкости. Разработана методика определения и расчета адгезионной прочности композита, причем результаты также коррелируют с данными по реологическому поведению композитов при небольшом наполнении.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).

Реология и химические равновесия в водных растворах активированных бентонитовых глин, используемых в бурении

Rheology and chemical equilibrium in water dispersions of activated bentonites used as drilling muds

Покидько Б.В.¹, Беленко Е.В.¹, Проскурин Д.В.¹, Плетнев М.Ю.¹

¹Московский технологический университет, Москва, пр. Вернадского, 78

pokidko2000@mail.ru

Бентонитовые глины широко применяются в бурении для изготовления глинистых буровых растворов на водной основе (БРВО). Сырьевая база отечественных бентонитов, располагает обширными запасами бентонитовых глин, разнящихся по содержанию основного пороодообразующего минерала (монтмориллонит) и его кристаллической структуре, в т.ч. по составу т.н. обменных катионов, отвечающих за степень гидротации и дисперсность частиц в водных дисперсиях. Минерал монтмориллонит проявляет способность к формированию наибольшего многообразия коллоидных структур в том случае, когда в качестве обменных катионов вблизи поверхности частиц преобладают катионы натрия с высокой энергией гидратации. В большинстве случаев природные бентонитовые глины содержат в обменном комплексе преимущественно двухвалентные катионы – кальций, магний, ограничивающие процессы структурообразования и снижающие эффективность использования бентонитовых глин. В этой связи на предприятиях по добыче бентонитового сырья повсеместно внедрена технология т.н. активации, которая заключается в обработке комового и/или порошкообразного бентонита натрийсодержащим реагентом, в подавляющем большинстве случаев – кальцинированной содой. При получении буровых растворов помимо глинистого сырья для создания приемлимого уровня реологических, фильтрационных, ингибирующих свойств используются комплексные добавки водорастворимых полимеров различных классов, включая производные целлюлозы (ПАЦ, КМЦ и пр), крахмала, полиакриламидов, полисахаридов, полиакрилатов и пр. Использование указанных реагентов имеет ряд недостатков, поскольку в ряде случаев проявляется антагонизм воздействия на систему, что ведет к перерасходу реагентов, усложнению технологий. В докладе рассмотрены реологические свойства глинистых буровых растворов на основе активированных бентонитов Зырянского, Даш-Салахлинского и Таганского месторождений, применяемых в промышленности (производитель ООО «НПК Бентонит») и особенности процессов активации бентонитовых глин неорганическими натрий-, кальций-содержащими реагентами, включая известь и кальцинированную соду. Изменение реологии дисперсий в зависимости от природы и концентрации добавки, а также от времени и способа приготовления дисперсии рассмотрена с позиции различных физико-химических равновесий в растворе и на границе с твердой фазой.

Изучение формуемости СВС-материалов

Прокопец А.Д., Бажин П.М., Столин А.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. академика А.Г. Мерджанова Российской академии наук

frau.london2013@yandex.ru

Одной из наиболее важных проблем в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является прямое получение в одну технологическую стадию и в одной установке изделий заданной формы, размеров, состава, структуры и, в конечном счете, с заданными эксплуатационными свойствами из хрупких и труднодеформируемых порошков тугоплавких неорганических соединений. Новые возможности при получении изделий из порошков тугоплавких неорганических соединений открываются при использовании совместного действия высокотемпературного сдвигового деформирования и давления в процессе СВС. Эта идея была использована в методе свободного СВС-сжатия. Сущность метода заключается в уплотнении и формовании синтезированного материала под действием постоянного невысокого давления (~10-50 МПа) без использования специальных пресс-форм, которые должны выдерживать достаточно высокие давления (~1000 МПа) и высокие тепловые нагрузки ($\Delta T \sim 2000$ К). 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.

В настоящей работе изучен процесс формования СВС-материалов из исходных порошков тугоплавких соединений в условиях сочетания горения и высокотемпературного деформирования синтезируемого материала при свободном СВС-сжатии. Рассмотрены 3 класса СВС-материалов: 1. При температуре синтеза плавятся исходные компоненты и образуются твердофазные продукты реакции; 2. Продукты реакции, и, хотя бы один из исходных реагентов, не плавятся при температуре, достигаемой в зоне горения; 3. Плавающиеся исходные компоненты и продукты реакции. Особое внимание уделено методическим аспектам этой малоизученной проблемы. Дано определение критерия формуемости материала как характеристики самого процесса. Проведена систематизация экспериментальных исследований, позволяющих сделать выводы об общих закономерностях процесса формования и связанного с ним процесса структурообразования в синтезируемых материалах. Существуют различные классы СВС-материалов, которые обладают способностью к формованию.

Благодарность. Работа выполнена по гранту РФФИ № 17-48-500553 p_a.

Реологические и механические свойства биокompозитов на основе термопластичных полимеров и кератина

Прут Э.В., Смыковская Р.С., Кузнецова О.П.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Россия, г. Москва,

ул. Косыгина 4, Россия

evprut@chph.ras.ru

Проблема переработки твердых промышленных и бытовых отходов приобретает за последние годы первостепенное значение. Создание новых биоразлагаемых материалов на основе синтетических и природных полимеров, которые могли бы распадаться под действием окружающей среды на безвредные для природы вещества, является одним из приоритетных направлений получения новых современных композитов. Интерес к подобным системам связан с постоянно возрастающими объемами производства синтетических полимеров и отходов переработки растительного сырья, приводящих к загрязнению окружающей среды и необходимости их утилизации, с одной стороны, и также необходимость постепенного замещения синтетических полимеров, получаемых из нефти – с другой.

Важное место занимает проблема придания свойств биodeградации многотоннажным промышленным термопластичным полимерам, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности, транспорта и сельского хозяйства. Изделия из этих полимеров сохраняются в окружающей среде и загрязняют ее в течение многих лет. Одним из активно разрабатываемых направлений является получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми добавками, способными в определенной степени инициировать распад основного полимера. В качестве добавок обычно используют крахмал, целлюлозу, хитин, хитозан, белки (казеин, производные серина, кератин) и др.

Куриные перья, миллионы тонн которых выбрасываются ежегодно как биологические отходы, представляют собой новый источник недорогого сырья, которое можно использовать для производства биоразлагаемых полимерных материалов. Куриное перо составляет 5–7% от живой массы кур. Куриные перья состоят главным образом из кератина, который представляет собой семейство фибриллярных белков. Среди материалов биологического происхождения механическая прочность кератина уступает лишь хитину. Абсолютное количество кератина, производимое в мире, составляет более 5 млн т/г.

Впервые разработаны и исследованы композиты на основе термоэластичных полимеров (полиэтилена ELITE™ 5230G и севилене) и наполнителей (кератина различной дисперсности и гидролизатов кератина). Было исследовано влияние содержания наполнителей в биокompозите на реологические, механические и биодеструкционные свойства.

Было показано, что распределение частиц кератина по размерам имеет полимодальный характер и ассиметричную форму при анализе дисперсного состава методами вибрационного просева и лазерной дифракции.

Введение наполнителей в термопластичные полимеры приводит к росту модуля упругости, при этом предельная прочность и удлинение при разрыве снижаются.

Установлено, что вязкость биокompозитов ПЭ-наполнитель линейно убывает с увеличением напряжения сдвига, что характерно для неньютоновского течения. Найдено, что вязкость возрастает с увеличением содержания наполнителя и не зависит от дисперсности кератина.

Изучено биоразложение композита и установлено, что увеличение содержания кератина в смеси до 40 масс. ч. приводит к более эффективной деградации, не зависящей от среды.

Разработка биокompозитов на основе ПЭ и наполнителей кератина представляет собой перспективное направление по созданию материалов с высокими значениями жесткости (модуля упругости). При этом значение удлинения при разрыве полученных материалов уменьшается приблизительно до 400%, т.е. до величины, характерной для наполненных полимеров.

Реологические свойства растворов эфиров целлюлозы с наночастицами аэросила

Rheological properties of cellulose ethers solutions with aerosil nanoparticles

Русинова Е.В., Вишивков С.А., Сулдина Ж.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

elena.rusinova@urfu.ru

Традиционным методом модификации свойств полимерных материалов является их наполнение минеральными частицами. Применение синтетических наноразмерных наполнителей по сравнению с грубодисперсными природными является очень перспективным из-за большой удельной поверхности наноматериалов. Исследование таких композиций реометрическими методами дает возможность оценить структурные изменения, происходящие при введении наночастиц в раствор полимера.

В данной работе исследования проводили в режиме гармонических колебаний с растворами ацетата целлюлозы (АЦ) в ДМСО в диапазоне концентраций 5-20% масс. полимера, содержащих 3 и 5 % масс. аморфного диоксида кремния. Опыты проводили с помощью ротационного реоскопа Haake MARS в измерительной системе конус-плоскость в диапазоне частот 0.1-100 Гц в интервале температур 298 - 338 К. Измерения частотных зависимостей вязкости, модуля упругости и модуля потерь проводили при постоянном напряжении 10 Па.

Обнаружено, что растворы АЦ в ДМСО являются неньютоновскими жидкостями, проявляющими упругие свойства при содержании АЦ более 10% масс. Показано, что величина концентрации полимера, при которой раствор начинает проявлять упругие свойства, уменьшается с увеличением концентрации наночастиц аэросила. Для системы АЦ-ДМСО-аэросил существует температурно-концентрационный диапазон, в котором модуль упругости больше модуля потерь, то есть введение аэросила приводит к существенному изменению поведения растворов полимера при деформировании. По полученным данным рассчитаны концентрационные зависимости величин энтальпий активации течения растворов АЦ в ДМСО и систем АЦ-ДМСО-аэросил. Интерпретация полученных данных проведена с учетом того, что вязкоупругие свойства композиции полимер-растворитель-наночастицы определяются тремя факторами: свойствами поверхностных слоев полимера; образованием дополнительных связей полимер-поверхность, эквивалентным увеличению плотности сетки; наличием частиц наполнителя и при определенных условиях – структур, образованных этими частицами.

**Значение исследования естественных антикоагулянтов в
периоперационном периоде для профилактики нарушения реологических
свойств крови и тромботических осложнений у кардиохирургических
пациентов с сочетанной патологией**

*Самсонова Н.Н., Рыбка М.М., Рогальская Е.А., Мещанов Б.В., Климович Л.Г., Чегрина Л.В.,
Сердюк Е.А., Полетаева Г.С.*

*ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой
хирургии имени А.Н. Бакулева» Минздрава России*

Рублёвское шоссе, 135; 121552, Москва, Россия; 8 (919) 772-58-22

Реологические свойства крови помимо гемодинамики определяются уровнем гематокрита, состоянием клеточного (количество тромбоцитов и их функциональная активность) и плазменного звена гемостаза (уровень фибриногена, Д-димера, естественных антикоагулянтов, фибринолиза).

Низкий уровень естественного антикоагулянта антитромбина является причиной недостаточной эффективности расчетных доз гепарина во время искусственного кровообращения и в ближайшем послеоперационном периоде. Значительное снижение уровня антитромбина (АТ), протеина С (ПС), свободного протеина S (PS) в процессе выполнения операции может являться причиной повышенного риска возникновения тромбозов в послеоперационном периоде. Актуально оценить уровень естественных антикоагулянтов у кардиохирургических пациентов до и после оперативного вмешательства.

Материал и методы. Обследовано 37 больных ИБС в сочетании с патологией митрального клапана (группа 1), 10 больных расслаивающей аневризмы аорты (группа 2) и 30 здоровых доноров. Всем пациентам выполнено хирургическое лечение в условиях длительного искусственного кровообращения. В каждой группе проведен анализ коагулограммы, включая уровень антитромбина, протеина С, свободного протеина S.

Результаты. Активность естественных антикоагулянтов в группе 1 до начала операции составила: АТ – 81 (72; 92)%, ПС – 89 (79; 100)%, PS – 82 (71; 92)%. К моменту окончания операции: АТ – 58 (48; 65)%, ПС – 61 (54; 72)%, PS – 62 (53; 67)%. Уровень естественных антикоагулянтов в группе 2 на первом этапе исследования: АТ – 82 (74; 85)%, ПС – 92 (85; 110)%, PS – 81 (76; 94)%; на втором этапе исследования: АТ – 64 (59; 74)%, ПС – 68 (63; 95)%, PS – 61 (57; 82)%. В обеих группах исследования исходный уровень естественных антикоагулянтов был статистически значимо ниже, чем в контрольной группе и снижался к концу операции ($p < 0,05$).

Заключение. Данной категории пациентов показан мониторинг активности естественных антикоагулянтов для оценки реологии крови и, при необходимости, их коррекция с целью профилактики профилактики тромбозов и рационализации гепаринотерапии в раннем послеоперационном периоде.

Механотропное формование – принципы и реализация

Mechanotropic Spinning—Principle and Realization

Скворцов И.Ю., Малкин А.Я., Субботин А.В., Котомин С.В., Куличихин В.Г.

Россия, Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский пр., 29

amber5@yandex.ru

Процесс формования волокон реализуется за счет одноосного растяжения полимерного раствора с последующей фиксацией структуры получаемого волокна в следствии его высушивания или вынужденного фазового разделения, обусловленного изменением температуры или специальным осадительным составом. В то же время, известно явление вынужденного фазового разделения, вызываемого высокими сдвиговыми или продольными напряжениями. Данный подход реализуется в электроформовании, а в случае выбора подходящих параметров может быть осуществлен в сухом процессе, получившим название «механотропное формование». Явление выделения растворителя за счет деформации капли раствора описано в множестве работ, с которыми можно ознакомиться в обзоре (Polymers 2018, 10(8), 856; <https://doi.org/10.3390/polym10080856>). В то же время, в ранее проведенных экспериментальных работах рассмотрено образование волокна при растяжении раствора до постоянной длины. Данная работа является их логическим продолжением и рассматривает варианты получения волокна механотропным способом в режиме непрерывного формования.

В качестве объектов исследования были выбраны растворы ПАН (производства GoodFellow AN316020) в ряде растворителей, обладающих различным сродством к полимеру (диметилсульфоксид, диметилацетамид (ДМА) диметилформамид, N-метилпирролидон, а также раствор жесткоцепного полимера 5(6)амин-2(р-фениламин)бензимидазол с терефталойлхлоридом и р-фенилендиамином (СФАБИ) в ДМА с добавлением LiCl.

Важной особенностью проведенной работы является визуализация процесса растяжения, с фиксацией продольных напряжений, возникающих при формовании волокна. Для этого была собрана лабораторная установка на базе реометра Rheostess RS600 с цилиндрическим узлом для приемки волокна, сопряженная с микроскопом, позволяющим снимать видео в высоком разрешении с частотой 60 кадров/сек. Схема представлена на Рис. 1.

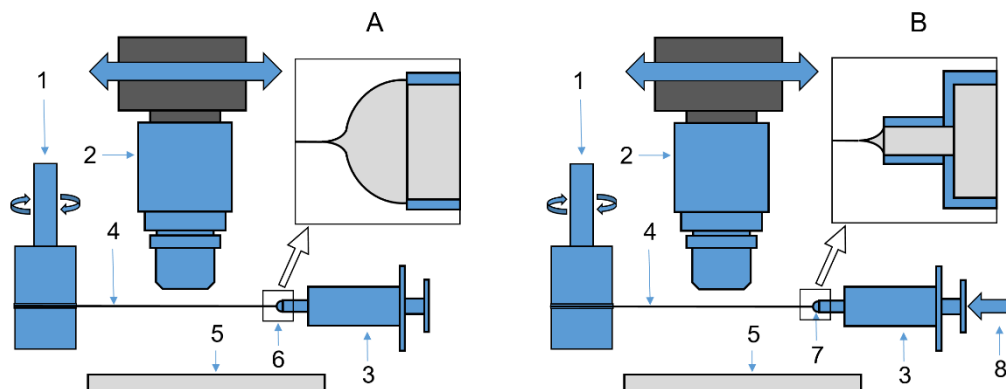


Рис. 1. Схема установки формирования волокна. А – формирование из капли; В – формирование из фильеры. 1 – реометр с приемным цилиндром; 2 – камера, перемещаемая соосно волокну; 3 – шприц с полимерным раствором; 4 – монофиламент; 5 – подсветка; 6 – капля раствора; 7 – фильера; 8 – дозатор раствора с постоянным расходом.

Процесс растяжения был исследован в двух режимах формирования: с поверхности капли и из капилляра. Показано, что для формирования с поверхности капли чрезвычайно важным является создание среды для исключения процессов высыхания/загелевания на ее поверхности, в то время как формирование из капилляра происходит стабильно в комнатных условиях.

На Рис. 2 представлены этапы выделения растворителя в результате фазового разделения, по мере вытягивания волокна. На Рис. 3 зависимость продольной вязкости от скорости деформации.

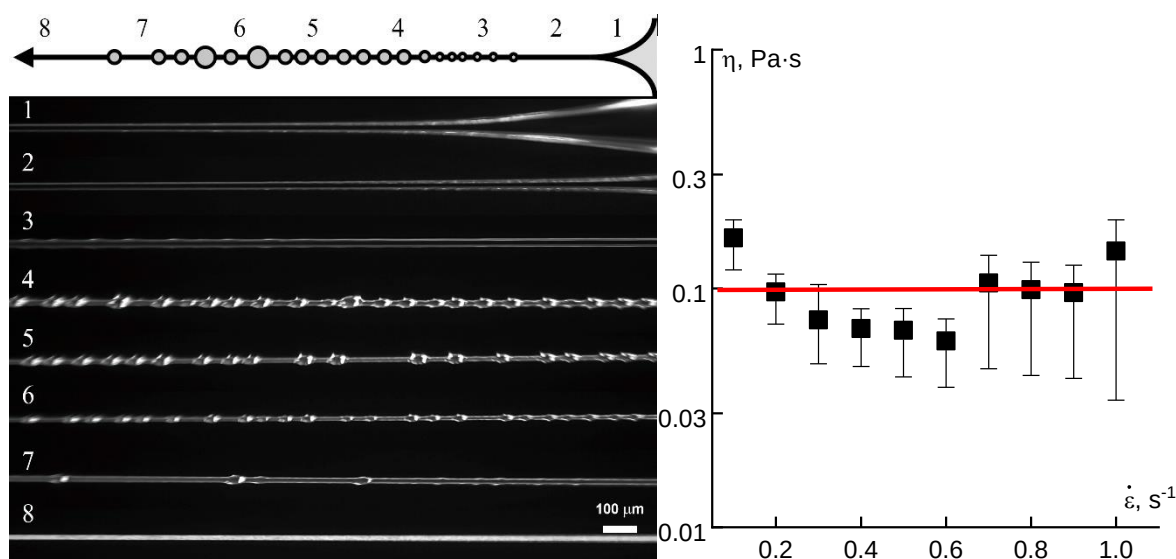


Рис. 2. Эволюция выделения растворителя из раствора по мере удаления от фильеры для раствора СФАБИ.

Рис. 3. Зависимость продольной вязкости от скорости деформации для раствора ПАН в ДМСО.

Данные зависимости носят единый качественный характер для исследованных полимерных систем, что позволяет говорить о принципиальной возможности создания новой

технологии формования волокон на основе эффекта фазового разделения вследствие сильных растягивающих напряжений.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант № 17-79-30108).*

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН

Реологический фактор в твердофазных технологиях получения изделий

Столин А.М., Бажин П.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. академика А.Г. Мерджанова Российской академии наук

amstolin@ism.ac.ru

Важный вопрос промышленного применения композитов на основе органических и неорганических соединений состоит в получении изделий заданной формы и размеров из порошковых материалов или предварительно полученных твердых заготовок. В наиболее распространенных традиционных методах переработки этих материалов в изделия используются катализаторы и растворители, а также длительные технологические операции нагрева для перевода материала в вязко-текучее или высокоэластическое состояния и его последующее охлаждение. При этом возникает ряд принципиальных трудностей, связанных с неоднородным пространственно-временным распределением температуры, а длительность операций лимитирует общую производительность перерабатывающего оборудования. Поэтому актуально создание альтернативных технологий производства изделий из полимерных материалов, при этом важным являются разработки экологически чистых и ресурсосберегающих технологических процессов твердофазной технологии, которые лишены вышеперечисленных недостатков. С помощью твердофазных технологий решаются задачи получения материалов с повышенными качественными показателями вследствие развития пластической деформации материала в условиях высокого гидростатического давления (объемная и листовая штамповка, твердофазная и гидростатическая экструзия, прессование, прокатка и др.).

Реализация любого способа получения изделий базируется на способности горячей массы материала к макроскопическому сдвиговому деформированию. До сих пор общие закономерности структурообразования и формования изделий из порошков органических и неорганических соединений в условиях высокотемпературного деформирования мало изучены, хотя решения этих проблем представляют большой интерес как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения.

Целью предлагаемого доклада является обсуждение новых методик, связанных с твердофазными технологиями переработки полимерных материалов на основе политетрафторэтилена. Особое внимание уделено методическим аспектам малоизученной проблеме формования полимерных материалов. Дано определение критерия формуемости, как характеристики самого процесса высокотемпературного сдвигового деформирования материала. Предложен метод свободного сжатия для определения указанного критерия, не привязанный к конкретному технологическому оборудованию. Обсуждается реологический

подход к нахождению оптимальных условий прессования полимерных порошковых заготовок. В рамках этого подхода существенно облегчается оценка требуемых значений давления, обеспечивающих заданные значения плотности и целостности заготовки. Даны примеры практического приложения твердофазных методов для получения изделий различного функционального назначения из полимерных материалов на основе фторопласта.

Реологические методы в отраслях пищевой промышленности

Стрелюхина А.Н., Мачихин С.А.

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»

alstrel@rambler.ru

Рассмотрим некоторые аспекты применения реологических методов в пищевой промышленности.

Первый аспект - расчеты технологического оборудования. Необходимо рассматривать систему «машина-продукт» как единое целое. Взаимодействие и взаимовлияние частей этой системы достаточно корректно могут быть описаны только реологическими методами. Сложность заключается в том, что с одной стороны, реологические характеристики перерабатываемого продукта определяют нагрузки, давление и т.д.- то, что необходимо для прочностных и надежность расчетов машин и аппаратов. С другой стороны, механические, тепловые и иные воздействия на материал приводят к изменению реологических характеристик. И здесь возникает проблема – необходимо иметь реологические приборы, учитывающие влияние воздействий, имеющих место в реальных условиях. Создавались приборы, позволяющие проводить измерения с учетом давления, вибрационного воздействия и др. Очевидно, такая работа будет продолжена. Заметим, что для расчетов оборудования, для использования в уравнениях течения, в деформационных зависимостях необходимо иметь реологические характеристики в натуральной размерности. Никакие условные размерности для аналитики использованы быть не могут.

Второй аспект – управление технологическими процессами. Многие пищевые процессы связаны с получением и обработкой многокомпонентных гетерогенных систем со сложными химическими, физико-химическими, биохимическими свойствами (например, гомогенизация или эмульгирование, образование пен и т.д.). Управление такими процессами может осуществляться не только изменением состава, технологических и физических параметров, но также изменением количества вложенной различными способами механической энергии, изменением параметров электрофизического воздействия.

В пищевых отраслях шире начинают применять мехатронные системы, мехатронные технологические линии. Компьютерные программы становятся для них неотъемлемой конструктивной частью оборудования, определяющей параметры действия всей механики машин и параметры воздействия на перерабатываемый материал. Для создания и эффективного использования таких программ нужны, как минимум, алгоритмы преобразования продукта по всем стадиям - от сырья до готового продукта, т.е. алгоритмы реологических расчетов и методы, и приборы непрерывного контроля состояния перерабатываемых продуктов.

Третий аспект – образование. Несомненный интерес представляет знание реологических процессов, зависимостей и характеристик сырья, полуфабрикатов и готовой продукции (для образовательного процесса при обучении, переподготовке и повышении квалификации специалистов пищевых производств). Они позволяют проследить логику причинно-следственных связей от ошибки в технологическом процессе к дефекту изделий. Это особо важно при разработке и внедрении образовательных симуляторов. Логика такова: при возникновении нарушений в технологическом процессе возможно изменение реологических характеристик полуфабрикатов, которые могут быть определены современными средствами измерений, что позволяет предсказать дефект готовых изделий. Это дает возможность обучаемым осмыслить причины возникновения отклонений от технологических норм и понять (выбрать) методику устранения возникших несоответствий.

В заключение мы хотели бы выделить некоторые направления, по которым с целью развития пищевой индустрии необходимо проведение работ и исследований в области инженерной реологии. Тематика этих направлений следующая.

- Информационно-измерительные системы для определения реологических характеристик пищевых продуктов.
- Классификация пищевых продуктов по текстурным признакам и наиболее информативные реологические характеристики для определения показателей текстуры готовых изделий.
- Реологические расчеты систем «продукт – технологическая машина» при создании современного оборудования, оптимизации конструкций и технологических режимов.
- Алгоритмы реологических преобразований растительного сырья и полуфабрикатов в технологических процессах.
- Контроль и управление реологическими свойствами пищевых масс при протекании различных технологических операций за счет подбора различных модификаторов и стабилизаторов структуры и установления оптимальных значений механической и тепловой энергии, необходимой для получения пищевых продуктов с определенными показателями текстуры.

Особенности течения крови в артериях, пораженных стенозом

Blood flow in stenosis arteries

Тазюков Ф.Х., Кутузова Э.Р., Тазюкова А.Ф. *, Кутузов А.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

near221291@gmail.com

Поражения элементов кровеносной системы являются следствием имеющихся нарушений в организме человека и причиной многих смертельно опасных состояний. Несмотря на множество инструментальных средств диагностики, математическое моделирование в настоящее время может быть успешно использовано как вспомогательное средство для прогнозирования и постановки диагноза, определения дальнейшей тактики лечения и формирования целостной картины заболевания. К ряду наиболее опасных патологий сердечно-сосудистой системы можно отнести наличие стеноза. Это заболевание является как следствием, так и причиной опасных для жизни состояний. В силу малого по значению характерного размера элемента кровеносной системы (1-3 мм) и умеренного значения числа Рейнольдса (100), кровь принимается как жидкость, проявляющая неньютоновские свойства при течении в пораженных элементах кровеносной системы. Для моделирования ее течения была использована модель FENE-P.

Схематичное представление элемента кровеносной системы представлено на рис. 1. Ширина канала принята $H=3$ мм, ширина просвета составляет 50% $h=1,5$ мм, протяженность стеноза $d=6$ мм.

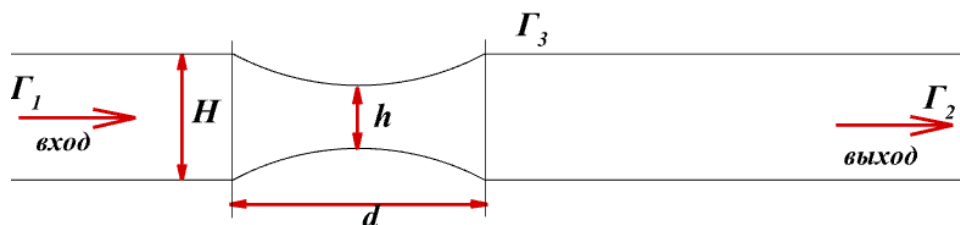


Рис.1 – Форма канала

Кровь предполагается несжимаемой упруговязкой жидкостью с заданной средней плотностью ($\rho=1000$ кг/м³), динамической вязкостью при нулевой скорости сдвига ($\eta_0=0,005$ Па·с) и временем релаксации $\lambda=0.0189$ с.

Движение крови по кровеносной системе описывается уравнениями движения и неразрывности:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \tilde{\tau}, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (2)$$

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 ($We=0.01$), число Рейнольдса ($Re=100$), степень распутывания макромолекулы белка ($L^2=50, 500$), коэффициент ретардации ($\beta=0.1$).

На входе в канал (Γ_1) задается постоянство горизонтальной компоненты скорости и равенство нулю вертикальной компоненты скорости:

$$U_x = const, \quad U_y = 0. \quad (3)$$

Для формирования установившегося профиля скорости, то есть для предотвращения влияния заданного профиля скорости во входном сечении на течение в центральной части канала, длина входной части канала выбрана как 4 ширины.

На выходе из канала (Γ_2) задаются «мягкие» условия:

$$\frac{\partial U_x}{\partial x} = 0, \quad U_y = 0, \quad \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial x} = 0. \quad (4)$$

Граничные условия (8) означают, что течение на выходе принимается установившемся с однородными профилями скорости и напряжения. В соответствии с тестовыми расчетами, выбранная длина выходной части как 20 ширин также является подходящей для выполнения условия (4).

На твердых стенках канала (Γ_3) задается «условие прилипания»:

$$U_x = 0, \quad U_y = 0. \quad (5)$$

При этом $U_x=0$ означает, что отсутствует скольжение, а $U_y=0$ означает непроницаемость стенки для жидкости. В начальный момент времени во всей области течения величины скорости принимаются равными нулю.

В статье приведены линии тока для моделей ньютоновской и неньютоновской упруговязкой жидкости (FENE-P), изолинии разности главных напряжений, касательных напряжений, а так же распределения основных характеристик по линиям сечения в области стеноза и после него. Показано влияние степени распутывания макромолекул белка на поведение кровотока. Распутывание макромолекулы ($L^2>500$) ведет к тому, что в пораженном стенозом элементе кровеносной системы образуется «трубка» ориентированных макромолекул от центральной части стеноза вдоль по течению, перекрывая застойные области, а течение жидкости приобретает асимметричную форму течения.

Вязкость продуктов при подборе химического реактора

Фролова М.А.

ООО «СинЭкс»

info@sineks.ru

В лаборатории вязкость продуктов обычно измеряют вискозиметрами. Вязкость неньютоновских жидкостей (в том числе полимеров) часто измеряют ротационными вискозиметрами, например, цилиндр-в-цилиндре. При этом надо помнить, что геометрия системы оказывает большое значение на результат. Химический реактор можно рассматривать как большой вискозиметр, где емкость – это неподвижный цилиндр, а мешалка – вращающийся «цилиндр».

При комплектации химического реактора очень важно учесть вязкость продукта, но ориентироваться на данные, полученные на классических вискозиметрах, довольно сложно. Надо учитывать несколько сопутствующих моментов: объём и геометрия ёмкости, геометрия и размеры мешалки, скорость вращения, заполнение реактора. Нельзя результаты, полученные в колбе, напрямую переносить на химический реактор.

В лабораторных реакторах можно контролировать изменение вязкости продукта по изменению крутящего момента (нагрузки на вал) привода мешалки. В настоящее время на рынке есть несколько производителей, которые выпускают мешалки с подобной опцией. Если по ходу синтеза вязкость продукта будет увеличиваться, то масса продукта будет «нагружать» перемешивающий элемент и привод мешалки. В какой-то момент привод может начать терять обороты, и вообще остановиться, если у него «не хватит сил» провернуть продукт.

С другой стороны, рост вязкости может означать начало химической реакции (например, полимеризации), которая иногда может быть не желательной. Иногда для подавления такой реакции используют: резкое охлаждение продукта, добавление реагента и т.п. В таких случаях удобно автоматизировать процесс и связать с мешалкой термостат или дозирующий насос.

Ниже приводится таблица результатов перемешивания густого обойного клея с помощью одного и того же привода (макс. нагрузка на вал 100 Нсм) в реакторе 2 л и в реакторе 10 л с помощью перемешивающих элементов 3-х типов (якорного, спирального и пропеллерного).

Тип элемента (мешалки)	Реактор 2 л	Реактор 10 л
Якорная мешалка	18 Нсм – 70 об/мин	109 Нсм – 70 об/мин
Спиральная мешалка	22 Нсм – 105 об/мин	76 Нсм – 442 об/мин
Пропеллерная мешалка	23 Нсм – 770 об/мин	2 Нсм – 482 об/мин

На реакторе 2 л ставилась задача посмотреть, какая максимальная скорость мешалки может быть получена при одинаковых нагрузках на вал. Хорошо видно, как различаются скорости перемешивания с разными типами мешалок.

На реакторе 10 л мы, наоборот, хотели понять максимальную нагрузку на вал при одинаковых скоростях. С якорной мешалкой привод достиг своего максимума по допустимой нагрузке и стал самостоятельно снижать скорость: мы задавали 80 об/мин, но реальная максимальная скорость была 70 об/мин.

Перемешивающий элемент оказывает сопротивление потоку продукта при перемешивании. Чем меньше площадь сечения мешалки (меньше сопротивление потоку), тем большую скорость перемешивания можно задать. Якорные и рамные мешалки оказывают максимальное сопротивление, поэтому, чем больше вязкость продукта, тем «более сильным» должен быть привод мешалки.

Пропеллерные перемешивающие элементы хороши для невязких продуктов. В такой среде они позволяют легко перемешивать слои продукта снизу вверх. Но в вязких системах они не способны перемешать весь объём даже на максимальных скоростях.

Спиральные мешалки часто используются для перемешивания сыпучих материалов, пульп, суспензий. Они оказывают не очень большое сопротивление потоку, и способны поднять продукт снизу вверх. На наш взгляд их можно применять для работы с вязкими средами, если важно обеспечить перемешивание слоев.

Как правило, для вязких продуктов в химических реакторах используют якорные или рамные мешалки. К таким мешалкам надо подбирать «сильный» привод. Сила привода определяется не только мощностью, но и максимальной нагрузкой на вал. Этот параметр есть и для лабораторных, и для промышленных приводов мешалок.

Таким образом, при комплектации химического реактора необходимо учитывать несколько факторов, в том числе вязкость продукта. Порой, чтобы лучше объяснить разработчику вязкость среды, проще её сравнить с доступными продуктами питания (вода, растительное масло, кефир, сгущенка, мед и т.п.). Важно также правильно подобрать форму перемешивающего элемента и привод мешалки. Программы управления позволяют задокументировать результаты синтеза или автоматизировать процесс подавления нежелательной химической реакции, связав показания мешалки с другим оборудованием.

Использование времени релаксации для оценки реологических свойств вязкоупругих криогелей

Фуфаева М.С., Манжсай В.Н., Алтунина Л.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской академии наук

634055, Россия, Томск, проспект Академический, 4

maria81@ipc.tsc.ru

Водные растворы поливинилового спирта (ПВС) после замораживания и последующего их оттаивания в области положительных температур переходят из вязкотекучего состояния в упругие полимерные тела – криогели, способные к большим обратимым деформациям. Кристаллизация водных растворов ПВС протекает при температуре 0°C и ниже, а температура плавления полученных из них эластичных образцов заметно больше и превышает 70°C. Наличие специфических свойств у формируемых таким простым способом криоструктуратов позволяет использовать их в хозяйственной деятельности.

После цикла замораживания – размораживания из водных растворов ПВС различных концентраций формировали цилиндрические образцы эластичных криогелей и исследовали их упругие свойства на установке, принцип работы которой основан на реологической модели Максвелла. Значения мгновенных модулей упругости криогелей с различным содержанием ПВС, рассчитанные по закону Гука, представлены на рисунке 1.

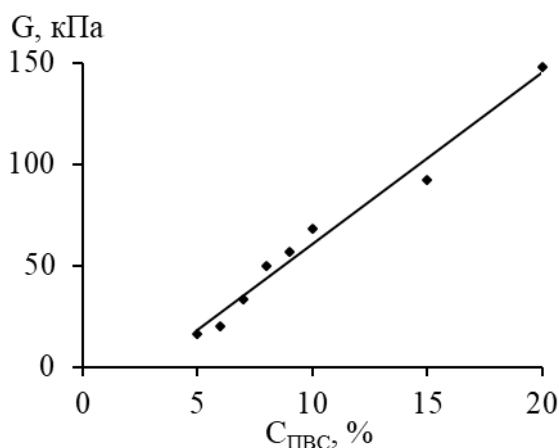


Рис. 1 – Зависимость модуля упругости криогелей от концентрации ПВС при относительной деформации образцов $\gamma = 0,1$.

Из рисунка 1 видно, что при увеличении концентрации ПВС от 5 % до 20 % мас. модуль упругости криогелей возрастает по линейному закону от ~15 до 150 кПа.

Но поскольку в процессе релаксации напряжения или развития деформации во времени их численные значения постоянно изменяются, то более объективной оценкой реологических свойств криогелей является время их релаксации $\theta = \eta/G$.

Экспериментально определили изменение (уменьшение) внутреннего напряжения в деформированных образцах двухкомпонентных криогелей (ПВС и вода), которое с достаточно хорошей достоверностью аналитически описывается уравнением Максвелла $\tau = \tau_0 \cdot \exp(-t/\theta)$. На рисунке 2 представлены линейные графические зависимости в виде $\ln(\tau_0/\tau) = f(t)$, на которых времена релаксации (θ) образцов численно равны величинам, обратным тангенсам угла наклона прямых, и рассчитывались по формуле $\theta = t / \ln \frac{\tau_0}{\tau}$.

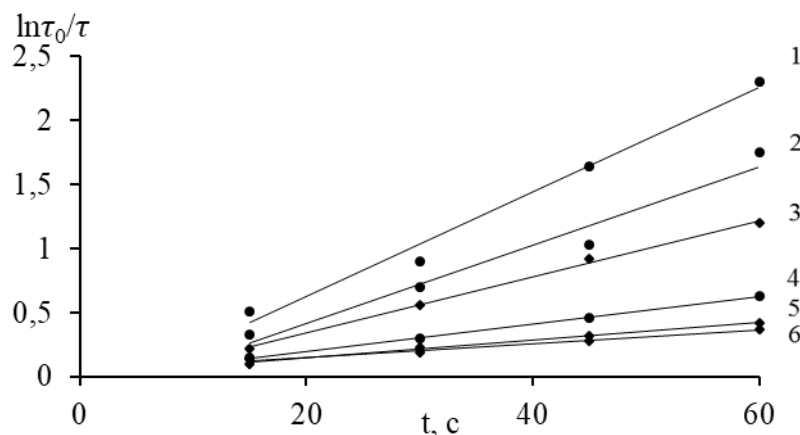


Рис. 2 – Зависимость величины $\ln(\tau_0/\tau)$ от времени для криогелей, сформированных на основе водных растворов образцов ПВС различной концентрации:
1 – 5 %; 2 – 6 %; 3 – 7 %; 4 – 8 %; 5 – 9 %; 6 – 10 %.

Рассчитанные количественные значения времен релаксации образцов криогелей, сформированных из исходных растворов разного состава, представлены на рисунке 3.

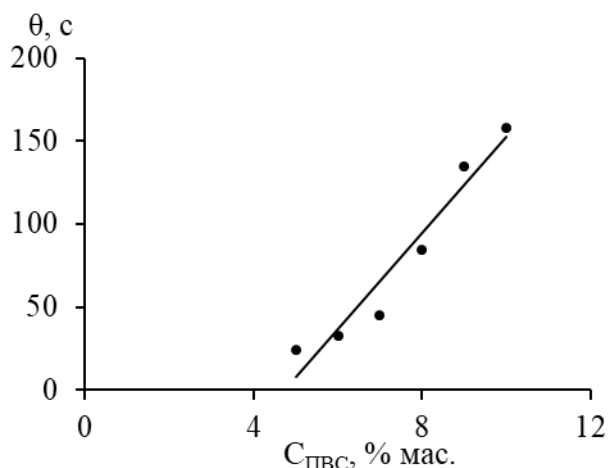


Рис. 3 – Зависимость времени релаксации криогелей от концентрации ПВС

В работе также были установлены зависимости времени релаксации образцов от молекулярной массы ПВС и от числа циклов замораживания – оттаивания, а также от присутствия в криогелях, кроме воды и ПВС, других компонентов неорганической и органической природы.

Может ли возникать ЖК-состояние в олигомерных ионных жидкостях под воздействием сдвигового поля вблизи перехода твердое тело - жидкость?

Шумский В.Ф., Шевченко В.В.*, Гуменная М.А.*, Гетманчук И.П.*, Королович В.Ф.**,
Стрюцкий А.В.*, Клименко Н.С.*, Давиденко В.В. *, Игнатова Т.Д. *, Сыровец А.П. *,
Воронцова Л.А.**

**Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии
наук Украины, Харьковское шоссе 48, Киев, 02160, Украина*

***School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia
30332 (USA)*

vfshumskiy26@gmail.com

Методом ротационной вискозиметрии в различных динамических режимах исследовали реологическое поведение протонной олигомерной ионной жидкости катионного типа (ОИЖ), которая характеризуется наличием гибкой олигооксиэтиленовой цепи с относительно жесткими фрагментами на концах, в области перехода твердое тело – жидкость.

В линейной области деформирования при температурах $T \leq 20^\circ\text{C}$ ОИЖ ведет себя как упругое твердообразное тело: компоненты комплексного модуля сдвига ($G' \approx 10^7$ Па, $G'' \approx 10^6$ Па) не зависят от частоты и температуры. При этом комплексная динамическая вязкость не зависит от температуры и снижается при увеличении частоты (в логарифмических координатах зависимость линейна с наклоном ≈ 1 , что является формальным признаком существования предела текучести). В нелинейной области периодического деформирования наблюдали кроссовер зависимостей модулей упругости и потерь от амплитуды, что свидетельствовало о достижении критического значения напряжения сдвига, в результате чего ОИЖ переходила в жидкое состояние ($G'' > G'$).

Установлена удовлетворительная корреляция температурных зависимостей теплофизических характеристик (ДСК), интенсивности светорассеяния и вязкоупругих характеристик ОИЖ. Этот результат, а также анализ данных по оптической микроскопии ОИЖ позволил сделать допущение возможности существования ЖК-состояния в узкой области температуры от 22 до 28°C . Нами была оценена величина параметра асимметрии $p = l/d$ (где l и d – соответственно длина и диаметр жесткого мезогенного блока) для молекул ОИЖ, содержащих жесткие и гибкий фрагменты цепи: $p = 2,55$. Условием формирования ЖК-структуры для нематиков является величина критической концентрации мезогенных групп $\phi^* = A/p = A/2,55$ (где A – постоянная величина для данного вещества). Из условия $\phi^* < 1$ следует, что константа A должна быть $< 2,55$. Исходя из структурной формулы ОИЖ, включающей две жесткие мезогенные группы и один гибкоцепной фрагмент цепи, концентрация мезогенных групп составляет $\phi_{\text{мг}} \approx 0,7$. Учитывая, что величина ϕ^* не должна

превышать 0,7, произвольно принимаем $\varphi^* = 0,6$. Тогда $A = \varphi^* \times 2,55 = 1,53$. Эта величина несколько ниже значения A для растворов свободно-сочлененных полугибких цепей. Однако, учитывая тот факт, что надмолекулярная структура ИЖ характеризуется высокой степенью самоорганизации и наличием трехмерной сетки из анионов и катионов, а также принимая во внимание амфифильность ионных жидкостей, обусловленную тем, что катион состоит из полярной и неполярной групп, можно допустить возможность формирования ЖК-упорядоченности для исследованной ОИЖ в указанном интервале температуры. Именно амфифильность и обеспечивает механизм упорядочивания в ЖК-структуры. Также обсуждена возможность формирования лиотропных ЖК-структур в вышеуказанной области температур для смесей ОИЖ –ПЭГ (полиэтиленгликоль) при концентрации ПЭГ до 30 мас.%.

Исследование эффекта скольжения расплавов литевых и экструзионных полимерных материалов

Study of polymer melts sliding effect injection molding and extrusion materials

Юркин А.А., Суриков П.В., Симонов-Емельянов И.Д.

РТУ МИРЭА (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова)

Москва, пр. Вернадского, 78

plastmassy@mitht.ru

Переработка полимерных материалов и композиций на их основе требует решения ряда технологических проблем, связанных с течением их расплавов. Для повышения перерабатываемости и регулирования вязкостных свойств в состав полимерных материалов вводят реологические добавки различной природы и термодинамической совместимости. Актуальной задачей технологии переработки полимерных материалов является оценка эффективности действия реологических добавок при течении расплавов полимерных материалов в режиме скольжения и разработка высокотехнологичных литевых и экструзионных полимерных материалов с повышенной текучестью и перерабатываемостью.

В работе на примере введения в ПЭНП марки 10803-020 стеариновой кислоты марки SA 5518 и полиэтиленового окисленного воска марки Luwax OA2 продемонстрировано воздействие, оказываемое добавками при содержании от 0,1 до 1,0 об. %, на характер течения расплава, приводящее к появлению скольжения по стенке канала капилляра. Добавки вводили в ПЭНП смешением на лабораторных вальцах. Реологические свойства композиций исследовали на капиллярном вискозиметре Dynisco LCR 7000 с применением капилляров с разной длиной и диаметром канала. Полученные данные позволили разработать методику оценки эффективности действия добавки. За основные показатели были приняты: скорость пристенного скольжения при заданном напряжении сдвига на стенке капилляра, критическая концентрация для начала скольжения, объемный расход, обеспечиваемый скольжением, доля расхода, обеспечиваемого скольжением, и напряжение сдвига, при котором проявляется эффект скольжения.

В работе приведены значения порогового напряжения, при котором наблюдается скольжение в процессе течения промышленно выпускаемых полимерных материалов, содержащих различные реологические добавки. Показано, что пороговое значение напряжения зависит от природы полимера, термодинамической совместимости добавки с полимером, ее содержания и режима переработки. Впервые определены доли вклада эффекта скольжения в общий расход при течении расплавов различных полимерных материалов и установлены силоскоростные и температурно-временные параметры процессов переработки, при которых течение полимеров полностью переходит в режим скольжения. Показано, что эффект скольжения наблюдается при критической концентрации реологической добавки в

полимере при заданных силоскоростных и температурно-временных параметрах процесса переработки. Определены значения критических концентраций для высокоэффективных реологических добавок, что позволяет провести оптимизацию составов полимерных материалов с реологическими добавками по предложенным критериям.

Проведенное на кафедре Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова исследование эффекта скольжения расплавов полимерных материалов позволило разработать и апробировать методику оценки эффективности действия реологических добавок.

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 «КДСО»

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

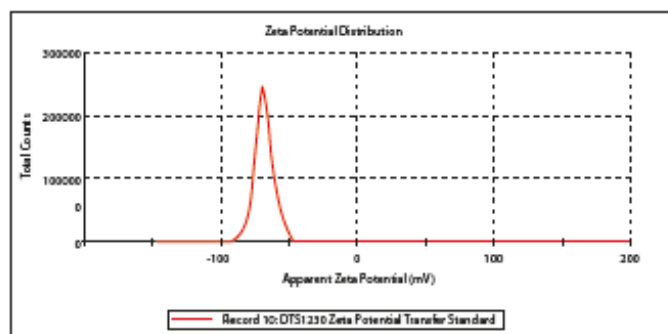
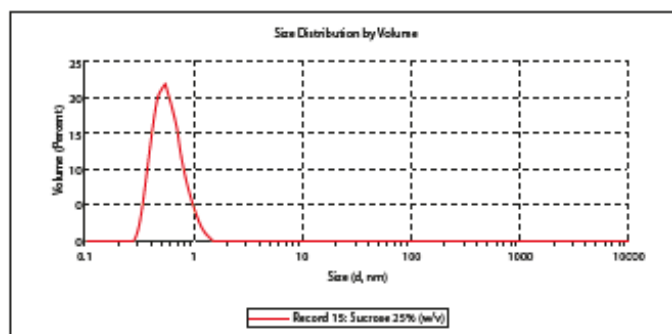
E-mail: sales@kdsi.ru



СЕРИЯ ZETASIZER

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



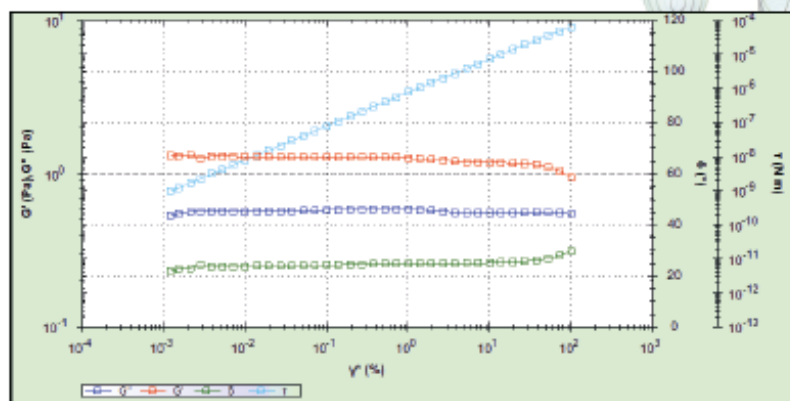
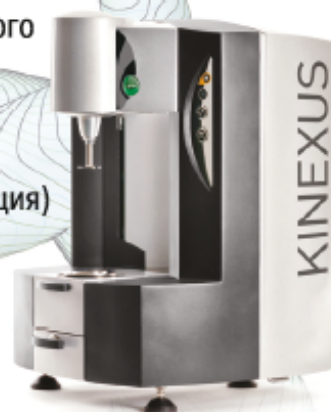
РОТАЦИОННЫЕ РЕОМЕТРЫ KINEXUS

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 gSpace
- Широкий выбор измерительных геометрий
- Полное протоколирование истории эксперимента
- Уникальные модули температурного контроля кассетного типа



MCR 702 Multi[®]™

Новый уровень исследований

Реометр будущего: 4 в 1

- DMA при изгибе, растяжении и сжатии
- DMA при кручении
- Реологические измерения
- Термомеханический анализ



Anton Paar



СПИСОК АВТОРОВ

А

Arinstein A.	13
Аверкиев С.В.	98
Адамян А.Н.	70
Алентьев Д.А.	51
Алтунина Л.К.	101, 165
Андрианова Я.В.	40
Анохина Т.С.	65
Аринина М.П.	43, 93
Артыкова Д.М.-К.	47
Аскадский А.А.	133

Б

Бадархаев Б.В.	85
Бадмаев Б.Б.	85
Бажин П.М.	45,104,149,157
Базилевский А.В.	17
Бакыт А.Е.	47
Балабаев Н.К.	49
Бальжинов С.А.	85
Беленко Е.В.	148
Белоусов С.И.	116
Бермешев М.В.	51
Бермешева Е.В.	51
Бичевий Л.С.	100
Боаз М.	21
Бовальдинова К.А.	53
Богословский А.В.	56, 101
Борносуз Н.В.	83
Бородин И.П.	49
Быков А.Г.	19
Быкова Н.Ю.	58

В

Вагнер С.А.	32
Варфоломеева Л.А.	60
Васильев А.М.	63
Васильев Г.Б.	21
Виноградов М.И.	65, 125
Виноградов Ю.А.	68
Вишневецкий Д.В.	70
Возняковский А.П.	72
Волков Е. В.	75
Воронцова Л.А.	167
Вуль А.Я.	116
Вшивков С.А.	77, 152

Г

Gomze L.A.	15
Gomze L.N.	15
Ганиев С.Р.	79
Гафиятуллина С.И.	81
Герасин В.А.	123, 135
Гетманчук И.П.	167
Говоров В.А.	82, 112
Годунов О.А.	37
Горбунова И.Ю.	83, 100
Грачев В.С.	35
Громовых Т.И.	35, 125
Гуменная М.А.	167
Гуменный И.В.	84

Д

Давиденко В.В.	167
Дембелова Т.С.	85
Демьянов А.А.	87
Деркач С.Р.	103

Е, Ж, З

Евтушенко А.М.	89
Жирнова Е.В.	91
Журавский Н.А.	106
Замятин А.А.	128
Заславски Е.	21
Затонских П.В.	125
Зуев К.В.	93
Зуссман Э.	21

И

Ибатуллин И.М.	81
Иванов В.С.	96
Иванова А.И.	70
Игнатенко В.Я.	23
Игнатова Т.Д.	167
Ильин С.О.	23

К

Канатьева А.Ю.	118, 121
Карабельская О.А.	98
Касилов В.П.	79
Касимова А.	47
Кербер М.Л.	83, 100
Киреев В.В.	83
Кирсанов Е.А.	24
Кислогубова О.Н.	79
Клещева Н.А.	135
Клименко Н.С.	167
Климович Л.Г.	153
Клюжин Е.С.	77
Кожевников И.С.	101
Колотова Д.С.	103
Константинов А.С.	104
Коробко Е.В.	106
Королев А.А.	121

Королович В.Ф.	167
Коротченко А.Ю.	110
Корячкин В.П.	108
Костенко В.А.	100
Котомин С.В.	110, 141, 147, 154
Кравченко И.В.	32
Крашенинникова И.Г.	89
Кузин М.С.	60, 112
Кузнецов А.С.	114
Кузнецов Н.М.	116
Кузнецова Л.К.	65
Кузнецова О.П.	150
Кузьмин Н.И.	68
Куличихин В.Г.	26, 60, 65, 112, 125, 154
Курганов А.А.	118, 121
Куренков В.В.	123
Курменев Д.В.	79
Кутузов А.Г.	161
Кутузова Э.Р.	161

Л, М

Лапшин Д.В.	128
Левин И.С.	142
Магсумова А.Ф.	81
Макаров И.С.	65, 125
Макарова Д.Н.	85
Маковецкий А.А.	128
Максимов А.С.	131
Малкин А.Я.	26, 28, 43, 93, 147, 154
Манжай В.Н.	165
Маслов П.М.	79
Мацеевич Т.А.	133
Мачихин С.А.	63, 159
Меняшев М.Р.	123, 135
Мешков И.Б.	139

Мещанов Б.В.	153	Рыбка М.М.	153
Микаилова А.М.	114	Рындин А.А.	63
Микаилова С.М.	114		
Мирзоев А.А.	137	С	
Миронова М.В.	65, 139	Sjöblom J.	103
Митюков А.В.	110, 141	Самсонова Н.Н.	153
Михайлов П.А.	142	Самсонова Т.И.	68
Москалец А.П.	51, 53	Семаков А.В.	26
Мусабеков К.Б.	47	Сердюк Е.А.	153
		Сивов Н.А.	135
Н, О		Симонов-Емельянов И.Д.	147, 169
Неверовская А.Ю.	72	Сиротин И.С.	83
Неклюдова А.А.	87	Скворцов И.Ю.	60, 112, 154
Новикова З. А.	106	Скворцова З.Н.	35
Новосадов В.С.	30, 145	Смульская М.А.	135
Носков Б.А.	19	Смыковская Р.С.	150
Онучин Д.В.	83	Сопотов Р.И.	100
Отвалко Ж.А.	72	Стипанюк К.В.	131
		Столин А.М.	45, 104, 149, 157
П		Стрелюхина А.Н.	63, 159
Павлючкова Е.А.	147	Стрюцкий А.В.	167
Патлажан С.А.	32	Субботин А.В.	33, 154
Пахомов П.М.	40, 70	Сулаберидзе В.Ш.	87
Плетнев М.Ю.	148	Сулдина Ж.И.	152
Покидько Б.В.	148	Суриков П.В.	34, 169
Полетаева Г.С.	153	Сыровец А.П.	167
Полякова М.Ю.	23		
Попова Т.П.	118, 121	Т	
Прокопец А.Д.	149	Тазюков Ф.Х.	161
Проскурин Д.В.	148	Тазюкова А.Ф.	161
Прут Э.В.	150	Траскин В.Ю.	35
Р		Ф	
Рогальская Е.А.	153	Федюшкин А.И.	75
Рожков А.Н.	17	Филатов С.Н.	83
Русинова Е.В.	77, 152	Филатов Ю.Н.	135

Френкин Э.И.	141
Фролова М.А.	163
Фуфаева М.С.	165
Х	
Харькова Е.М.	123
Хижняк С.Д.	40, 70
Хохлов А.Р.	53
Ч	
Чанг Р.	21
Чвалун С.Н.	116
Чегрина Л.В.	153
Черных В.Я.	37, 58, 89, 91

Ш

Шабеко А.А.	110
Шамбилова Г.К.	82, 112
Шевченко В.В.	167
Шилов И.П.	128
Ширяева В.Е.	118, 121
Шумский В.Ф.	167

Э, Ю

Эйдельман Е.Д.	116
Юдина Е.Б.	116
Юркин А.А.	169
