Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Секция Научного совета РАН по физической химии «Коллоидная химия и физико-химическая механика»

Реологическое общество имени Г. В. Виноградова

IV конференция молодых учёных





РЕОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМ

22—24 июня 2015 года Москва

УДК 52 135:541.186/6

В сборнике помещены программа и тексты докладов IV конференции молодых учёных «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем».

Тематика докладов охватывает широкий круг актуальных проблем реологии полимеров, дисперсных, биомедицинских и пищевых сред, а также физико-химической механики гетерофазных систем. Сборник представляет интерес для научных работников, студентов высших учебных заведений, аспирантов, врачей-практиков, инженерно-технического персонала, связанного с формованием полимерных материалов, композитов и производством пищевых продуктов.

Доклады публикуются в авторской редакции. Организационный комитет не вносил изменений в тексты докладов, за исключением изменений в оформлении, необходимых для достижения единообразия вёрстки.

СВЕДЕНИЯ О КОНФЕРЕНЦИИ

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

В.Г. Куличихин (председатель)

Н.М. Задымова, Л.И. Иванова, Ф.А. Куликов-Костюшко, А.Я. Малкин, А.В. Семаков, В.Г. Сергеев, З.Н. Скворцова, В.Ю. Траскин, Н.Б. Урьев, Э.И. Френкин

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ И РЕГЛАМЕНТ

Конференция проводится по адресу: химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, Москва.

Открытие конференции — в 10:00 22 июня 2015 года. Закрытие конференции 24 июня 2015 года. Все доклады устные. Доклады авторов, которые не смогли приехать на конференцию, включены в раздел «Заочная сессия» сборника.

На лекции выделяется 40 минут, на доклады — не более 15 минут, включая ответы на вопросы.



СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ



22 ИЮНЯ. УТРЕННЯЯ СЕССИЯ. НАЧАЛО 10:00

- о Открытие конференции (10:00–10:10)
- ▶ ЛЕКЦИЯ (40 минут). А.Я. Малкин. Реология суспензий (ИНХС РАН, Москва)
- М.П. Аринина*, С.О. Ильин. Реология смесей эпоксидного олигомера с полиэфирами (ИНХС РАН, Москва)
- М.Ю. Полякова, Е.А. Карпухина, В.В. Макарова, С.О. Ильин*. Реологические свойства смесей полимеров и наночастиц оксида кремния с модифицированной поверхностью (ИНХС РАН, Москва)
- Д.А. Мерзликина, Г.В. Пышнограй*, Н.А. Черпакова. Реологическая модель для описания вискозиметрических течений расплавов разветвлённых полимеров (АлтГПУ, Барнаул)

Кофе-брейк 15 минут

- В.С. Ерасов*, Я.Н. Газина, М.Ю. Плетнев, Б.В. Покидько. Реологические свойства деформируемой стекающей пены, содержащей твёрдые частицы (МИТХТ, Москва)
- С.А. Вагнер*, С.А. Патлажан. Особенности течения степенной жидкости в канале с супергидрофобной стенкой. Численное моделирование (ИПХФ РАН, Черноголовка)
- Г.А. Павлова*, Н.В. Жиронкина, А.З. Зарганаев, Д.В. Онучин, И.С. Сиротин, М.Л. Кербер, И.Ю. Горбунова. Влияние циклофосфазена на свойства эпоксидного клея холодного отверждения (РХТУ, Москва)
- И.С. Макаров*, Л.К. Голова, Л.К. Кузнецова, А.В. Ребров, А.К. Беркович, И.Ю. Скворцов. Смесевые волокна на основе сополимеров полиакрилонитрила и целлюлозы как прекурсоры углеродных волокон: получение совместных растворов, реология, структура и свойства (ИНХС РАН, Москва)
- Н.М. Аветисян, С.А. Зинович, И.Г. Пышнограй*, И.В. Третьяков. Исследование влияния диссипативной функции на процесс получения полимерной плёнки из расплава (АлтГТУ, Барнаул)
- Д.Н. Макарова*, Т.С. Дембелова, Б.Б. Бадмаев. Вязкость жидкостей при малых градиентах скорости течения (ИФМ СО РАН, Улан-Удэ)

Обед (14:00-15:00)

22 ИЮНЯ. ВЕЧЕРНЯЯ СЕССИЯ. НАЧАЛО 15:00

- ▶ ЛЕКЦИЯ (40 минут). А.В. Семаков. Фазовый распад растворов полимеров, инициированный деформацией (ИНХС РАН, Москва)
- А.К. Беркович*, Н.А. Гвоздик, В.Г. Сергеев. Влияние газовой атмосферы на процесс термической стабилизации полиакрилонитрильного волокна (химфак МГУ, Москва)
- П.В. Затонских*, А.В. Семаков. Реология растяжения струй растворов полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде в условиях фазового распада (ИНХС РАН, Москва)
- И.Ю. Скворцов*, А.В. Семаков. Роль сетки зацеплений при растяжении растворов полимеров (ИНХС РАН, Москва)
- М.М. Лапшина*, Е.А. Карпушкин, В.Г. Сергеев. Особенности реологического поведения систем ПАН—УНТ-ДМСО, связанные со структурообразованием в сдвиговом поле (ФНМ МГУ, Москва)

Кофе-брейк 15 минут

- ► ЛЕКЦИЯ (40 минут). Е.А. Карпушкин. Структурно-механические исследования полимерных гелей (химфак МГУ, Москва)
- Т.В. Перевозова*, А.Н. Адамян, Д.В Аверкин, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов. Реологические свойства низкоконцентрированных гидрогелей на основе аминокислоты L-цистеин и нитрита серебра (ТвГУ, Тверь)
- А.Е. Кузнецов, М.Ю. Толстых*, К.Б. Кошелев. Зависимость гидродинамических характеристик течения полимерного расплава в сходящемся канале от температуры (АлтГТУ, Барнаул)
- Я.В. Андрианова*, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.М. Пахомов. Исследование реологических свойств цистеин-серебряного раствора и гидрогеля на его основе (ТвГУ, Тверь)

- ► ЛЕКЦИЯ (40 минут). З.Н. Скворцова. Деформационные свойства гетерофазных систем с жидкими включениями (химфак МГУ, Москва)
- И.Ф. Газизуллин*, Д.Н. Зубов. Транспортные свойства дисперсных систем с жидкими прослойками (химфак МГУ, Москва)
- Я.И. Симонов*, И.Ф. Газизуллин. Деформация кальцита в присутствии жидкой фазы (химфак МГУ, Москва)
- М.В. Михеев*, П.М. Бажин, А.М. Столин. Влияние добавок титана на реологические свойства шихтовой заготовки для СВС-экструзии материала на основе дисилицида молибдена (ИСМАН РАН, Москва)
- З.Т. Турганов*, А.М. Столин, П.М. Бажин, П.А. Столин. Влияние сдвиговой высокотемпературной деформации на свойства и структуру СВС-материалов (МИСиС, Москва)

Кофе-брейк 15 минут

- ► ЛЕКЦИЯ (40 минут). В.Ю. Траскин. Современные проблемы физико-химической геомеханики (химфак МГУ, Москва)
- В.В Честнова*, Д.Д. Хайдапова. Методические особенности определения реологических свойств почв методом амплитудной развертки на модульном реометре MCR-302 (ф-т почвоведения МГУ, Москва)
- Б.В. Покидько*, М.Ю. Плетнев, В.С. Ерасов. Исследование релаксации структур водных бентонитовых гелей (МИТХТ, Москва)
- Э.М. Храмченков*, М.Г. Храмченков. Реологические особенности процессов массообмена в геологических системах (КФУ, Казань)
- Л.О. Ахуба*, Л.И. Ершова, Л.М. Мещерякова. Характеристика реологических свойств крови у больных хроническим миелолейкозом (НИИЭПиТ АНА, Сухум)

Обед (14:00-15:00)

23 ИЮНЯ. ВЕЧЕРНЯЯ СЕССИЯ. НАЧАЛО 15:00

- ► ЛЕКЦИЯ (40 минут). В.И. Ролдугин. Влияние дисперсности наночастиц на температуру стеклования полимерных нанокомпозитов (ИФХЭ РАН, Москва)
- С.В. Емельянов*, Н.Б. Урьев, А.А. Соболев. Влияние совместного воздействия сдвиговой деформации и ортогональной осцилляции на реоэлектрические свойства бинарных дисперсий на основе различных углеродных наполнителей (ИФХЭ РАН, Москва)
- А.А. Баскаков*, С.М. Кишилов, С.О. Ильин. Реологические свойства растворов сополимеров акрилонитрила и акриламида, синтезированных классической и контролируемой радикальной полимеризацией, в органических растворителях (ИНХС РАН, Москва)
- И.С. Флягина*. Квантово-химическое моделирование влияния механоактивации на разрыв С-С связей в полимерах (ИФХЭ РАН, Москва)
- И.В. Кучин*, Н.Б. Урьев. Моделирование свойств коагуляционных структур дисперсных систем в динамических условиях (ИФХЭ РАН, Москва)

Кофе-брейк 15 минут

- И.М. Харламова*, М.А. Барташевич. Влияние дисперсных наполнителей на реологическое поведение клеевых композиций для мебельных и столярно-строительных производств (ИТМО НАНБ, Минск)
- В.В. Куренков*. Эволюция структуры нанокомпозиционного лакокрасочного покрытия на различных этапах его формирования (ИНХС РАН, Москва)
- Е.С.Сермяжко*, Е.В. Коробко, З.А. Новикова. Особенности реологического поведения жидкостных дисперсий с комплексной дисперсной фазой в электрическом поле (ИТМО НАНБ, Минск)
- В.А. Говоров*, Э.И. Левин. Получение и стабилизация высококонцентрированной суспензии оксида алюминия в воде (МЭИ, Москва)
- М.Р. Алиева*, Д.А. Куряшов. Реологические свойства межфазных адсорбционных слоёв, образованных катионными ПАВ в эмульсионных технологических жидкостях (КНИТУ, Казань)
- К.В. Зуев*, А.П. Ижик, А.О. Шумилин, Н.Б. Урьев. Реологические свойства нанодисперсий аэросила, полученных в разных дисперсионных средах (ИФХЭ РАН, Москва)

24 ИЮНЯ. УТРЕННЯЯ СЕССИЯ. НАЧАЛО 10:00

- ► ЛЕКЦИЯ (40 минут). П.В. Проценко. Капиллярные явления в металлических расплавах (химфак МГУ, Москва)
- В.В. Королев*, С.Н. Жевненко. Поверхностная диффузия меди в присутствии паров свинца (химфак МГУ, Москва)
- Е.В. Акимов*, В.А. Ломовской, Е.Н. Саунин, В.Д. Саков. Регенерируемые фильтры для очистки топлив от механических примесей и воды (МИТХТ, Москва)
- И.С. Кожевников*. Сканирующая тензиометрия и поверхностная активность гетероатомных компонентов высокосмолистой нефти (ИХН СО РАН, Томск)
- Я.А. Городнюк*, Ю.А. Пенкина, Г.В. Авраменко, А.В. Семаков. Микрокапсулирование масляной дисперсии в процессе фазового распада водного раствора желатина на границе фаз масло—вода (РХТУ, Москва)

Кофе-брейк 15 минут

- Т.В. Бранцева*, С.В. Антонов, С.О. Ильин, А.В. Костюк, В.Я. Игнатенко, Н.М. Смирнова. Реологические свойства суспензий полиизобутилен монтмориллонит и их влияние на сопротивление статическим сдвиговым нагрузкам (ИНХС РАН, Москва)
- А.А. Иванова*, А.В. Шибаев. Влияние концентрации углеводорода на реологические характеристики растворов цилиндрических мицелл поверхностно-активных веществ в присутствии полимера (физфак МГУ, Москва)
- А.Л. Квятковский*, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова. Влияние коионов неорганических солей на реологию системы цилиндрических мицелл катионного поверхностно-активного вещества (физфак МГУ, Москва)
- А.Р. Идрисов*, Д.А. Куряшов. Реологические свойства мицеллярных растворов цвиттерионного ПАВ эруциламидопропилсульфобетаина (ЭАСБ) (КНИТУ, Казань)
- А.А.Кухтенкова*, Н.А. Абатурова, Н.Ю. Ломовская. Физико-химические свойства поливинилового спирта и поливинилформаля (МИТХТ, Москва)
- о Закрытие конференции

ЗАОЧНАЯ СЕССИЯ

- Е.В. Гаража*, Е.Н. Тумаев. Конвективный массоперенос в расплаве при выращивании кристаллов методом Чохральского (КубГУ, Краснодар)
- В.Ю. Ильин*, О.А. Чикова, В.С. Цепелев, В.В. Вьюхин. Вязкость расплавов системы Cu–Bi– Sn–In–Pb эквиатомных составов (УрФУ, Екатеринбург)
- Д.С. Колотова*, Ю.А. Кучина, С.Р. Деркач. Реологические свойства концентрированных эмульсий, стабилизированных смесями желатины с хитозаном (МГТУ, Мурманск)
- А.Ф. Магсумова*, А.А. Шергин. Реологические свойства смесевых композиций на основе эпоксидных смол (КНИТУ-КАИ, Казань)
- Н.И. Соколан*, Н.Г. Воронько, С.Р. Деркач. Реологические свойства гидрогелей на основе стехиометричных (био)полиэлектролитных комплексов желатина—хитозан (МГТУ, Мурманск)
- Т.С. Солиман*, А.Г. Галяс, С.А. Вшивков. Влияние магнитного поля на структуру и реологические свойства растворов эфиров целлюлозы (УрФУ, Екатеринбург)

лекция Реология суспензий

А.Я. Малкин

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

alex_malkin@mig.phys.msu.ru

Суспензии самого различного типа занимают огромное место в живой природе, технике, повседневной жизни. Постоянный интерес к суспензиям как одному из классических представителей гетерофазных систем проявляет физика и механика, коллоидная химия и биология. Что может быть более важным, чем основа жизни — кровь, представляющая собой суспензию!

Суспензиям посвящали свои работы классики естествознания. Может быть, одной из самых цитируемых работ в мировой научной литературе является исследование А. Эйнштейна, посвящённое вязкости разбавленных дисперсий. Существуют тысячи публикаций, в которых рассматриваются различные аспекты физики и реологии суспензий. Это обусловлено многообразием явлений и эффектов, связанных с суспензиями различной природы. А если вспоминать о практических приложениях, то список публикаций становится почти бесконечным. И что важно подчеркнуть — он продолжает непрерывно пополняться новыми научными результатами.

Настоящая публикация представляет собой краткий обзор того нового, что появилось в этой области за последнее десятилетие, причём основное внимание уделяется высококонцентрированным суспензиям, интерес к которым был особенно велик

При рассмотрении механизмов явлений, происходящих при деформировании дисперсных систем, следует учитывать два определяющих фактора — характер распределения диспергированных частиц в ограниченном объёме (их упаковка) и взаимодействия между частицами. В качестве первичного доминантного механизма обсуждаемых явлений следует остановиться, прежде всего, на роли геометрического фактора — пространственном распределении частиц.

Что касается концентрационной зависимости вязкости как первой фундаментальной проблемы, рассматриваемой в реологии суспензии, то очевидно, что разбавленные дисперсии ведут себя как ньютоновские жидкости, а их вязкость возрастает с увеличением концентрации дисперсной фазы. Рост диссипативных потерь а затем и другие искажения гидродинамического потока, приводящие к росту сопротивления течения. Это приводит к линейной, а затем и более сильной концентрационной зависимости вязкости. Существует огромное количество вариантов описания этой зависимости, которые обобщены в форме некоторой «универсальной» зависимости в обзорах [1, 2]. Естественной границей построенных зависимостей был концентрационный предел структурного стеклования ϕ_{e} .

Для концентрационной зависимости вязкости η (ϕ) суспензий в диапазоне объёмных концентраций ϕ от 0 до ϕ_g , оставив *в стороне эффекты, связанные с физикохимическими взаимодействиями*, удалось записать следующую формулу [2]:

$$\eta_r \equiv \frac{\eta(\phi)}{\eta_0} = \left[\frac{\phi_g - \phi}{\phi_g (1 - \phi)}\right]^{-\frac{\phi_g}{(1 - \phi_g)}},\tag{1}$$

где ϕ — объёмная концентрация и η_0 — вязкость дисперсионной среды.

Модельные расчёты роли чисто геометрического фактора, при котором возникает трёхмерная пространственная структура, ответственная за твердообразное состояние ниже предела текучести, показывает, что этому отвечает концентрация порядка

 $\phi_p = 0.281 \pm 0.003$ [3]. Это — один из фундаментальных параметров для суспензий. Однако предел текучести, обусловленный физико-химическими взаимодействиями, которые приводят к образованию супрамолекулярной структуры, может возникать при исключительно низких концентрациях дисперсной фазы порядка 6 · 10⁻⁴ % [4].

Область концентрацией между φ_p и φ_g представляет особый интерес для реологии, поскольку именно здесь начинают проявляться различные особенности неньютоновского поведения дисперсной системы, зависящие от её состава. Обсуждению природы предела текучести, σ_Y , и его зависимости от концентрации дисперсной фазы посвящены многочисленные оригинальные публикации и обзоры (см., например, [5–9] и многочисленные ссылки на ранние публикации, содержащиеся в этих работах). Новые данные по определению предела текучести в броуновских и неброуновских концентрированных дисперсиях твердых сфер, демонстрирующие существование различных механизмов достижения предела текучести, приводятся в [10]. К числу последних результатов в этой области относится публикация [11], в которой критерий текучести для трёхмерного деформирования был записан идентично известному критерию фон Мизеса для прочности твёрдых тел при трёхмерном нагружении:

$$\sqrt{0.5\sum_{i,j}\sigma_{ij}^2} = \sigma_{\gamma}.$$
 (2)

Наиболее очевидным свидетельством твердообразного состояния суспензии ниже предела текучести является независимость модуля упругости от частоты при малоамплитудных периодических колебаниях, как это показано на рис. 1. **G' G'**

Однако, если говорить о высококонцентрированных суспензиях, то здесь основной интерес представляют эффекты *дилатансии* и «защемления».

Дилатансия как физическое явление в реологии впервые была описана Рейнольсом, который таким термином назвал результаты следующего наблюдения: когда пешеход идет по мокрому песку, из него выдавливается вода, т. е. под действием сдвиговых деформаций объем системы увеличивается. Это явление обусловлено тем, что в многокомпонентных высококонцентрированных системах сдвиг возможен



Рис. 1. Частотные зависимости модуля упругости для суспензии SiO₂ [12].

только при смещении частиц дисперсной фазы в направлении нормальном по отношении к сдвигу, что и приводит к увеличению объема. Дилатансия возникает вследствие того, что диспергированные частицы перемещаются путем перекатывания друг по другу, тем самым. Такой механизм движения свойственен не только сухим гранулам, но и эмульсиям при напряжениях ниже предела текучести, [13, 14].

Одновременно под *дилатансей* понимается связанное с этим, но несколько иное явление: если объем системы ограничен (например, при сдвиговом течении) и твердые частицы не могут перемещаться свободно, то смещение частиц твердой фазы приводит к их уплотнению, усилению взаимодействия и, как следствие, росту вязкости. В предельном случае твердые частицы дисперсной фазы сцепляются столь сильно, что образуют пробку, среда становится твердообразной, полностью теряет текучесть. Дальнейшее увеличение нагрузки только усиливает прочность контактов, т.е. уплотняет пробку. Это явление называется защемлением (*jamming*).

Различаются два типа рассматриваемых явлений (рис. 2) — монотонное возрастание вязкости (continuous shear thickening, *CST*) и скачкообразное возрастание вязкости по достижении некоторой пороговой скорости сдвига (discontinuous shear thickening, *DST*), когда рост вязкости происходит в узком диапазоне напряжений и может быть настолько велик, что суспензия теряет текучесть и становится твердообразной (см. [15] и ссылки на многочисленные более ранние публикации, приводимые в этих работах).



Рис. 2. Два варианта дилатансии – *CST* (*a*) и *DST* (*b*). *I* – область твердообразного состояния ниже предела текучести; *II* – область твердообразного поведения, образовавшаяся в результате защемления.

Следует заметить, что *DST* связано с тиксотропией системы [16]. При этом *DST* возникает как коллоидных системах, так и в дисперсиях броуновских частиц, а сам эффект может трактоваться как фазовый переход – *динамическое стеклование*, вызванное деформированием [17–19]. Более того, было показано, что при сдвиговом деформировании возможно столь правильное структурообразование, что оно может рассматриваться как кристаллизация, и для этого процесса может быть рассчитана кинетика и по-



Рис. 3. Периодические колебания напряжения (характеризующего эффективную вязкость) при заданной скорости деформации 1% геля полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде. Глобальная скорость сдвига указана у кривых (по [26]).

строена неравновесная фазовая диаграмма [20].

Характер зависимости вязкости от скорости сдвига, показанный на рис. 2, действительно неоднократно обнаруживался экспериментально [21–23].

Таким образом, в дисперсиях, способных к дилатансии, скорее всего, существуют две области твердообразного состояния — в стационарном состоянии ниже предела текучести и при высокоскоростном деформировании в форме структурной самоорганизации. Возможность сосуществование нескольких структурных форм в концентрированных суспензиях, зависящих от напряжения сдвига, приводит к тому, что разрушение/образование структуры под действием напряжений носит динамический характер и может приво-

дить к автоколебаниям [12, 24–26], как показано, например, на рис. 3.

Для понимания относительной роли объёмного фактора при образовании защепления важно оценить предельную величину критической концентрации φ_g для чисто геометрической упаковки. Эта величина была определена экспериментально. Она оказалась равной 0.478 ± 0.003 (стеклянные сферы с диаметром 88—125 мкм) и 0.564 ± 0.004 (частички крахмала с диаметром 14 мкм) [27]. Последующие экспериментальные исследования показали, что критическая концентрация во всех случаях составляла $\varphi_g = 0.57$ [28]. Эта величина и есть предельная концентрация статистически плотной упаковки частиц сферической формы, которая отвечает структурному стеклованию

суспензии. Однако, следует заметить, что теоретическая оценка концентрации наиболее плотной статистической упаковки даёт несколько более высокое значение, равное 0.64 [29]. Различие между теоретическим пределом и экспериментальным значением φ_g , по-видимому, обусловлено влиянием механического трения между диспергированными частицами, не учитываемого в идеальной модели упаковки.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. W.R. Russel, N.J. Wagner, J. Mewis, J. Rheol., 57, 1555 (2013).
- 2. S.A. Faroughi, Ch. Huber, Rheol. Acta, 54, 85 (2015)
- 3. L.V. Woodcook, AIChE J., 58, 1610 (2002).
- 4. S. Ilyin, T. Roumyantseva, V. Spiridonova, E. Frenkin, A. Malkin, V. Kulichikhin, Soft Matter, 7. 9090 (2011).
- 5. J. Mewis, N.J, Wagner, Adv. Coll, Interface Sci. 147-148, 214 (2009)
- 6. D. Bonn, M.M. Denn, Science, 324, 1401 (2009).
- 7. M.M. Denn, D. Bonn, *Rheol. Acta*, **50**, 307 (2011).
- 8. A.Ya. Malkin, J. Non-Newton, Fluid Mech., 192, 48 (2013).
- 9. A.Ya. Malkin, V.G. Kulichikhin, Appl. Rheol., 25 (2015).
- 10. N. Koumakis, J. F. Brady, G. Petekidis, Phys. Rev. Lett., 110, 178301 (2013).
- 11. G. Ovarlez, Q. Barral. P. Coussot, Nature. Mater., 9, 115 (2010).
- 12. С.О. Ильин, А.Я. Малкин, В.Г. Куличихин, Коллоид. ж., 74, 492 (2012).
- 13. I. Masalova, M. Taylor, E. Kharatiyan, A. Ya. MalkinJ. Rheol., 49, 839 (2005).
- 14. A.Ya. Malkin, I. Masalova, J. Non-Newton. Fluid Mech., 147, 65 (2007)
- 15. E. Brown and H. M. Jaeger, J. Rheol., 56, 875 (2012).
- 16. D. Lootens, H. van Damme, Y. Hémar, P. Hébraud, Phys. Rev. Lett., 95, 268302 (2005).
- 17. E. Brown, H. M. Jaeger, Rep. Progr. Phys., 77, №. 4, Art. ID 046602 (2014).
- 18. L. Berthier, G. Biroli, Rev. Modern Phys., 83, 587-645 (2011).
- 19. J. Kaldasch, B. Senge, J. Laven, J. Thermodynamics, Art. ID 153854, 10 pages (2015).
- 20. P. Holmqvist, M.P. Lettinga, J. Buitenhuis, J.K.G. Dhont, Langmuir, 21 10976 (2005).
- 21. V.T. O'Brien, M.E. Mackley, J. Rheol., 46, 557 (2002).
- 22. Y.S. Lee. N.J. Wagner, Rheol. Acta, 42, 199 (2003).
- 23. X. Cheng, J. H. McCoy, J. N. Israelachvili, I. Cohen, Science, 333, 1276 (2011).
- 24. F. Bagusat, B. Böhme, P. Schiller, H.-J. Mögel. Rheol. Acta, 44, 313 (2005).
- 25. A.Ya. Malkin, S.O. Ilyin, A.V. Semakov, V.G. Kulichikhin, Soft Matter, 8, 2607 (2012).
- 26. A.Ya. Malkin, S.O. Ilyin, T.B. Roumyantseva, V.G. Kulichikhin, Macromolecules, 46, 257 (2013).
- 27. E. Brown, H.M. Jaeger, Phys. Rev. Lett., 103, 086001 (2009).
- 28. M. Jerkins, M. Schröter, H. L. Swinney, T. J. Senden, M. Saadatfar, T. Aste, Phys. Rev. Lett., 101, 018301 (2008).
- 29. C. S. O'Hern, L. E. Silbert, A. J. Liu, S. R. Nagel, Phys. Rev. E, 68, 011306 (2003).

Реология смесей эпоксидного олигомера с полиэфирами

М.П. Аринина, С.О. Ильин

ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

Marianna-16@bk.ru

В различных областях промышленности широко используются композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров. Однако применение таких материалов для изготовления ответственных изделий ограничено их низкими ударными показателями. Одним из вариантов уменьшения хрупкости композиций на основе эпоксидных олигомеров является их модификация термопластичными полимерами. Введение термопластов приводит к улучшению ударных характеристик композиций без снижения температуры стеклования и модуля упругости [1].

Реологические свойства имеют определяющее значение для эффективного смешения и переработки эпоксидных композиций. Исследование посвящено изучению реологических свойств смесей ароматических полиэфиров в эпоксидном олигомере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве эпоксидного олигомера использовали смолу ЭД-20, в качестве модификаторов — ароматические полиэфиры: полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭСФ); поликарбонат (ПК) и полиэфиримид (ПЭИ). Полисульфон и поликарбонат неограниченно растворимы в эпоксидном олигомере [2]. Смесь олигомера с полиэфиримидом характеризуется аморфным расслоением с ВКТС = 45 °C, а смесь с полиэфирсульфоном — аморфным расслоением с НКТС = 123 °C.

Реологическое поведение смесевых композиций ЭД-20 с полиэфирами изучали на ротационном реометре Physica MCR301 (Anton Paar) в режиме контролируемых напряжений с использованием узла геометрии конус-плоскость. Напряжение сдвига варьировали от 0.01 до 100 Па, температуру — от 20 до 200 °C. Динамические испытания проводили в области линейной вязкоупругости образцов в диапазоне угловых частот 0.0628-628 с⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые течения образцов смесей ЭД-20 с полиэфирами при комнатной температуре. Смеси с ПК, ПЭСФ и ПСФ (рис. 1, а — 1, в) демонстрируют ньютоновское поведение во всем диапазоне исследованных составов, что объясняется совместимостью компонентов смеси при данных условиях. Единственным исключением является смесь с ПЭИ (рис. 1, г), вязкость которой существенно снижается с повышением скорости деформирования, что объясняется гетерогенностью смеси.



Рис. 1. Кривые течения ЭД-20, модифицированного добавкой ПК (а), ПЭСФ (б), ПСФ (в) и ПЭИ (г) при 25 °С. Содержание полимера 0 (1), 4.8 (2), 9.1 (3) и 16.7% (4).

Растворимость ПЭИ повышается с увеличением температуры, что обуславливает переход от аномально-вязкого течения смеси к практически ньютоновскому (рис. 2).

На рис. 3 представлены частотные зависимости компонент комплексного модуля для всех исследованных систем при концентрации термопласта, равной 16.7%. Немодифицированный олигомер — типичная вязкоупругая жидкость, для которой в области линейной вязкоупругости и больших времён наблюдения модуль упругости возрастает с повышением частоты воздействия на материал по степенному закону с показателем степени, равным двум, а модуль потерь — с показателем степени, равным единице. Для смеси ЭД-20 с ПК в области низких частот компоненты динамического модуля описываются степенным законом с теми же показателями, как и для немодифицированного олигомера. С повышением частоты деформирования наблюдается тенденция к появлению плато высокоэластичности (для *G'*) и максимума на частотной зависимости *G.*" Для систем с ПЭСФ, ПСФ, ПЭИ характерно заметное структурирование, приводящее к снижению угла наклона частотных зависимостей и *G'*, и *G*".

Композиции с ПСФ, ПЭСФ и ПЭИ в исследованной области частот являются структурированными вязкоупругими системами, чьи модули потерь и упругости близки по величине и возрастают с повышением частоты по степенному закону с показателем степени, равным 0.6. Отличие тангенса угла наклона модуля упругости гомогенных систем от



Рис. 2. Кривые течения ЭД-20, модифицированного 16.7% ПЭИ, при 20 (1), 40 (2) и 50 °С (3).

классической величины 2.0, характерной для вязкоупругих монодисперсных полимеров, по-видимому, вызвано высокой полидисперсностью макромолекул компонентов в растворах (в сумме олигомера и полимера), а для смеси ЭД-20 с ПЭИ и гетерофазностью системы.



Рис. 3. Частотные зависимости модуля упругости (а) и модуля потерь (б) эпоксидного олигомера (*1*), модифицированного добавкой 16.7% ПК (*2*), ПЭСФ (*3*), ПСФ (*4*), ПЭИ (*5*) при 25 °C.

Зависимости вязкости исследуемых систем от температуры представлены на рис. 4. Для смесей с ПСФ и ПК зависимости монотонны, что указывает на отсутствие фазовых переходов в исследованном температурном диапазоне. В случае ПЭСФ в области высоких температур на кривых наблюдаются перегибы, свидетельствующие об изменении фазового состояния композиции.

выводы

Смеси, находящиеся в одно- или двухфазной области, различаются по реологическому поведению. Образцы совместимых компонентов представляют ньютоновские жидкости с вязкоупругим поведением, обусловленным высокомолекулярной природой модификаторов. Смеси ограниченно совместимых систем в гетерогенной области являются дисперсиями концентрированного раствора полимера в разбавленном, что обусловливает неньютоновское поведение композиции и, в пределе, вязкопластичность, как результат взаимодействия капель дисперсии с развитыми межфазными границами.

Авторы выражают благодарность Горбуновой И.Ю., Керберу М.Л., Сопотову Р.И. за предоставление образцов для испытаний.



Рис. 4. Температурная зависимость вязкости эпоксидного олигомера (1), модифицированного добавкой ПК (а), ПЭСФ (б), ПСФ (в) и ПЭИ (г) в количестве 4.8% (2), 9.1% (3), 16.7% (4) при скорости нагревания 10 град/мин и напряжении сдвига 10 Па.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Казаков С.И., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. / Высокомол. соединения. Серия А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1691.
- [2] Аринина М.П., Ильин С.О., Макарова В.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2015. Т. 57. № 2. С. 152

Реологические свойства смесей полимеров и наночастиц оксида кремния с модифицированной поверхностью

М. Ю. Полякова, Е. А. Карпухина, В. В. Макарова, С. О. Ильин

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

s.o.ilyin@gmail.com

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

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



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

Объектами исследования выступали наночастицы оксида кремния разного размера, к поверхности которых были привиты метильные или децильные группы. В качестве линейных полимеров (матриц нанокомпозитов) служили полиизобутилен и полидиметилсилоксан. Первый из них схож химическим строением с органической периферией модифицированных наночастиц, а второй — с их неорганическим ядром. Совместимость частиц и полимера определяли методом лазерной интерферометрии [2] по искажению интерференционной картины в зоне контакта между частицами и полимером при образовании раствора из-за разности показателей преломления исходных компонентов, а реологию смесей исследовали на ротационном реометре.

Наночастицы с метильным обрамлением неограниченно растворимы в полидиметилсилоксане и ограниченно в полиизобутилене. Увеличение длины функциональных групп на поверхности частиц приводит к потере неограниченной взаиморастворимости

частиц в полидиметилсилоксане и к улучшению их растворимости в полиизобутилене. В качестве примера, на рис. 1 показана интерферограмма, отражающая взаимодействие кремнезёма с децильными функциональными группами и полидиметилсилоксана. Загиб полос наблюдается, в основном, со стороны линейного полимера, что свидетельствует о предпочтительности диффузионного потока частиц в полимер. Тем не менее, фазовая граница присутствует, что говорит только о частичной совместимости компонентов. Тот же



Полиизобутилен

Наночастицы

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы полиизобутилен — наночастицы с децильным обрамлением.

функционализированный децильными группами кремнезём неограниченно растворим в полиизобутилене.

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

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



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

Вязкость смесей наночастиц и полимера в гетерофазной области фазовой диаграммы сложным образом зависит от скорости сдвига, демонстрируя изломы при низ-



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

ких скоростях сдвига и резкое снижение вязкости (почти на четыре порядка) при высоких скоростях. Их вязкоупругое поведение свидетельствует о превалировании упругости над вязкостью даже при малых частотах, что свидетельствует о сильном структурировании композиций в гетерофазной области составов (рис. 4).

Совместимость зависит от внешнего механического воздействия и под влиянием деформирования улучшается для частиц с меньшим размером ядра и снижается для бо́льших ядер. Доказательством этому служит скачкообразное повышение вязкости при интенсивном деформировании гетерогенных образцов и, наоборот, резкое её снижение для претерпевающих фазовый распад гомогенных растворов. Индуцированный сдвигом фазовый переход является обра-

тимым и после снятия воздействия система возвращается в исходное состояние (рис. 5).



Рис. 5. Кривые течения, полученные в режиме повышения и понижения скорости сдвига систем на основе полиизобутилена и наночастиц с децильным обрамлением. Размер наночастиц 0.6 (а) и 0.8 нм (б). Стрелками показано направление изменения скорости деформирования.

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

Авторы благодарны А.М. Музафарову и сотрудникам лаборатории синтеза элементорганических полимеров ИСПМ РАН им. Ениколопова за предоставление образцов для исследования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kazakova V.V., Zhiltsov A.S., Gorbatsevitch O.B., Meshkov I.B., Pletneva M.V., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2012. V. 22. № 3. P. 564.
- [2] Makarova V., Kulichikhin V. Interferometry. Research and Applications in Science and Technology. Ed. by Padron I. Rijeka, Croatia: InTech. 2012.
- [3] Карпухина Е.А., Ильин С.О., Макарова В.В., Мешков И.Б., Куличихин В.Г. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2014. Т. 56. № 6. С. 670.

Реологическая модель для описания вискозиметрических течений расплавов разветвлённых полимеров

Д.А. Мерзликина¹, <u>Г.В. Пышнограй²</u>, Н.А. Черпакова¹

1: Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова, Барнаул, Россия 2: Алтайский государственный педагогический университет, Барнаул, Россия

pyshnograi@mail.ru

В современных условиях все более важным становится проблема сокращения расходов при производстве и переработке полимеров. Решение этой задачи возможно в рамках оптимизации технологических процессов производства и переработки полимеров, что в свою очередь невозможно без построения математической модели поведения полимеров в различных условиях. Такая задача существенно усложняется при рассмотрении течений растворов и расплавов полимеров, поскольку имеют место нелинейные эффекты, которые необходимо учитывать.

Экспериментальные исследования различных полимерных жидкостей обнаруживают их нелинейное вязкоупругое поведение. Для описания такого поведения было предложено большое количество моделей, которые описывают реологическое поведение полимерных жидкостей, как на качественном, так и на количественном уровнях. Многомодовый характер динамики текучих полимерных сред или множественность релаксационных процессов проявляется уже в случае исследования течений разбавленных растворов гибкоцепных монодисперсных полимеров. Увеличение концентрации полимера в системе приводит к возникновению зацеплений макромолекул, их динамика становится более сложной, между частями макромолекулы возникают «длинномасштабные» взаимодействия. Это приводит к дополнительным слагаемым в тензоре напряжений полимерной системы или к учёту новых релаксационных процессов со «сверхмедленными» временами релаксации.

Несмотря на это, в основу описания динамики концентрированных полимерных систем должна быть положена достаточно надёжная реологическая модель, полученная с использованием мезоскопического подхода. В качестве такой модели в работе используется модифицированная реологическая модель Виноградова — Покровского. Особенностью этой модели является учёт тензорного характера коэффициента трения бусинок, который связан с наведённой анизотропией сдвигового потока. Такая анизотропия определяется размерами и формой макромолекулярного клубка и это приводит к появлению в уравнениях динамики соответствующих коэффициентов. Обобщение этой модели на многомодовый случай имеет вид:

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\sum_{\alpha=1}^{n} \frac{\eta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ik}^{\alpha}, \quad \frac{d}{dt} a_{ik}^{\alpha} - \nu_{ij} a_{jk}^{\alpha} - \nu_{kj} a_{ji}^{\alpha} + \frac{1 + (\kappa_{\alpha} - \beta_{\alpha}) a_{jj}^{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ik}^{\alpha} = \frac{2}{3}\gamma_{ik} - \frac{3\beta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} a_{ij}^{\alpha} a_{jk}^{\alpha} \quad (1)$$

Здесь *p* — гидростатическое давление; σ_{ik} — тензор напряжений полимерной системы; v_{ik} — тензор градиентов скорости; γ_{ik} — симметризованный тензор градиентов скорости; α — порядковый номер моды; *n* — количество учитываемых релаксационных мод или процессов; a_{ik}^{α} — безразмерный тензор дополнительных напряжений, соответствующих вкладу с номером α ; η_{α} — коэффициент сдвиговой вязкости моды с номером α ; τ_{α} — время релаксации моды с номером α ; $\kappa_{\alpha} = \kappa_{\alpha}(a_{jj}^{\alpha})$ и $\beta_{\alpha} = \beta_{\alpha}(a_{jj}^{\alpha})$ — параметры наведённой анизотропии, определяемые выражениями

$$\beta_{\alpha}(a_{jj}^{\alpha}) = \frac{f_{\alpha} + p_{\alpha}a_{jj}^{\alpha}}{1 + p_{\alpha}a_{jj}^{\alpha}}; \quad \kappa_{\alpha}(a_{jj}^{\alpha}) = 1, 2\beta_{\alpha}(a_{jj}^{\alpha}).$$
(2)

При работе с выражениями (2) вначале было сделано предположение, что значения параметров наведённой анизотропии не зависят или зависят незначительно от номера моды, однако, сравнение с экспериментами показало некорректность этого предположения, соответственно, необходимо вернуться к многомодовому приближению.

Так как влияние параметров наведённой анизотропии для каждой конкретной моды неодинаково, имеет смысл рассматривать каждую моду в отдельности, что отражено при записи выражений (2). Таким образом, система уравнений (1,2) определена с точностью до параметров: η_{α} , τ_{α} , f_{α} , p_{α} , q_{α} , которые подлежат определению из экспериментов. Число этих параметров достаточно велико, особенно при большом числе мод.

Вначале рассмотрим, как определить параметры η_{α} , τ_{α} . Это размерные параметры: η_{α} имеет размерность вязкости, τ_{α} — размерность времени. Для того чтобы подобрать значения параметров анизотропии были изучены вклады каждой из мод и значения f_{α} и p_{α} определялись на каждом из участков зависимости стационарной вязкости при одноосном растяжении. При этом было получено, что как f_{α} , так и p_{α} являются немонотонными функциями номера моды α . Вначале эти параметры возрастали с ростом α , а затем начинают убывать. При этом их максимумы приходятся на середину интервала изменения $\alpha = 5$. Поэтому в работе для этих параметров использовались выражения:

$$f_{\alpha} = \frac{B}{1 + (\alpha - \alpha_0)^2}; \quad p_{\alpha} = \frac{P}{1 + (\alpha - \alpha_0)^2} \tag{4}$$

При построении графиков, отражающих указанные зависимости, видно, что зависимость стационарной вязкости при растяжении носит немонотонный характер с одной или несколькими точками перегиба. С ростом параметра *В* величина максимума на этой зависимости уменьшается. При P = 0 немонотонный характер зависимости изменяется на монотонный. Таким образом, видно, что подбором параметров *В* и *Р* можно достаточно точно описать зависимость стационарной вязкости от скорости растяжения.

Также были построены градиентные зависимости вязкостей при сдвиге и растяжении, из которых видно, что модель (1) с достаточной точностью описывает аномалию сдвиговой вязкости и немонотонную зависимость элонгационной вязкости. При этом видно, что для модели (1) выполняется правило Кокса — Мерца (Cox–Merz). Также были приведены нестационарные зависимости установления вязкости и коэффициента первой разности нормальных напряжений при простом сдвиге. Из рисунков видно, что при малых скоростях сдвига наблюдается монотонный выход измеряемых значений на стационарное значение, а при больших скоростях сдвига измеряемые зависимости проходят через максимум.

Таким образом, можно сделать вывод, что хотя предложенная многомодовая модель и получена, как развитие теоретических представлений о динамике линейных полимерных цепей, тем не менее, она позволяет достаточно точно описывать стационарные и нестационарные зависимости вискозиметрических функций расплавов разветвлённых полимеров. При этом следует ожидать, что полученная здесь модель окажется пригодной и для концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров. Также можно использовать эту модель и для моделирования более сложных течений текучих полимерных сред. Авторы выражают глубокую признательность профессору Покровскому В.Н. за его интерес к работе и ряд существенных замечаний. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-41-04003 а_сибирь).

Реологические свойства деформируемой стекающей пены, содержащей твёрдые частицы

В.С. Ерасов, Я.Н. Газина, М.Ю. Плетнев, Б.В. Покидько

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия

klnmsckk@yandex.ru

В последнее время возобновился интерес к водным пенам, содержащим твёрдые частицы [1]. Такие пены имеют практическое значение, например, в технологиях, которые используются при освоении и эксплуатации нефтегазовых месторождений, при изготовлении тонкопористой керамики, катализаторов, изолирующих составов или зубных паст. Известно, что в зависимости от состава водные пены проявляют вязкоупругость и пластичность [1, с. 91–120, 2–4]. Остаются не вполне ясными принципы регулирования устойчивости пены, содержащей твёрдые дисперсии с субмикронным размером частиц. Мало данных о влиянии формы частиц на вязкость, структурообразование и устойчивость пен.

Цель исследования состояла в выяснении роли в реологии и синерезисе пены природы ПАВ-пенообразователя, а также тиксотропного полисахарида ксантан, частиц коллоидального кремнезёма и бентонитовой глины.

Для образования пены использовали 25 мМ водные растворы «высокопенных» ПАВ, а именно — лаурилсульфата натрия (SLS) и алкиламидопропилбетаина, где алкил — жирных кислот «кокосовой» фракции (САРВ). Наряду с ПАВ, для стабилизации пены использовали микробный гетерополисахарид ксантан (Kelzan, *CP Kelco*), коллоидальный кремнезем (Sorbosil AC39, *INEOS Silicas*) и природный фракционированный бентонит Даш-Салахнинского месторождения. Пену с кратностью 3—15 получали с использованием погружного миксера при 12000 об./мин. Реологические свойства пены исследовали с помощью ротационного вискозиметра «Полимер РПЭ-1М», внешний цилиндр которого имел сливное отверстие для определения скорости синерезиса пены в зависимости от скорости сдвига γ (c⁻¹). Дисперсионный анализ пен проводили, используя USB-микроскоп eScope Pro DP-M15 (×20), а фото обрабатывали с помощью Microsoft Visual Basic 6.0.

Пена, стабилизированная только SLS, имеет большую эффективную вязкость η, чем пена, стабилизированная САРВ. С добавлением 0,1 % ксантана вязкость пен, стабилизированных САРВ, повышается, особенно при малых значениях γ , тогда как вязкость пен с SLS, напротив, понижается. Введение в пену с САРВ и 0,1% ксантана твёрдых частиц приводит, как правило, к росту значений η. В случае пены, содержащей SLS и 0,1% ксантана, дополнительное введение твёрдых частиц (особенно бентонитовой глины), напротив, заметно понижает значения η.

Используя экспериментально определённые значения эффективной вязкости, были построены соответствующие кривые течения в координатах $\gamma = f(\tau)$ для различных времён жизни пены (для 5 мин. — см. рис. 1 и 2).

Обнаружено, что пены, стабилизированные SLS, как правило, обладают большими значениями статического τ_0 и бингамовского τ_b пределов текучести, по сравнению с аналогичными пенами, стабилизированными САРВ. Во всех случаях для пены с САРВ добавка 0,1% ксантана повышает значения пределов текучести, а для пены с SLS понижает. Дополнительное введение твёрдых частиц в случае пены с САРВ мало влияет на τ_0 и повышает τ_b , а в случае пен с SLS, приводит к снижению τ_0 и τ_b , особенно заметному в случае бентонитовой глины.



Рис. 1. Реологические кривые пены, стабилизированной САРВ (время жизни 5 мин). Состав пены: 1 - 25 мМ САРВ, 2 - 25 мМ САРВ и 0,1 % ксантана, 3 - 25 мМ САРВ, 0,1 % ксантана и 1,2% кремнезема, 4 - 25 мМ САРВ, 0,1 % ксантана и 1,2% бентонитовой глины.



Рис. 2. Реологические кривые пены, стабилизированной SLS (время жизни 5 мин). Состав пены: 1 – 25 мМ SLS, 2 – 25 мМ SLS и 0,1 % ксантана, 3 – 25 мМ SLS, 0,1 % ксантана и 1,2% кремнезема, 4 – 25 мМ SLS, 0,1 % ксантана и 1,2% бентонитовой глины.

Со временем, вследствие разрушения пены, происходит заметное снижение τ_0 и τ_b . Показано, что при малых и средних скоростях сдвига эффективная вязкость исследуемых пен хорошо описывается уравнением Гершеля — Балкли [1]. Были рассчитаны константы данного уравнения для всех исследуемых пен для времён их жизни 5 и 40 мин.

Исследован синерезис пен в условиях приложения сдвиговых деформаций. Добавление ксантана и рост его концентрации в пенах способствует повышению стойкости пены к синерезису, вследствие формирования тиксотропной структуры в пенных каналах и плёнках [5].

Для пен, стабилизированных САРВ и содержащих ксантан, как двухфазных, так и трёхфазных, синерезис, наблюдаемый в ходе эксперимента (40 мин) имеет место только при сравнительно низких концентрациях ксантана (0,1 %) и проявляется крайне незначительно при концентрации ксантана 0,2 %. Для двухфазных и трёхфазных пен, стабилизированных SLS и содержащих ксантан, синерезис наблюдается также при более высоких концентрациях ксантана (0,2 и 0,3%). Для пены с САРВ добавки твёрдых частиц при невысоких скоростях сдвига практически не влияют на скорость синерезиса, а при $\gamma \ge 43,6$ с⁻¹ в случае пены с бентонитовой глиной наблюдается резкий рост стекания и разрушения пены, по-видимому, связанный с разрывом пенных плёнок вследствие усиления хаотического движения пластинчатых частиц глины. Для пены, содержащей SLS и 0,1% ксантана добавки твёрдых частиц увеличивают скорость синерезиса.

В случае пен, стабилизированных только LSL либо САРВ, средний размер пузырьков быстро растёт с течением времени, а капиллярное давление, рассчитанное по уравнению Дерягина [6] уменьшается, что указывает на быстрое разрушение пены. Для пен с САРВ и 0,1% ксантана, а также при дополнительном вводе в пену частиц коллоидального кремнезёма или бентонитовой глины, происходит замедление укрупнения пенных пузырьков, особенно заметное в случае бентонитовой глины. Пластинчатые глинистые частицы, ориентируясь в направлении течения, образуют узкие, извилистые пути, затрудняющие межпузырьковую диффузию газа, что приводит к существенному росту устойчивости пен. В случае пен, стабилизированных SLS, добавление 0,1% ксантана практически не влияет на скорость укрупнения пузырьков, а дополнительный ввод глинистых частиц снижает её, но слабее, чем в случае пен с САРВ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Foam Engineering: Fundamentals and Applications / Ed. by *P. Stevenson*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2012. 532 p.
- Princen H.M., Kiss A.D. Rheology of foams and highly concentrated emulsions, III. Static Shear Modulus // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 112. P. 427–437.
- 3. Weaire D. The rheology of foam. Curr. Opinion Colloid Interface Sci. 2008. V. 13. P. 171-176.
- 4. Denkov, N.D., Tcholakova, S., Golemanov, K., Ananthpadmanabhan, K.P., Lips, A. The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology // Soft Matter. 2009. V. 5. P. 3389–3408.

- 5. Плетнев М.Ю., Терещенко Н.Б., Власенко И.Г., Иванова Н.Б. Синерезис и кинетика установления давления в каналах пен некоторых пенообразователей для пожаротушения // Коллоид. журн. 1988. Т. 50, № 1. С. 160–163.
- 6. Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Пены и пенные пленки. М.: Химия, 1990. 432 р.

Особенности течения степенной жидкости в канале с супергидрофобной стенкой. Численное моделирование

<u>С.А. Вагнер 1 , С.А. Патлажан 2 </u>

1: Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

2: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

vagnerserge@gmail.com

В докладе обсуждаются особенности течения неньютоновской жидкости в каналах микронных размеров. Такие каналы являются составной частью микрожидкостных устройств. Вследствие малых размеров, течение в микроскопических каналах характеризуется малыми числами Рейнольдса, что приводит к высокому гидродинамическому сопротивлению и затруднённому перемещению жидкостей. Одним из возможных решений данного вопроса является применение супергидрофобных (СГФ) поверхностей на стенках микроканалов. Такие поверхности представляют собой микроскопические текстуры, при соприкосновении с которыми жидкость не проникает в полости, которые остаются заполненными газом (состоянии Касси). В результате область контакта жидкости с СГФ-стенкой является неоднородной с чередованием твёрдых и газообразных областей. Сдвиговое течение над такой стенкой приводит к эффективному скольжению жидкости и, как следствие, снижению гидродинамического сопротивления.

В настоящей работе методами математического моделирования впервые изучено течение неньютоновской степенной жидкости Каро–Ясуда в канале с супергидрофобной стенкой. Рассчитаны эффективная длина скольжения вдоль и поперёк супергидрофобной текстуры, эпюры скоростей течения над твердыми и газообразными участками, среднее напряжение сдвига при различных значениях толщины канала, доли газообразных участков, числа Рейнольдса, а также при разных нелинейных характеристиках жидкости Каро–Ясуда. Проанализировано влияние локального изменения вязкости степенной жидкости на искомые характеристики течения. Изучены особенности поля возмущений скорости и установлены характерные отличия динамического поведения между рассматриваемой неньютоновской и ньютоновской жидкостями. Численные расчеты были реализованы на базе открытого пакета ОрепFoam с использованием метода конечных объемов.

Влияние циклофосфазена на свойства эпоксидного клея холодного отверждения

<u>Г.А. Павлова</u>, Н.В. Жиронкина, А.З. Зарганаев, Д.В. Онучин, И.С. Сиротин, М.Л. Кербер, И.Ю. Горбунова

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

gal62157664@yandex.ru

Перспективными материалами для создания клеев, работоспособных при низких температурах, являются эпоксидные полимеры. Эпоксидные клеевые композиции получили широкое распространение благодаря высоким прочностным свойствам, высокой адгезии к различным материалам, стойкости к воздействию внешних факторов, малой усадке. Особое значение имеют клеи "холодного" отверждения, т.к. в ряде случаев применение высоких температур затруднено или невозможно.

В настоящей работе исследовались композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отвердителя Л-20 (низкомолекулярный полиамид), модификатора циклофосфазена (ЦФ). Эффективность действия модификаторов на свойства клеевых композиций оценивалась по их влиянию на свойства клеевых композиций – напряжение при сдвиге, ударная вязкость, внутренние напряжения и др.

Важнейшей характеристикой клеевых соединений является величина их адгезионной прочности при сдвиге. В работе исследовали клеевые соединения образцов стали.



Рисунок. Зависимость адгезионной прочности при сдвиге от температуры отверждения

Как видно из рисунка, максимальная прочность достигается при температуре отверждения 110 °С. При дальнейшем увеличении температуры прочность несколько уменьшается. Из литературы известно, что рост температуры отверждения не всегда приводит к повышению прочности системы за счёт образования более дефектной сетки из-за большой скорости реакции. Возможно, при увеличении температуры отверждения снижение прочности может быть связано с возникновением в системе остаточных напряжений. Результирующая прочность обусловлена влиянием нескольких факторов:

возрастанием когезионной прочности системы, уменьшением вязкости клея и лучшим смачиванием поверхности образцов и влиянием остаточных напряжений, возникающих между склеиваемыми материалами.

Адгезионная прочность при сдвиге клеевых соединений обусловлена как прочностью, так и эластичностью клеевого слоя. Хрупкие композиции, как правило, не дают высоких значений прочности при сдвиге, хотя прочность при равномерном отрыве у них может быть достаточно велика. Вероятно, введение больших количеств наполнителя приводит к существенному снижению эластичности клеевого шва, и за счёт этого падает адгезионная прочность при сдвиге. Т. е. большая разница между максимальной и конечной прочностью в данном случае обусловлена не столько возникновением внутренних напряжений, сколько снижением эластичности системы.

Согласно механической теории, адгезионная прочность обусловлена проникновением клея в поры и заклиниванием клеевой плёнки в материале. Степень обработки склеиваемых поверхностей согласно этой теории должна заметно влиять на адгезионную прочность эпоксиаминных композиций. При наличии шероховатой поверхности образование микротрещин в плёнке клея при нагружении протекает при более высоких значениях напряжения, чем в случае соединений с гладкой поверхностью, так как при этом изменяется доступность к поверхности субстрата. Рост развитости микрорельефа приводит к повышению площади межфазного контакта и интенсифицирует процессы микрореологического затекания адгезива в дефекты субстрата. Поэтому важную роль играют вязкость клеевой композиции и её изменение в процессе отверждения.

Изучение процесса отверждения важно для отработки технологии получения материалов на основе реакционноспособных олигомеров, и имеет не только практическое, но и научное значение. Поэтому для более глубокого понимания особенностей поведения той или иной системы в процессе отверждения необходимо проводить исследование реокинетики структурирования.

До гель-точки процесс отверждения исследовали методом ротационной вискозиметрии, позволяющем регистрировать изменение реологических свойств в достаточно широком диапазоне вязкостей. Были получены зависимости вязкости от времени отверждения при температурах отверждения от 40 до 60 °C.

Также изучение процесса отверждения исследуемых композиций проводили методами динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Были определены кинетические параметры процесса отверждения, показано, что на начальном этапе процесс описывается уравнением второго порядка, а после гелеобразования целесообразно учитывать эффект автоторможения.

Таким образом, проведены комплексные исследования реокинетического поведения систем на основе ЭД-20, модифицированной ЦФ, с использованием в качестве отверждающего агента алифатического диамина. Методом ротационной вискозиметрии изучена первая стадия процесса отверждения — гелеобразование. Процесс отверждения проходит через стадию микрогелеобразования и вблизи гель-точки может быть описан перколяционным уравнением. В приведённых координатах отверждение каждой системы описывается единой обобщённой кривой. Замечено, что при «холодном» отверждении на момент наступления гелеобразования может оказывать влияние лабильная сетка физических связей, а полимер в этот момент находится в особом — квазивысокоэластическом — состоянии.

Смесевые волокна на основе сополимеров полиакрилонитрила и целлюлозы как прекурсоры углеродных волокон: получение совместных растворов, реология, структура и свойства.

<u>И.С. Макаров</u>¹, Л.К. Голова¹, Л.К. Кузнецова¹, А.В. Ребров¹, А.К. Беркович², И.Ю. Скворцов¹

1: Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

2: химический факультет, Московский государственный университет имени

М.В. Ломоносова, Москва, Россия

makarov@ips.ac.ru

Одним из приоритетных направлений современного материаловедения является получение термостойких и высокопрочных углеродных волокон. Гидратцеллюлозная техническая нить и волокна на основе сополимеров полиакрилонитрила (ПАН) являются основными прекурсорами углеродных волокон [1]. Если для полиакрилонитрильных волокон объем выпускаемой продукции за последние десять лет рос, то в сегменте гидратцеллюлозных прекурсоров, в основном получаемых по вискозному процессу, наблюдалось снижение объемов производства. Такой спад вызван сокращением экологически небезопасных производств, выпускающих вискозную нить.

В качестве альтернативы вискозному процессу был разработан новый процесс переработки целлюлозы в волокна с использованием экологически чистого растворителя N-метилморфолин-N-оксида (MMO). Высокая полярность и донорность MMO, сочетающаяся с благоприятным стерическим фактором, не могла не вызвать интерес исследователей к применению данного растворителя для других полимеров. В настоящий момент можно найти ряд работ, посвященных получению растворов полимеров в MMO и смесевых растворов на основе целлюлозы и синтетических полимеров [2,3]. Однако среди них практически не фигурировал ПАН.

В наших исследованиях было показано [4], что при использовании твердофазного метода активации и растворения удалось получить высококонцентрированные растворы ПАН в ММО. Растворимость и целлюлозы, и ПАН в общем растворителе позволила исследовать свойства смесевых систем в широком диапазоне концентраций и разработать методику получения композиционных волокон из них. Общая концентрация полимеров в растворе достигала 30%.

Поскольку процесс растворения ПАН в ММО происходит при температуре выше 100 °С, то длительное выдерживание растворов при данной температуре способствует началу химических изменений в ПАН. Вследствие этого, изначально гомогенный смесевой раствор становится мелкодисперсной эмульсией. С увеличением концентрации ПАН в смесевом растворе размер капель увеличивается. Капли дисперсной фазы лабильны и способны к трансформации при деформировании раствора вплоть до формирования нитеподобных образований. По этой причине, в данной работе использовали смесевые растворы, содержащие в полимерной фазе не более 5% ПАН.

Реологические исследования целлюлозных и смесевых растворов проводили в диапазонах скоростей сдвига 10^{-3} — 10^3 с⁻¹ и напряжений сдвига τ 10— 10^6 Па при температуре 120 °C с помощью ротационного (ПИРСП-2) и капиллярного (МВ-3М) вискозиметров.

Как видно на рисунке 1, кривые течения имеют неньютоновский характер. Реологическое поведение смесевых растворов определяется свойствами матричного целлюлозного раствора. Вязкость смесевых растворов, содержащих до 5% ПАН, практически совпадает со значениями для целлюлозных растворов.

Структурные исследования исходных и композиционных волокон выявили изменения структуры составляющих смесевые волокна компонентов: как целлюлозной матрицы, так и ПАН (рис 2).





Рис. 1. Кривые течения 18%-х растворов целлюлозы и смесевых растворов целлюлоза с ПАН в ММО. 1 — раствор целлюлозы в ММО, 2,3 — смесевые растворы целлюлозы с 3% и 5% ПАН соответственно.

Рис. 2. Дифрактограммы целлюлозных, композиционных и ПАН волокон. Экваториальное направление.

На дифракционных кривых смесевых волокон отчётливо видно изменение отношений интенсивностей пиков по сравнению с рефлексами чистой целлюлозы. При этом ПАН полностью аморфизуется, характеристический рефлекс ПАН при $2\theta = 16,5^{\circ}$ исчезает, а аморфное гало с центром в области $2\theta = 26^{\circ}$ перерождается в правое плечо пика $2\theta = 20^{\circ}$, характеризующего целлюлозу II.

Структурные изменения, наблюдаемые при добавлении ПАН в целлюлозную матрицу, определяют механические свойства композиционных волокон. При введении небольших количеств (до 0.5%) ПАН в целлюлозу механические свойства гибридных волокон практически не изменяются. Увеличение содержания ПАН в системе более 0,5% приводит к снижению значений прочности и модуля упругости, в то время как относительное удлинение, напротив, возрастает (табл. 1).

Таблица 1. Механические свойства целлюлозных, ПАН и композиционных волокон.

Система	Ø, мкм	σ, МПа	ε, %	Е, ГПа
Целлюлоза 100%	34	420	10	10
Целлюлоза 99,5% - ПАН 0,5%	21,6	425	11	13,1
Целлюлоза 99% - ПАН 1%	28,8	370	27	6,1
Целлюлоза 95% - ПАН 5%	25,2	321	45	5,6
ПАН 100%	30	410	30	6

Исследование термического поведения целлюлозных и композиционных волокон с помощью синхронного термического анализа (дериватограф Netzsch STA 449 C Jupiter) позволило выявить влияние ПАН на процессы химической перестройки целлюлозной матрицы.

На рис. 3 приведены термограммы смесевых и целлюлозных волокон. Видно, что минимальные добавки ПАН приводят к существенным изменениям в термическом по-

ведении целлюлозного волокна: исчезают пики, соответствующие различным этапам деструкции, снижается суммарное тепловыделение.

Основной пик при 305 °C, соответствующий первой структурной перестройке целлюлозы, с ростом содержания ПАН в системе существенно снижается по абсолютной величине и сдвигается в сторону более высоких температур, от 309 °C для 0.5% ПАН до 327 °C для 5% ПАН.



Рис. 3. Термограммы целлюлозного (1) и смесевых волокон, содержащих 0.5 (2), 2 (3), 5% (4) ПАН. Атмосфера: аргон 30 мл/мин. Линейный нагрев со скоростью 10 К/мин.

Данные термогравиметрии, приведённые в табл. 2, позволяют говорить об уменьшении суммарной потери массы при росте содержания ПАН в системе.

Tab	лица 2	. Потеря	массы вол	юкон раз.	личного	состава	при н	нагреве до	1500°	C.
-----	--------	----------	-----------	-----------	---------	---------	-------	------------	-------	----

Состав волокна	Потеря массы при нагреве до 1500°С
Целлюлоза	-83.65%
99,5% Целлюлоза+0.5% ПАН	-74.46%
98% Целлюлоза+2% ПАН	-73.89%
95% Целлюлоза+5% ПАН	-68.83%

Прочностные свойства отдельных образцов углеродных волокон, полученных карбонизацией целлюлозных и смесевых волокон до температуры 1200 °C, превышают 1.5 ГПа при модуле упругости 40—78 ГПа и среднем диаметре углеродных волокон 7.8 мкм.

Таким образом, использование твердофазного способа растворения ПАН и целлюлозы в ММО открывает новые возможности в получение композиционных прекурсоров углеродных волокон. Реологические свойства смесевых растворов в исследуемом интервале фазового состава смесевых систем определяются поведением целлюлозной матрицы. Изменение структуры целлюлозной матрицы, вызванное введением ПАН, позволяют понять кардинальное изменение в поведение композиционных волокон при термических исследованиях и изменение механических свойств гибридных волокон. Добавки ПАН способствуют снижению суммарного тепловыделения и снижают потерю массы в процессе термообработки.

Исследование выполнено за счёт гранта РНФ (проект № 14-23-00003).

ЛИТЕРАТУРА

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: ФГУП ПИК ВИНИТИ, 2007. С. 500.

2. Johnson D.L., Rochester N.Y. US Patent 3,447,939. 1969.

Golova L.K., Makarov I.S., Matukhina E.V., Kulichikhin V.G. Solutions of cellulose and its blends with synthetic polymers in N-methylmorpholine-N-oxide: Preparation, phase state, structure, and properties. Polymer Science Series A. 2010, V. 52, No. 11, P. 1209–1219.

4. Макаров И.С., Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Нифантьев И.Э., Куличихин В.Г. Патент RU 2541473. 2015.

Исследование влияния диссипативной функции на процесс получения полимерной плёнки из расплава

Н.М. Аветисян, С.А. Зинович, И.Г. Пышнограй, И.В. Третьяков

Алтайский государственный технический университет

ivan262@bk.ru

Применение высокомолекулярных соединений в качестве функциональных и конструкционных материалов требует понимания динамики полимерных систем в процессе их переработки. Для этого необходима математическая формулировка законов поведения реальных течений растворов и расплавов линейных и разветвленных полимеров. При моделировании течений полимерных жидкостей используют реологические определяющие соотношения, позволяющие описывать различные эффекты, связанные с процессами переработки полимерных материалов. В данной работе в качестве реологического определяющего соотношения использована модифицированная реологическая модель Виноградова — Покровского, которая ранее проверялась на соответствие реальным течениям полимерных жидкостей. Эта модель имеет вид:

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\frac{\eta_0}{\tau_0}a_{ik};$$

$$\frac{d}{dt}a_{ik} - v_{ij}a_{jk} - v_{kj}a_{ji} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}a_{ik} = \frac{2}{3}\gamma_{ik} - 3\frac{\beta}{\tau_0}a_{ij}a_{jk},$$
(1)

где σ_{ik} — тензор напряжений; p — гидростатическое давление; η_0 и τ_0 — начальные значения сдвиговой вязкости и времени релаксации; v_{ik} — тензор градиентов скорости; a_{ik} — симметричный тензор дополнительных напряжений второго ранга; $I = a_{jj}$ — первый инвариант тензора дополнительных напряжений; $\gamma_{ik} = \frac{1}{2}(v_{ik} + v_{ki})$ — симметризованный тензор градиентов скорости; κ, β — феноменологические параметры модели, учитывающие в уравнениях динамики макромолекулы размеры и форму молекулярного клубка.

Одним из распространённых процессов переработки полимерных материалов является изготовление полимерной плёнки. Для этого используется экструдер, через который продавливается полимерный расплав. После выхода, полученная плёнка попадает на охлаждающий барабан. В результате движения плёнки от экструдера до барабана происходит её охлаждение, изменение ширины и толщины. При этом плёнка растягивается неравномерно, что приводит к появлению «эффекта шейки», заключающегося в существовании двух участков на зависимости ширины плёнки от расстояния до выхода из экструдера. На первом участке происходит существенное изменение ширины плёнки за счёт интенсивного деформирования, в отличии от второго участка, на котором это изменение незначительно и материал движется как единое целое. Так как все эти процессы происходят одновременно, то при их математическом моделировании необходимо совместное решение уравнений для скоростей, напряжений и теплопереноса. Отметим, при формовании полимерной плёнки напряжения играют важную роль и необходим их учёт.

Так как при этом градиенты скорости неизвестны, то для замыкания системы уравнений (1) необходимо добавить уравнения сохранения массы и импульса:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0,$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z},$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{22}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{23}}{\partial z},$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = \frac{\partial \sigma_{31}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial z},$$
(2)

где v_x , v_y , v_z — скорости вдоль осей Ox, Oy и Oz соответственно; ρ — плотность.

В неизотермическом случае система (1, 2) должна быть дополнена уравнением переноса энергии:

$$\rho C_{V} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_{x} \frac{\partial T}{\partial x} + v_{y} \frac{\partial T}{\partial y} + v_{z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + W, \quad (3)$$

где C_v – удельная теплоёмкость при постоянном объёме; T — температура плёнки, T_0 — температура окружающей среды, λ – коэффициент теплопроводности, W — диссипативная функция, вид которой определён далее.

Рассмотрим стационарную задачу процесса формования полимерной плёнки в одномерном приближении. Такая постановка учитывает, что толщина плёнки достаточно мала и температуру по толщине плёнки можно считать постоянной. Начало координат поместим в середине выходного отверстия экструдера, ось Ox направим вдоль движения плёнки, а ось Oz направим вдоль щели экструдера и будем искать зависящее только от переменной x решение системы (1, 2) $v_x = u(x)$; T = T(x).

Кинематику процесса при этом можно описывать в рамках одноосного растяжения. Тогда только одна компонента тензора полных напряжений отлична от нуля и имеет вид: $\sigma_{11} = \sigma$, где σ – растягивающее напряжение, которое можем записать в виде: $\sigma = 3 \frac{\eta_0}{\tau_0} (a_{11} - a_{22})$. При этом скорость изменения ширины плёнки будет отличаться от скорости изменения её толщины, и тензор градиентов скорости будет иметь вид

$$\mathbf{v}_{ij} = \begin{bmatrix} u'(x) & 0 & 0\\ 0 & -\frac{u'(x)}{2} & 0\\ 0 & 0 & -\frac{u'(x)}{2} \end{bmatrix}$$

В этом случае можно найти зависимость между скоростью плёнки u(x) и шириной и толщиной плёнки. Так как из определения $v_{22} = \frac{\partial u}{\partial y}$, то $\frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{u'(x)}{2}$, откуда получим $u_y(x, y) = -y \frac{u'(x)}{2}$, при y=a(x) получим $u = \frac{dy}{dt} = \frac{da(x)}{dt} = a'(x) \cdot \frac{dx}{dt} = u(x)a'(x)$, или окон-

чательно $\frac{a'(x)}{a(x)} = -\frac{u'(x)}{2u(x)}$. После интегрирования последнего уравнения получим выра-

жение для ширины и толщины плёнки:

$$a(x) = a(0) \left(\frac{u(x)}{v_0}\right)^{-\frac{1}{2}}, \quad b(x) = b(0) \left(\frac{u(x)}{v_0}\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Пусть $0 \le x \le l$, где l — расстояние от выхода из экструдера до охлаждающего барабана. Здесь введены характерные числа: $\Pr = \frac{\eta_0^* C_v}{\lambda}$ — число Прандтля; $Nu = \frac{\mu \cdot l}{\lambda}$ — число Нуссельта; $\text{Re} = \frac{\rho V_0}{\eta_0^*}$ — число Рейнольдса; $We = \frac{\tau_0^* V_0}{l}$ — число Вайсенберга, которое характеризует отношение времени релаксации жидкости к характерному времени процесса, V_0 — скорость жидкости на выходе из экструдера, τ_0^* , η_0^* — вычисленные при $T_1 = 150$ °C значения времени релаксации и начальной вязкости.

Учёт всех этих факторов приводит (1–3) к следующей математической модели процесса формования полимерной плёнки в одномерном приближении, которую запишем в безразмерном виде:

$$\operatorname{Re} \cdot We \frac{du}{dx} = 3 \frac{d}{dx} \left(\frac{\eta_0}{\tau_0} \left(a_{11} - a_{33} \right) \right),$$

$$u \frac{da_{11}}{dx} - 2 \frac{du}{dx} a_{11} + \frac{1 + (\kappa - \beta)(a_{11} + 2a_{22})}{We} a_{11} = \frac{2}{3} \frac{du}{dx} - 3 \frac{\beta a_{11}^2}{We},$$

$$u \frac{da_{22}}{dx} + \frac{du}{dx} a_{22} + \frac{1 + (\kappa - \beta)(a_{11} + 2a_{22})}{We} a_{11} = -\frac{1}{3} \frac{du}{dx} - 3 \frac{\beta a_{22}^2}{We},$$

$$\operatorname{Pr} \cdot \operatorname{Re} u \frac{dT}{dx} = \frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{2Nu}{b_0} u^{\frac{1}{2}} (T - \frac{T_0}{T_1}) + \operatorname{Pr} \cdot \operatorname{Re} \left(a_{11} - a_{22} \right) u'(x),$$
(4)

где $0 \le x \le 1$, b_0 — безразмерная (отнесённая к l) начальная толщина плёнки, τ_0 — безразмерное время релаксации, η_0 — безразмерная сдвиговая вязкость. Второе слагаемое в уравнении для переноса тепла учитывает охлаждение плёнки через её поверхность, где μ — коэффициент теплообмена, h = S/p — отношение площади сечения плёнки к периметру сечения ($h = \frac{ab}{2a+2b} = \frac{b}{2}$, для тонких плёнок $a \gg b$). Последнее слагаемое в этом уравнении является диссипативной функцией.

Система уравнений (4) представляет собой совокупность обыкновенных дифференциальных уравнений, четыре из которых первого порядка и одно второго. Поэтому она должна быть дополнена шестью граничными условиями. Четыре из них можно поставить достаточно просто. В случае v_x эти условия имеют вид: v_x (0) = v_0 ; v_x (l) = kv_0 , где k — коэффициент растяжения плёнки. Для температуры будем рассматривать граничные условия в случае, когда температура плёнки при соприкосновении с барабаном совпадает с установившейся температурой барабана и равна температуре окружающей среды: T (0)= T_1 ; T (l)= T_0 . Здесь T_1 — температура расплава на выходе из экструдера. Два дополнительных условия для напряжений можно получить при расчёте движения полимерной жидкости в головке экструдера, что представляет собой достаточно сложную задачу. Если оценить напряжения a_{22} и a_{33} , то в качестве граничного условия возьмём $a_{22}(0) = 0$ и $a_{33}(0) = -5/17$.

При проведении расчётов по модели (2.7) будем считать, что

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_1) e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T + 273} - \frac{1}{T_1} \right)}, \ \tau_0(T) = \frac{\eta_0(T)}{nk(T + 273)}$$

где *п* — число макромолекул в единице объёма, *k* — константа Больцмана, *R* — универсальная газовая постоянная, $\Delta H/R$ — энергия активации.

Таким образом, было исследовано влияние параметров модели, таких как: начальная сдвиговая вязкость, начальное время релаксации, коэффициент температуропроводности, коэффициент теплообмена, коэффициенты наведённой анизотропии и коэффициент анизотропии потока на вид получаемых зависимостей продольной скорости, температуры и компонент тензора напряжений от расстояния до выхода из экструдера. При этом показано, что модифицированная модель Виноградова-Покровского описывает эффект появления «шейки» в процессе формования полимерных пленок.

Авторы выражают глубокую признательность профессору Покровскому В.Н. за его интерес к работе и ряд существенных замечаний. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-41-04003 а_сибирь).

Вязкость жидкостей при малых градиентах скорости течения

<u>Д.Н. Макарова¹</u>, Т.С. Дембелова¹, Б.Б. Бадмаев^{1,2}

1: Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

2: Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия

lmf@ipms.bscnet.ru, dagzama@mail.ru

Наличие сдвиговой упругости жидкостей при частоте сдвиговых колебаний порядка 10[°] Гц было впервые обнаружено в работах У. Базарона, Б. Дерягина, А. Булгадаева акустическим резонансным методом [1–2]. Пьезокварцевый кристалл в виде прямоугольного бруска, колеблющийся на резонансной частоте контактировал с пленкой жидкости, накрытой твердой накладкой. По параметрам резонансной кривой определялся комплексный модуль упругости жидкости. Наличие сдвиговой упругости при частотах порядка 10⁵ Гц говорит о том, что в жидкостях существует неизвестная ранее низкочастотная вязкоупругая релаксация, определяемая коллективными взаимодействиями больших групп молекул. Исследования зависимости сдвиговой упругости от величины угла сдвиговой деформации показали, что модуль упругости жидкостей уменьшается с увеличением угла деформации. При малых углах сдвига (7'-12') существует область линейной упругости, подчиняющаяся закону Гука [3,4]. Аналогичным образом ведёт себя и вязкость, рассчитанная по реологической модели Максвелла. Эффективная вязкость, оставаясь постоянной в области линейной упругости, намного превышает табличную. По мере увеличения угла деформации эффективная вязкость уменьшается асимптотически, приближаясь к табличной вязкости. Наблюдается аналогия вязкости обычных жидкостей с поведением вязкости дисперсных сред. Из этого предположено, что в области линейной упругости структура жидкости остаётся неразрушенной, а изменения её механических свойств по мере увеличения угла деформации происходит за счёт разрушения равновесной структуры. Для измерения повышенной вязкости жидкости нами разработана установка, где жидкость перетекает по длинной узкой трубе из одного сосуда в другой под действием разности давлений, при котором создаётся предельно малый градиент скорости течения. При этом сечение первого сосуда примерно в 100 раз меньше второго, что позволяет пренебречь изменением уровня во втором сосуде. Предполагается, что при элементарных актах вязкого течения структура жидкости меняется мало. Получена зависимость между разностью уровней в сосудах ΔH и временем истечения жилкости *t*:

$$\frac{\ln \Delta H_0}{\Delta H} = \frac{\pi r^4 \rho g}{8Sl\eta} t,$$

где ΔH_0 — разность уровней в начальный момент времени, r — радиус капилляра, l — его длина, ρ — плотность, η — вязкость жидкости, S — площадь сосуда, из которого вытекает жидкость. Из данного выражения следует, что если вязкость жидкости при всех градиентах скорости течения остаётся постоянной, то зависимость ln ($\Delta H_0/\Delta H$) от времени будет линейной. Проведение эксперимента на разных объектах исследования показали, что при больших градиентах скорости течения зависимость ln ($\Delta H_0/\Delta H$) от времени t линейная. Однако, начиная с определённого значения разности уровней, наблюдается все большее отклонение от линейной зависимости, что свидетельствует о повышении наблюдаемой вязкости. Для всех исследованных жидкостей получено отклонение от линейной зависимости получено тихлонение от линейной зависимости получено отклонение от линейной зависимости получено отклонение от линейной зависимости.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 15-32-50174 мол_нр, № 15-42-04319 р_сибирь_а.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В. Измерение сдвиговой упругости жидкостей и их граничных слоев резонансным методом // ЖЭТФ. 1966. Т.51. Вып 4(10). С.969-981.
- 2. Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В. О сдвиговой упругости граничных слоев жидкостей // ДАН СССР. 1965. Т.160. № 4. С.799-803.
- 3. Занданова К.Т., Дерягин Б.В., Базарон У.Б., Будаев О.Р. Комплексный модуль сдвига жидкостей и его зависимость от угла сдвиговой деформации //ДАН СССР. 1974. Т.215. № 2. С.309-312.
- B. Badmaev, T. Dembelova, B. Damdinov, D. Makarova, O. Budaev, Influence of surface wettability on the accuracy of measurement of fluid shear modulus // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. V.383. Issues 1–3. P. 90–94.

ЛЕКЦИЯ

Фазовый распад растворов полимеров, инициированный деформацией

А.В. Семаков

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

sav@ips.ac.ru

Уже давно стало аксиомой, что растворы полимеров являются истинными, т.е. для них характерны такие свойства как: самопроизвольность образования, термодинамическая устойчивость, постоянство концентрации во времени, гомогенность (Каргин, Папков, Роговин). Растворы подчиняются правилу фаз Гиббса — основному закону равновесия гетерогенных систем. Графическим представлением правила фаз Гиббса являются диаграммы состояния, которые для двухкомпонентных систем имеет вид хорошо известных кривых растворимости. При этом состояние растворов вполне определяются такими параметрами как температура, объем, концентрация, давление. Однако это справедливо, с одной существенной оговоркой — при отсутствии течения, деформации растворов.

Влияние деформирования на положение кривых равновесия фазовых переходов обычно трактуется и хорошо описывается в рамках термодинамики равновесных явлений, например, смещение температур переходов при деформации сжатия или сдвига кристаллической решётки твёрдых тел. Иначе обстоит дело, когда речь идёт о влиянии деформирования на фазовое состояние полимерных растворов, а именно — как и при каких условиях происходит расслоение растворов полимеров в сильных механических полях.

Визуальные наблюдения выделение растворителя при растяжении полимерных растворов были впервые описаны, по-видимому, С.Я. Френкелем с соавторами в Письмах в редакцию журнала Высокомолекулярные соединения [1], однако, продолжение этих исследований не получило. Описаны также эксперименты, в которых при одноосном растяжении возникала единая струя с периодическими утолщениями — капли раствора, соединённые друг с другом упругими перемычками; такая структура получила название «бусинки-на-нитке» ("beads-on-a-string") [2, 3].

В ранних работах [4] явление расслоения растворов полимеров трактовалось как зависимость равновесной температуры перехода от скорости деформации. Такая трактовка вряд ли правомерна, поскольку выделение растворителя из раствора при больших деформациях представляет собой необычный эффект неравновесного перехода в многокомпонентной системе. Были предприняты и другие попытки описания этого явления, например, как следствие гигантских флуктуаций в потоке [5] и сильной зависимости коэффициента диффузии от напряжения (*concentration/stress coupling*) [6,7]. Предлагалась также чисто механическая модель «выдавливания» растворителя вследствие сжатия сетки зацеплений [8].

Таким образом, остаётся неясным, какой же на самом деле реализуется механизм фазового разделения при высокоскоростном деформировании растворов полимеров. Для решения этого вопроса необходимы *прямые эксперименты* (имеются в виду эксперименты, максимально устраняющие влияние артефактов) по исследованию эффекта разделения фаз при больших деформациях растяжения и сдвига. Это потребовало разработки специальной техники — новых приборов, позволяющих корректно визуализировать процессы фазового разделения при надлежащем контроле деформации (её величины и скорости), механических напряжений.

Были разработаны два типа приборов: один из них предназначен для изучения фазового распада струй полимерных растворов при растяжении (рис.1), другой — для изучения распада растворов в условиях сдвига (рис. 2).



Рис. 1. Установка (для) визуализации процесса фазового распада струй полимерных растворов при растяжении: 1 — струя, 2 — шприц с раствором, 3 — линзовая оптика для ввода светового потока в струю, 4 — световод, 5 — фотокамера, 6 — линейный подшипник, 7 — винт, 8 — шаговый двигатель.

В приборе, предназначенном для визуализации фазового распада растворов при растяжении реализована оригинальная внутренняя подсветка струи раствора — жидкая нить выполняет роль световода. Такой технический приём позволяет визуализировать процессы происходящие в объёме струи. В этом приборе внутренняя подсветка струи комбинируется с внешней фронтальной. Тасочетание позволяет кое фиксировать также и процессы, происходящие на поверхности струи (выделение капель растворителя). Прибор оснащён программируемым приводом, обеспечивающим разные профили режимов растяжения: режимы деформации с постоянной скоростью и постоянным ускорением.

Установка оснащена фотокамерой Nikon D810 с уникальным полнокадровым сенсором, имеющем разрешение 36 мегапиксел и макрообъективом Micro Nikkor 80 mm 1 : 2.8, что позволяет вести макросъемку жидких нитей диаметром несколько десятков микрометров.

Разработан также вариант прибора, работающего в режиме реометра растяжения (без внутренней подсветки струи). Для этого он оснащён прецизионным измерителем натяжения струи с разрешением по усилию 0,5 мкН и оптическим измерителем дефор-



Рис. 2. Схема прибора для изучения фазового распада растворов при сдвиге. Элементы измерительной ячейки «сфера — плоскость»: 1 — диск, 2 — выпуклая линза; подвижная 3 и неподвижная 9 части плоского подшипника; 4 – диск и оптический сенсор 8 датчика перемещения; фрикционная шайба 5, плоская пружина 6, шаговый двигатель 7.

мации. Таким образом, в разработанном приборе совмещены визуализация и количественные измерения процесса деформирования в условиях фазового распада струи полимерного раствора.

Аналогичные принципы заложены и в конструкцию сдвигового реометра (рис. 2). Основу прибора представляет собой прозрачная измерительная ячейка «сфера — плоскость». В нем реализовано тёмнопольное освещение раствора, размещённого между линзой и плоскостью. Такая оптическая схема предназначена для фиксации светорассеяния, возникающего при фазовом распаде в объёме раствора. Однако это не только реоскоп. При заданной скорости вращения плоскости, известном радиусе кривизны линзы, положении полюса линзы относительно плоскости (зазоре) рассчитывается радиальная скорость сдвига. Это позволяет соотнести фазовый распад с условиями деформирования при которых он происходит. Кроме того, в этом приборе реализована возможность оценки необратимых и обратимых деформаций сдвига для оценки роли упругости при фазовом распаде растворов.

На рис. 3 приведены фотографии фазового распада одного и того же раствора полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде при растяжении струи (а) и при деформации сдвига (b).



Рис. 3. Фазовый распад раствора полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде при растяжении струи (а) и при деформации сдвига капли в ячейке «сфера — плоскость»; на кадре (а) цифрами обозначены: 1 — отверждённая часть струи, 2 — капли растворителя и 3 — жидкая часть; на кадре (b): 1 — капля раствора, 2 — область фазового распада, 3 — капля раствора.

Анализ процессов фазового распада при растяжении и сдвиге растворов показывает, что в обоих случая начальной стадией выделения растворителя является объёмный распад раствора при достижении некоторых критических значений условий деформирования — скорости сдвига и механических напряжений, а именно: достижении условий перехода полимерного раствора из вязкотекучего в эластическое состояние. Финальной стадией процесса является необратимое вытеснение — «выжимание» дисперсной фазы растворителя из объёма на поверхность, во внешнюю среду. Обратный процесс растворение, после снятия механических напряжений, становится невозможным. Отметим, что описанные явления имеют место для концентрированных растворов полимеров [9].

Анализ напряжений, возникающих при фазовом распаде струй, выявил их крайне слабую зависимость скорости растяжения и молекулярной массы полимера [10]. Фактически, это подтверждает, что при фазовом распаде струй имеет место явление, аналогичное переходу расплава полимера в вынужденное эластическое состояние, вызванное деформацией (именуемое в русскоязычной литературе как «срыв» течения, а в англоязычной — spurt).

Опыты, выполненные с разбавленными и полуразбавленными растворами представительного ряда гомо- и сополимеров акрилонитрила в диметилсульфоксиде, позволили установить крайне любопытный факт - образование упругих долгоживущих нитей при растяжении раствора становится возможным только тогда, когда имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие макромолекул при образовании сетки зацеплений [11]. Это также означает невозможность перехода "жидкость - эластик" в разбавленных растворах полимеров, и, следовательно, невозможность реализации в них фазового распада за счёт деформации. Таким образом, фазовый распад растворов полимеров под действием деформации представляет собой неравновесный процесс, его описание может быть корректным в рамках подходов неравновесной термодинамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 4-23-00003 от 7 августа 2014 г.).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. С.Я. Френкель, В.Г. Баранов, Н.Г. Бельникевич, Ю.Н. Панов, Высокомол. соедин., 6, 1917 (1984).
- 2. C. Clasen, J. Eggers, M.A. Fontelos, J. Li, G.H. McKinley, J. Fluids Mech., 556, 283 (2006).
- 3. P.P. Bhat, S. Appathurai, M.T.Harris, M. Pasquali, G.H. McKinley, O.A. Basaran, Nature Phys. 6, 625 (2010).
- 4. C. Rangel-Nafaile, A. B. Metzner A.B., K. F. Wissbrun, Macromolecules, 17, 1187 (1984).
- 5. E. Helfand, G. H. Fredrickson, Phys. Rev. Lett., 62, 2468 (1989).
- 6. V. Schmitt, C. M. Marques, F. Lequeux, Phys. Rev. E, 52, 4009 (1995).
- 7. M.E. Helgeson, L. Porcar, C. Lopez-Barron, N. J. Wagner, Phys. Rev. Lett., 105, 084501 (2010).
- 8. V.G. Kulichikhin, A.Ya. Malkin, A.V. Semakov, I.Yu. Skvortsov, A. Arinstein, Europ. Phys, J., E. 37, 10 (2014).
- 9. A.V. Semakov, V.G. Kulichikhin, A.K. Tereshin, S.V. Antonov, A. Ja. Malkin, J. Polymer Science, part B: Polymer Physics, **53**, 559–565 (2015).
- Затонских, А.В. Семаков, В.Г. Куличихин Реология растяжения струй растворов полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде в условиях фазового распада. // Сборник научных трудов IV конференции молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем», Москва, 22–24 июня, 2015
- 11. А.В. Семаков, И.Ю. Скворцов, В.Г. Куличихин, А.Я. Малкин, Письма в ЖЭТФ, т. 101, вып. 10, с. 766-769.

Влияние газовой атмосферы на процесс термической стабилизации полиакрилонитрильного волокна

А.К. Беркович, Н.А. Гвоздик, В.Г. Сергеев

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

annber@yandex.ru

Интенсивное использование композиционных материалов на основе углеродного волокна в различных областях техники и народного хозяйства постоянно требует создания новых материалов с уникальными свойствами, поэтому разработка новых прекурсоров, а также оптимизация условий переработки являются актуальными задачами.

В настоящее время самыми популярными прекурсорами углеродных волокон являются полиакрилонитрильные (ПАН) волокна. Привлекательность ПАН обусловлена его химическим строением, высоким выходом при карбонизации по углероду, а также экономической выгодностью процесса. Ключевой стадией карбонизации является термоокислительная стабилизация, на которой начинаются химические превращения, формируется структура, залечивается дефектность и т. п., что в целом предопределяет механические свойства финального продукта. С химической точки зрения суммарный процесс стабилизации представляет собой комбинацию реакций циклизации макромолекул ПАН, окисления и дегидрирования углеродного скелета. Традиционно процесс стабилизации проводят на воздухе, а вклад окисления в свойства будущего углеродного волокна является неочевидным. Согласно разным литературным источникам, вклад окисления варьируется от строго негативного, способствующего выгоранию волокна и снижению выхода по углероду, до необходимого для образования межцепных сшивок и дальнейшей карбонизации.

Целью данной работы стало исследование химических превращений ПАНволокна при термообработке в среде с различным содержанием кислорода, а также оценка влияния кислорода на химический состав, структуру и выход целевого продукта.

В ходе исследования было использовано волокно полученное сухо-мокрым способом на основе тройного сополимера акрилонитрил—метилакрилат—итаконовая кислота традиционного состава.



Исследование термического поведения волокна проводили методом синхронного термического анализа на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), в условиях линейного нагрева образца со скоростью 10 °С/мин в динамической атмосфере, комбинируя продув воздухом и аргоном. Суммарная поток продувочных газов составлял 50 мл/мин. Состав варьировали от воздуха до чистого аргона с шагом 20%. Состав газообразных продуктов анализировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Tenzor 27 (Bruker) в режиме реального времени. Характерный вид кривых ДСК, ТГА и потока газообразных продуктов для конкретного состава газовой среды показан на рис. 1.

Наиболее чувствительным к составу среды оказывается тепловой эффект суммарного процесса стабилизации, который линейно снижается при уменьшении содержания кислорода в среде, что легко объяснить снижением вклада процесса окисления в суммарные химические превращения ПАН. Однако изменение массы и выход продукта зависит от состава среды не столь очевидно. Оказалось, что потеря

массы образца максимальна при термообработке в инертной атмосфере (рис. 2).

По данным спектрального анализа газообразных продуктов видно (рис. 3), что в инертной атмосфере происходит значительная деградация цепей полимера при температуре примерно 350 °C c образованием летучих алифатических фрагментов, в то время как в присутствии кислорода такого разложения не происходит, а окислительная деградация начинается при температурах выше 420°C. Пороговым оказалось содержание кислорода около 8% (40% воздуха в аргоне).



Рис. 2. Потери массы образцом ПАН волокна при термообработке в различных средах.

Таким образом, присутствие определённой концентрации кислорода в газовой среде оказывается необходимым для качественного проведения процесса стабилизации и достижения высокого выхода продукта. Минимально необходимое содержание кислорода в среде составляет около 8%. Следует отметить, что на состав газовой среды при проведении стадии термоокислительной стабилизации раньше не обращалось доста-



Page 1/1

Рис. 3. ИК спектры газообразных продуктов, выделяющихся при термообработке ПАН волокна в инертной атмосфере. Спектры соответствуют максимумам выделения газов при температурах 270, 350 и 450 °C (сверху вниз).

точного внимания. Полученные в данной работе результаты позволят модифицировать всю цепочку процессов, составляющих карбонизация ПАН волокон.

Работа поддержана грантом РФФИ 14-03-31715\14-мол_а

Реология растяжения струй растворов полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде в условиях фазового распада

П.В. Затонских, А.В. Семаков

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

pahanix89@yandex.ru

В настоящее время одним из ведущих направлений развития современных конструкционных материалов является получение высокопрочных углеродных волокон. Наиболее распространённым прекурсором для их получения являются полиакрилонитрильные волокна, которые при определённых условиях обладают способностью к циклизации. Для получения углеродных волокон необходимо реализовать цепочку от синтеза полиакрилонитрила до графитизации. Процесс формования волокон является весьма трудоёмким и технологически сложным процессом. В промышленности в основном используются два вида формования: «мокрый» и «сухо-мокрый».

Альтернативным методом получения полиакрилонитрильных (ПАН) волокон может стать так называемый метод «механотропного» формования, разработанный в лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН [1]. Этот метод реализуется посредством фазового разделения концентрированного полимерного раствора на полимер и растворитель исключительно за счёт деформации растяжения [2]. Этот метод формования волокон не требует использования фильер и осадительных сред. Предполагается, что механотропный способ позволит реализовать в волокнах структурную организацию макромолекул ПАН в виде

чередующихся аморфных и ориентированных кристаллических фаз, и тем самым продвинуться в создании новых качественных прекурсоров углеродного волокна.

Для решения этой проблемы необходимо найти оптимальные режимы деформирования струи полимерных растворов. Поэтому целью данной работы является получение кривых деформации (течения) струй концентрированных полимерных растворов ПАН в диметилсульфоксиде (ДМСО) при растяжении, непосредственно в процессе фазового распада.

Для выполнения этой задачи был выбран ряд сополимеров на основе полиакрилонитрила, синтезированных в среде сверхкритического CO₂, с молекулярными массами в диапазоне от 295 до 515 кДа и степенью полидисперсности (Pd) от 4,3 до 5,4. Это гомополимер ПАН, двойной сополимер акрилонитрила (AH) с метилакрилатом (MA) и тройной сополимер акрилонитрила с MA и акриловой кислотой (AK). Эти сополимеры наиболее широко используются в промышленном производстве ПАН — прекурсоров. Основные характеристики и молекулярно-массовое распределение объектов исследования представлено в таблице 1.

Обозначение	Состав полимера, <i>мол.</i> %	<i>М_п</i> , кДа	<i>М</i> _w , кДа	M_w/M_n	Концентрация в ДМСО, %
AH	AH – 100	118	515	4,4	9
AH-MA	AH – 98, MA – 2	54	296	5,5	10
АН-МА-АК	AH – 97, MA – 2, AK – 1	81	350	4,3	12

Таблица 1. Характеристика полимеров АН, АН-МА, АН-МА-АК и их растворов

Концентрации растворов подбиралась так, чтобы они при комнатной температуре были ниже концентрации образования геля на 15–20%.

Отметим, что в данной работе решалась непростая экспериментальная задача. Необходимо было измерить напряжения, возникающие при растяжении струй растворов, диаметр которых составляет всего несколько десятков микрометров. Причём эти измерения необходимо было сделать в критическом режиме деформирования — в условиях фазового распада струй. Для решения этой задачи была разработана специальная экспериментальная техника, представляющая собой реометр растяжения, в котором реализовано прямое измерение силы натяжения струи (с точностью \pm 0,5 мкН) в широком диапазоне скоростей растяжения V (от 0 до 0,5 м/с) при формовании моноволокон из растворов ПАН в ДМСО диаметром от 5 до 100 мкм.

Рис. 1. Схема деформирования струи. Относительное положение дозатора и силоизмерителя: а) до контакта; б) при контакте капли раствора со стержнем; в) предварительное растяжение капли; г) образование «бус» из раствора, соединённых упругими мостиками при растяжении *умеренно концентрированных* растворов; д) образование непрерывной упругой нити (волокна) в результате фазового разделения *концентрированного* раствора, при котором растворитель выделяется в виде капель на её поверхности.



Анализируемые растворы растягивали при постоянных скоростях движения каретки в диапазоне от 2 до 20 мм/с в воздушной среде, а также при скоростях от 0,2 до 20 мм/с в среде аргона с целью изучения влияния паров воды на процесс фазового распада. На рис. 1 представлена схема растяжения струи полимера. В шприц-дозатор помещали раствор полимера. Выжимали из него каплю раствора, подводили каретку со шприцем к стержню силоизмерителя так, чтобы произошло смачивание каплей стержня (б) и затем растягивали струю с заданной постоянной скоростью (в), регистрируя во времени де-формацию и силу натяжения струи. Усилия, приложенные к стержню, и деформацию растяжения регистрировали при помощи специального программно-измерительного комплекса, спроектированного в среде LabView. Напряжения рассчитывали, исходя из измеренных усилий и диаметров полученных волокон. Диаметры волокон определяли с помощью оптического микроскопа с точность до единиц микрометра.



Согласно графикам, приведённым на рис. 2, главной особенностью деформационного поведения струй полимерных растворов в условиях фазового распада, сопровождаемого переходом раствора из вязкотекучего в высокоэластическое состояние, является слабая зависимость значений напряжений от скорости растяжения и молекулярной массы. Для сравнения — аналогичное поведение демонстрируют и расплавы полимеров в режиме так называемого «срыва» течения при переходе из вязкотокучего в упругое состояние.

Полученный результат важен не только для понимания механизма «механотропного» разделения раствора на раствор и полимер, но и для технологии нового способа получения волокон. В частности, слабая зависимость натяжения от скорости указывает на возможность практической реализации устойчивых (безобрывных) высокоскоростных режимов формования, не реализуемых при традиционных способах получения ПАНволокон. Из сравнения графиков деформирования растворов на воздухе рис. 2b и в инертной среде, не содержащей паров воды, рис. 2c видно, что влажность (в пределах 40...50%) оказывает слабое влияние на исследуемый процесс при скоростях растяжения более 1 мм/с. При медленном растяжении струй (доли миллиметра в секунду и менее), фактор влаги становится существенным — пары влаги, адсорбированные поверхностью раствора инициируют в ней гелеобразование. В результате на воздухе при малых скоростях движения каретки, растяжение струи становится невозможным — на её поверхности образуется корочка и она рвётся.

Авторы выражают благодарность Нифантьеву И. Э. за предоставленные образцы. Исследование выполнено за счёт гранта РНФ (проект № 14-23-00003).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Г. Куличихин, А.В. Семаков, И.Ю. Скворцов, А.Я. Малкин. Патент RU 2549075 (2015).

2. A.V. Semakov, V.G. Kulichikhin, A.K. Tereshin, S.V. Antonov and A.Ya. Malkin, J. Polym. Sci.: Part B: Phys Ed. 53, 559 (2015).
Роль сетки зацеплений при растяжении растворов полимеров

И.Ю. Скворцов, А.В. Семаков

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

amber5@yandex.ru

Хорошо известна способность жидкостей образовывать нити при растяжении. Жидкая нить, как правило, неустойчива и может существовать лишь конечное время, определяемое соотношением капиллярных и инерционных или вязких сил:

$$\tau_{un} = \left(\frac{\rho r^3}{\sigma}\right)^{\gamma^2}, \quad \tau_{_{6\pi3\kappa}} = \frac{6\eta r}{\sigma}, \quad (1)$$

где ρ — плотность жидкости, *r* — радиус струи, σ — поверхностное натяжение, η — вязкость.

В этом случае принято говорить, что капиллярная (Релеевская) неустойчивость ограничивает время жизни струи жидкости. Однако, это правило перестаёт работать для растворов полимеров. По мере увеличения концентрации раствора полимера обнаруживается, что время жизни таких нитей возрастает на несколько порядков по сравнению с характерным временем Релеевской неустойчивости. В работе [1] было высказано предположение, что резкое возрастание времени жизни связано с упругостью нити полимерного раствора.

В ряде недавних публикаций было показано, что при растяжении *умеренно* концентрированных растворов полимеров, помимо обычной монотонной контракции струи с последующим распадом на отдельные капли, могут возникать необычные виды нестабильности, приводящие к образованию долгоживущих структур типа "beads on a string", "blistering". Изначально жидкая нить при этом распадается на капли раствора, соединенные между собой тонкими эластичными нитями — «мостиками».

Более того, при растяжении концентрированных растворов полимеров возможен фазовый распад жидкой струи с образованием цельного упругого волокна, при котором растворитель выделяется в виде капель на его поверхности [2]. Время жизни такого волокна становится неограниченным.

Таким образом, становится ясным, что необычная «живучесть» растянутых нитей полимерных растворов теснейшим образом связана с их переходом из вязкотекучего в эластическое состояние. Верхней концентрационной границей этого перехода для концентрированных растворов является положение бинодали. С другой стороны, уместно задаться вопросом о положении нижней концентрационной границы перехода «жидкость — эластик» для полимерных растворов, в то время как для обычных жидкостей он не существует.

Логично предположить, что качественное изменение свойств полимерного раствора с ростом концентрации — резкий скачок времени жизни жидких нитей наступает при переходе от разбавленных к полуразбавленным и концентрированным растворам, т.е. когда образуется сетка зацеплений. Соответственно, полагаем, что именно с этим изменением состояния растворов связано появление качественно нового их свойства способности к волокнообразованию — прядомости, способности полимерного раствора образовывать волокна из растворов при их растяжении.

Это предположение было необходимо подтвердить (или опровергнуть) экспериментально. Поэтому основная задача исследования заключалась в установлении корреляционной связи между концентрацией растворов, способных к волокнообразованию и концентрацией кроссовера ряда полимеров различной молекулярной массы.

В качестве объектов исследования были выбраны растворы полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде (ДМСО). Такой выбор полимера и его растворов не случаен, он обусловлен практической значимостью получения «белых» и «чёрных» волокон на основе ПАН. В лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН был предложен новый (механотропный) способ получения ПАН-прекурсоров: бесфильерный, безосадительный, основанный на эффекте фазового распада концентрированных растворов при растяжении [3]. Поэтому в данной работе, помимо общей постановки задачи исследования, определялись нижние возможные концентрационные границы образования волокон из растворов ПАН в ДМСО.

Для выполнения работы была подобрана серия гомо- и сополимеров ПАН с метилакрилатом (МА), итаконовой (ИК) или акриловой (АК) кислотами с молекулярной массой (М_w) в диапазоне от 84 до 836 кДа и степенью полидисперсности (PD) от 1,7 до 8,1 различного способа синтеза — всего 17 образцов.

Концентрацию кроссовера (c_{cross}) оценивали на основе критерия Дебая:

$$c_{cross} = 0.77 \frac{1}{[\eta]} \tag{2}$$

где [η] — характеристическая вязкость полимера. Характеристическую вязкость измеряли методом капиллярной вискозиметрии. Вискозиметрические исследования проводили на вискозиметре Убеллоде в соответствии с ГОСТ 25438-82.

Для визуализации деформации струй растворов при растяжении была разработана специальная установка, позволяющая растягивать каплю раствора с заданным профилем скорости и фиксировать момент начала волокнообразования с помощью скоростной видеосъемки (камера Nikon v2, объектив Tokina 100F 2.8D, 1200 кадров в секунду). Съемка струй осуществлялась в контровом свете, на фоне яркого плоского светодиода. Используемая техника позволила получить отчетливые изображения струй размером 320×120 пикселей с физическим разрешением снимка 16 мкм на 1 пиксель при временном разрешении процесса растяжения 0,83 мс.

Эксперименты по растяжению струй проводили следующим образом. Между цилиндрами помещали каплю раствора полимера. Капля смачивала цилиндры, образуя при этом тело по форме, близкое к цилиндру. Затем, синхронно включали привод прибора и видеокамеру. Верхний цилиндр поднимали с ускорением (4g, где g - ускорение свободного падения), без начальной скорости. Такой режим растяжения струй полимерных растворов был одинаковым во всех опытах.

Анализ отснятых видеозаписей позволил выделить момент образования перетяжки -упругого мостика между половинками растягиваемой капли. По мере перехода от разбавленных к умеренно концентрированным растворам полимеров всегда можно зафиксировать качественный переход от Релеевской неустойчивости струи, где конкурируют инерционные, вязкие и капиллярные силы, к упругой неустойчивости, при которой доминирующим фактором становится появление упругих напряжений, приводящих к образованию эластичных мостиков.



Рис. 1. Фотографии струй растворов ПАН в ДМСО с концентрацией 0,001% (а), 0.05% (b) и 1% (с).

На рис. 1 приведены фотографии деформации струй растворов гомополимера ПАН с M_w = 836 кДа с тремя концентрациями: 0.001% (а), 0.05% (b) и 1% (с). На нем хорошо видны три качественно различных состояния струи: капиллярная неустойчивость — (а), момент возникновения короткоживущего эластичного мостика — (b) и долгоживущая эластичная нить, с каплями растворителя на поверхности — (с).

В данной работе анализировали только режим деформирования струи, при котором возникает эластичный мостик, подбирая экспериментально минимальную концентрацию раствора, при которой возникает этот эффект. Таким образом были проанализированы все исследуемые образцы полимеров и на основе полученных экспериментальных данных построена корреляционная диаграмма в координатах: минимальная концентрация образования эластичных мостиков (начало волокнообразования) — концентрации кроссовера (рис. 2). На рисунке пунктиром показаны границы между разбавленными, полуразбавленными и концентрированными растворами, рассчитанные в соответствии с критерием Дебая: $c \cdot [\eta] = 1$ и $c \cdot [\eta] = 10$.



Рис. 2. Корреляционная диаграмма зависимости концентрации волокнообразования растворов ПАН в ДМСО при растяжении от концентрации кроссовера.

Из приведённой корреляционной диаграммы следует, что образование волокон из растворов полимера становится возможным только в условиях сильного межмолекулярного взаимодействия — при образовании сетки зацеплений. Исключения, наблюдаемые для нескольких высокомолекулярных образцов могут быть объяснены возможным смещением границы «разбавленных» растворов ниже её теоретической оценки [4].

Авторы выражают благодарность д.х.н. Нифантьеву И.Э. и д.х.н. Черниковой Е.В. за любезно предоставленные образцы ПАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-4821.2014.3.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. А.В. Базилевский, С.И. Воронков, В.М. Ентов, А.Н. Рожков, Докл. АН СССР 257, 336 (1981).
- 2. A.V. Semakov, V.G. Kulichikhin, A.K. Tereshin, S.V. Antonov and A.Ya. Malkin, J. Polym. Sci.: Part B: Phys Ed. 53, 559 (2015).
- 3. Патент RU 2549075
- C. Clasen, J. P. Plog, W.-M. Kulicke, M. Owens, C. Macosko, L. E. Scriven, M. Verani, and G. H. McKinley, J. Rheol. 50, 849 (2006).

Особенности реологического поведения систем ПАН—УНТ-ДМСО, связанные со структурообразованием в сдвиговом поле

М.М. Лапшина, Е.А. Карпушкин, В.Г. Сергеев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

eukarr@gmail.com, mashalpshn@gmail.com

Закономерности вязкого течения систем, содержащих углеродные нанотрубки, полиакрилонитрил и растворитель, были изучены во многих работах, но имеющиеся данные о реологических свойствах таких тройных систем весьма неоднозначны, в первую очередь, из-за многообразия используемых препаратов углеродных нанотрубок и методов их диспергирования. В данной работе были систематически изучены реологические свойства описанных дисперсий при различном содержании наполнителя, причём для диспергирования нанотрубок был использован мягкий метод экстракции. Основное внимание уделено особенностям структурообразования изученных дисперсий при их сдвиговой деформации, практически важным как с точки зрения практического применения композитных прядильных растворов, содержащих жёсткий наполнитель, так и в контексте методически корректного изучения их реологических свойств.

Показано, что вязкоупругие свойства дисперсий, содержащих гибкоцепной полимер (полиакрилонитрил), термодинамически хороший растворитель (диметилсульфоксид) и жёсткий анизотропный наполнитель (углеродные нанотрубки) сложным образом зависят как от концентрации наполнителя в системе, так и от сдвиговой предыстории образца. Обнаружено явление дополнительного структурообразования под действием напряжения сдвига.

Сформулированы условия, которые необходимо соблюдать для изучения реологических свойств исходных (не возмущённых сдвиговой предысторией) образцов. В частности, концентрированные по УНТ дисперсии следует подвергать предварительному длительному сдвигу с напряжением 200 Па и более для разрушения индуцированных меньшим сдвиговым напряжением структур; при изучении не содержащих УНТ систем следует избегать воздействий предварительного сдвига с напряжением 200 Па и выше, так как он приводит к необратимым изменениям образца.

ЛЕКЦИЯ

Структурно-механические исследования полимерных гелей

Е.А. Карпушкин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

eukarr@gmail.com

Материалы на основе полимерных гидрогелей широко используются в современной медицине. В зависимости от особенностей применения используются либо гомогенные материалы, либо пористые, содержащие изолированные или связанные полости, наполненные растворителем. Механические характеристики гелей важны сами по себе, но, кроме этого, являются инструментом для непрямой оценки структурных особенностей материала. Изучение механических свойств набухшей полимерной сетки позволяет выявить как дефектность структуры полимерных цепей (наличие эластически неактивных линейных и циклических фрагментов), так и макроскопическое фазовое разделение.

В докладе обсуждаются структурно-механические свойства полимерных гелей на примере поли(2-гидроксиэтилметакрилата). Материалы на основе этого полимера особенно широко применяются в медицине благодаря полной биосовместимости как полимера, так исходного мономера.

Сшитый поли(2-гидроксиэтилметакрилат) традиционно получают трехмерной полимеризацией мономера в присутствии многофункционального сшивателя. Если полимеризация происходит в термодинамически плохом растворителе для образующегося полимера, то в ходе полимеризации часть растворителя может выделяться в отдельную фазу, формируя пористую структуру.

Статистический характер полимеризации приводит к тому, что даже в отсутствие фазового разделения часть образующихся сшивок включается в циклические эластически неактивные структуры. В случае гомогенной набухшей полимерной сетки об эффективности сшивания (а, значит, об особенностях молекулярного механизма полимеризации) можно судить по величине равновесного эластического модуля сдвига или сжатия по сравнению с теоретическим значением. Присутствие эластически неактивных фрагментов, не включённых в структуру сетки («висящих» цепей или фракции золя) отражается на частотной зависимости фактора потерь, который при достаточно низкой частоте (< 0.01 Гц) стремится не к нулю, а к постоянному положительному значению.

Особый интерес представляет механическое поведение пористых набухших гелей. Наличие микрофазы свободного растворителя в образце закономерно снижает кажущуюся эффективность сшивания из-за уменьшения объёмной доли полимера в набухшем образце. Кроме того, в области крайне низких частот (~ 10⁻⁶ Гц) на частотной зависимости фактора потерь обнаруживается слабый релаксационный максимум, соответствующий медленным перемещениям массивных структурных фрагментов, формирующих стенки пор. Часть таких фрагментов оказывается эластически неактивной, что приводит к дополнительному сильному занижению кажущейся эффективности сшивания.

Выявление наличия взаимопроникающих пор в образце методами, дополняющими прямое наблюдение с помощью сканирующего электронного микроскопа, представляет собой важную практическую задачу. Для практического применения в первичном скрининге важно, чтобы измерения выполнялись максимально быстро, что достигается, в частности, минимизацией набора необходимых для анализа переменных. Применив методы многопараметрического анализа данных, нам удалось показать, какие минимальные наборы данных необходимы и достаточны для того чтобы определить морфологию набухшего полимерного образца. При этом время анализа единичного образца снижается не менее чем на порядок.

Следует отметить важность правильного выбора условий реометрических измерений мягких полимерных гелей. Особенно критичен правильный выбор зазора при измерении методом ротационной реометрии. Из-за небольших неровностей поверхности образца, неминуемо образующихся при его подготовке к эксперименту, неправильно выбранный измерительный зазор может привести к недооценке измеряемых модулей сдвига (недостаточный контакт образца с сенсором) или нежелательному изменению структуры образца (выжимание растворителя из пор).

Реологические свойства низкоконцентрированных гидрогелей на основе аминокислоты L-цистеин и нитрита серебра

<u>Т.В. Перевозова</u>¹, А.Н. Адамян¹, Д. В Аверкин¹, М.М. Овчинников², С.Д. Хижняк¹, П.М. Пахомов¹

1: Тверской государственный университет, Тверь, Россия

2: Тверская государственная медицинская академия, Тверь, Россия

tanya.perevozova05@yandex.ru

Гелеобразование на основе низкомолекулярных соединений — аминокислот и их производных — редкое явление. В основном широко используются гидрогели на основе природных полимеров, например, для биомедицинских целей — доставки лекарств, инжиниринга тканей и т.д. Авторами данной работы открыто гелеобразование в низкоконцентрированных водных растворах в системе L-цистеин — нитрит серебра и с помощью различных физико-химических методов — реологических, УФ спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР), электронной сканирующей микроскопии — изучены строение и свойства гелей.

Установлено, в результате смешивания растворов исходных компонентов, (концентрация — 1,0 мМ), в соотношении 1 : 1 и 1 : 1,25, образуются слегка опалесциирующие растворы, которые при стоянии образуют гель. Скорость формирования гелей зависит от концентрации компонентов, их соотношения, температуры и времени стояния. Все гель-образцы являются тиксотропными, способными к многократному восстановлению после механического разрушения, устойчивы во времени. На рис. 1 представлены фотографии образцов L-цистеин — AgNO₂: раствор (а), гели (б, в).



Рис. 1. Образцы системы на основе L-цистеина и AgNO₂: сразу после смешивания исходных компонентов (а) и гели (б, в), полученные при разном молярном соотношении компонентов: 1:1 (б) и 1:1,25 (в) через 3 дня после приготовления

B работе использованы аминокислота L-цистеин (Across, 98%) и нитрит серебра (Across, 98%), 1,0 мМ растворы которых приготовлены на бидистиллированной воде. Реологические испытания гель-образцов проведены на вибровискозиметре SV-10, (A&D Company, Япония). Электронные спектры систем Lцистеин-нитрит серебра разной концентрации и при различном компонентов соотношении В диапазоне от 200 до 1100 нм зарегистрированы на спектрофотометре Evolution Array (фирма Thermo Scientific, США). Измерения проведены при комнатной температуре в кварцевых кюве-

тах, толщина поглощающего слоя составляла 1 мм. Исследование интенсивности светорассеяния растворов гелеобразующих систем, расчёт параметров этих систем — распределения агрегатов по размерам и Z-потенциал — выполнены на анализаторе Zetasizer ZS («Malvern», Великобритания). Источником излучения в приборе является He-Ne лазер ($\lambda = 633$ нм) мощностью 4 мВт, измерения выполнены в конфигурации обратного рассеяния под углом 173 град. Электронно-микроскопические изображения образцов получены на сканирующем микроскопе JEOL JSM 6610 LV, Япония.

Реологические испытания на вибровискозиметре образцов с разной концентрацией и различным соотношением компонентов показали, что наибольшая вязкость соответствует системе с соотношением компонентов 1 : 1,25, превышая при этом вязкость образца с соотношением компонентов 1 : 1 в 2 раза. Однако для всех образцов наблюдалось резкое уменьшение вязкости в течение первых 20 минут эксперимента, и дальнейшее изменение вязкости в течение 2 часов было незначительным.

С помощью данных УФ спектроскопии установлено, что в системе L-цистеин — AgNO₂ происходят значительные структурные изменения. На рис. 2 показаны электронные спектры образца (соотношение компонентов 1 : 1) в разные моменты времени: сразу после смешивания компонентов (спектр 1), через 20 мин (спектр 2) и через 3,5 ч (спектр 3). Мы наблюдаем, что полосы поглощения с максимумами 280 и 355 нм исчезают в спектре об-



Рис. 2. Изменение во времени электронных спектров поглощения системы L-цистеина и AgNO₂ сразу после приготовления (1), через 20 мин (2) и 3,5 часа (3); концентрация в образцах CAgNO₂ и CCys – 3 мМ, соотношение компонентов 1:1

разца уже через 20 минут, появляются полосы поглощения с максимумами 315 и 395 нм и происходит увеличение их интенсивности.

Подобные изменения в спектре связаны с образованием с цепочечных структур типа –Ag–S···Ag–S···Ag–, состоящих из молекул меркаптида серебра, которые образуются в результате взаимодействия аминокислоты с AgNO₂ сразу после смешивания компонентов. Образование меркаптида серебра подтверждено данными ИК спектроскопии и потенциометрического титрования.

Система цистеин-нитрит серебра оказалась идеальной для изучения методом динамического светорассеяния. Обнаружено, что образующиеся в образцах в результате самоорганизации агрегаты достаточно устойчивы во времени, о чем свидетельствуют распределения частиц по размерам на рис. 3. Более того, образующиеся кластеры устойчивы также при повышении температуры, однако их размер зависит от концентрации и соотношения компонентов. Измерение Z-потенциала показало, что частицы в исследуемых образцах имеют положительный заряд, причём величина заряда увеличивается с ростом содержания AgNO₂ в системе, одновременно происходит повышение проводимости.



Рис. 3. Распределения агрегатов по размерам для системы Cys-AgNO₂ при соотношении компонентов 1 : 1.25 в разные моменты времени: 3,8 и 8,6 мин.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить следующий механизм формирования гелей, образованных в результате смешения водных растворов нитрита серебра и L-цистеина. Нитрит серебра, диссоциируя, поставляет ионы серебра в раствор. На первом этапе происходит быстрая реакция взаимодействия иона серебра с L-цистеином с образованием меркаптида серебра: $Ag^+ + HS^- \rightarrow H^+ + Ag^-S^-$. В результате реакции происходит этой уменьшение рН среды. На следующей, более медленной стадии, происходит самоорганизация молекул мер-



Рис. 4. СЭМ фотография образца геля на основе Cys-AgNO₂ (1:1).

каптида серебра, с образованием кластеров, кластерных цепочек и формированием пространственной сеточной структуры, один из примеров которой показан на рисунке 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 4, 1325.2014/к.

Зависимость гидродинамических характеристик течения полимерного расплава в сходящемся канале от температуры

А.Е. Кузнецов¹, <u>М.Ю. Толстых</u>¹, К.Б. Кошелев²

1: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова 2: Институт водных и экологических проблем СОРАН

mister.tolstykh.m@mail.ru

Как известно, промышленная переработка полимеров производится в вязкотекучем состоянии, причём многие из этих процессов (например, экструзия, литье, выдувание и др.) осуществляются в областях со сложной геометрией. Поэтому, одной из важнейших задач современной реологии является исследование течений полимерных растворов и расплавов в областях со сложной геометрией и, в частности, в сходящихся каналах.

Данная задача, как правило, включает в себя два взаимосвязанных этапа: выбор и обоснование реологической модели, а также алгоритмическая реализация полученных уравнений и численный эксперимент. На сегодняшний день существует достаточно много реологических моделей различной сложности как интегрального, так и дифференциального типа, все они описывают основные наблюдаемые в вискозиметрических экспериментах эффекты.

Второй этап задачи сводится к решению систем дифференциальных или интегрально-дифференциальных уравнений в частных производных. Применение различных методов дискретизации приводит к нелинейным системам алгебраических уравнений большой размерности, и их решение требует или привлечения дополнительных предположений, что не всегда обосновано, или применения современных компьютерных технологий, например, параллельных вычислений, что не всегда приводит к приемлемым результатам.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В данной работе для решения задачи математического моделирования трёхмерных течений нелинейной вязкоупругой жидкости в плоскопараллельном канале с внезапным сужением используется модифицированная реологическая модель Виноградова-Покровского, дополненная уравнениями сохранения импульса и массы [1, 3].

В этой модели поведение полимерной макромолекулы заменяется поведением одного или нескольких релаксаторов, а переход к макроскопическому описанию осуществляется методами статистической механики. Была использована аррениусовская зависимость реологических характеристик начального времени релаксации и сдвиговой вязкости. Также в модели был выполнен учёт диссипативной функции.

ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД

Численный метод строится таким образом, чтобы его можно было относительно легко реализовать при создании компьютерной модели с использованием GPU и технологии CUDA.

Для нахождения решения использовался конечно-разностный подход. При разностной аппроксимации применялся метод контрольного объёма, что не вызывает сложности при относительно простой геометрии области.

Стационарное решение задачи находилось путём установления. Для определения искомых переменных на одном временном шаге использовался один из вариантов метода расщепления по пространственным переменным и физическим процессам. На всех этапах, кроме последнего, в качестве искомых величин рассматривались производные по времени от соответствующей переменной.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для сравнения результатов расчётов использовались экспериментальные данные [2].

В эксперименте [2] исследовались течения расплавов двух образцов полиэтилена — линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE) и полиэтилен низкой плотности (LDPE). Различия между этими двумя образцами состоит в том, что у LLDPE сдвиговая вязкость изменяется меньше, чем у LDPE, и время релаксации у LLDPE меньше, чем у LDPE. Обнаружено, что для течений LDPE существует выраженный вторичный поток в углах проточного канала, который не наблюдается для LLDPE. Эти вихри изменяли свою форму в параллельных оси канала сечениях, что характеризует трёхмерный характер поля течения. Кроме того, отмечено, что в исследуемом вихревом течении существует винтовой поток, который направлен к стенкам резервуара. Особое внимание уделено распределению скорости вдоль оси симметрии канала. Обнаружено, что у LDPE максимальное значение скорости наблюдается непосредственно за входом в щелевую часть канала. Этот эффект не проявлялся в течениях LLDPE при тех же условиях.

Все перечисленные эффекты обнаруживаются при проведении численного эксперимента.

Из расчётов следует, что увеличение скорости в щелевой части канала связано с трёхмерным характером поля течений и обусловлено увеличением напряжений в потоке LDPE по сравнению с образцом LLDPE. Трёхмерный характер течения LDPE подтверждается наличием составляющей скорости в нейтральном потоку направлении, что не наблюдалось для течения LLDPE. Эта дополнительная компонента скорости приводит к возрастанию объёмного расхода вдоль осевой линии в области входа в щелевой канал.

Выполненные расчёты также показывают, что зависимость от времени перестроения поля течения в щели может быть связана с различными временами релаксации исследуемых образцов.



Фиг. 1. Сравнение экспериментальных (а) и теоретических (б) полей вектора скорости LLDPE в области входа в щелевой канал ($V = 0,20 \text{ см}^3/\text{с.}$)



Фиг. 2. Сравнение экспериментальных (а) и теоретических (б) полей вектора скорости LDPE в области входа в щелевой канал ($V = 0,20 \text{ см}^3/\text{с}$)

Таким образом, рассчитаны поля скоростей, давлений и напряжений в установившемся течении. При этом обнаружены циркуляционные зоны в области входа в щелевой канал. Как видно из фиг. 1, для образца LLDPE ($\tau_0 = 0, 2$ с), зона возвратного течения незначительна. У образца LDPE ($\tau_0 = 2$ с) эта зона, как видно из фиг. 2, существенно больше. Заметим, что значение вязкостного параметра η_0 у этих образцов приблизительно одинаково и различие в их поведении следует связать с временным параметром τ_0 .

Отметим, что значения числа Рейнольдса, рассчитанные по формуле $\text{Re} = \rho v_0 h / \eta_0$, для рассмотренных течений в щелевом канале ($v_0 = 30 \text{ мм/c}$; h = 1 мм) не превосходят 0,02. Такие течения достаточно хорошо изучены в рамках классической ньютоновской модели, и вихревых зон в этом случае не наблюдается.

Таким образом, сходящиеся течения некоторых полимерных расплавов могут демонстрировать существенную трёхмерную картину, что проявляется в наличии компонент скорости в нейтральном потоку направлении. Это следует принимать во внимание при организации экспериментов, так как есть методы, которые не в состоянии измерять все компоненты скорости.

Также следует отметить факт длительной релаксации профиля скорости в щели. Расчёты показали, что установившийся профиль скорости наблюдается на значительном расстоянии от входа в щель. Это следует учитывать при проведении замеров в узкой части каналов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе проведено сравнение течений полимерных расплавов с различными реологическими характеристиками в сходящемся канале с прямоугольным сечением и показано, что увеличение времени релаксации полимерного образца приводит к появлению вихревого течения, которое обнаруживается в экспериментах. Это является подтверждением применимости модифицированной реологической модели Виноградова — Покровского для описания динамики полимерных расплавов в областях со сложной геометрией. Также полученные в работе результаты служат доказательством эффективности применения технологии параллельных вычислений СUDA при нестационарных расчётах трёхмерных течений нелинейных вязкоупругих сред с реологическим законом поведения в дифференциальной форме.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-41-04003 а сибирь).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pokrovskii V.N., Altukhov Y.A., Pyshnograi G.V. The mesoscopic approach to the dynamics of polymer melts: consequences for the constitutive equation // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1998. V. 76. № 1–3. P. 153–181.
- 2. Hertel D., Valette R., Münstedt H. Three-dimensional entrance flow of a low-density polyethylene.
- 3. К.Б. Кошелев, Г.В. Пышнограй, М.Ю. Толстых Моделирование трехмерного течения полимерного расплава в сходящемся канале с прямоугольным сечением // Известия РАН. МЖГ. 2015. № 3. С. 16–24.

Исследование реологических свойств цистеин-серебряного раствора и гидрогеля на его основе

Я.В. Андрианова, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

nuri-chan-87@mail.ru

Около 10 лет назад нами была открыта уникальная супрамолекулярная система на основе никоконцентрированных (~ 0,01%) водных растворов L-цистеина и нитрата серебра (ЦСР) [1]. При добавлении в раствор электролита образовывается тиксотропный гидрогель. Данная система интересна с точки зрения изучения процесса самоорганизации в ЦСР при низких концентрациях исходных компонентов. Кроме того, исходные компоненты системы придают раствору биоактивные свойства, поэтому ЦСР можно использовать как матрицу для введения в нее других биоактивных и лекарственных веществ [2]. Важную роль в изучении процессов самоорганизации ЦСР на макроуровне играют реологические методы. Поэтому целью работы являлась разработка реологического подхода для оценки прочностных (вязкостных) характеристик системы в процессе формирования пространственной сетки супрамолекулярного гидрогеля и сопоставление этих характеристик со структурными перестройками на молекулярном уровне.

В качестве исходных компонентов системы использовали водные растворы аминокислоты L-цистеина, нитрата серебра и инициаторы гелеобразования — соли металлов. Вязкость гелей измеряли на вибрационном лепестковом SV-10 вискозиметре, а также путем оценки прочностных свойств гидрогелей по пятибалльной шкале [2]. Процесс самоорганизации в ЦСР на молекулярном уровне исследовали методами УФ спектроскопии (Evolution Array фирмы Thermo Scientific) и динамического светорассея-

ния (ДСР) (Zetasizer Nano фирмы Malvern). С помощью предложенной пятибалльной шкалы для оценки вязкости удалось оценить прочностные свойства гидрогелей с разными инициаторами и определить наиболее подходящие концентрации компонентов. Методом вибрационной вискозиметрии проведены количественные измерения вязкости указанных гидрогелей, установлено соответствие между балльной системой и данными вязкости системы. Исследовано влияние температуры на характер гелеобразования. Установлено, что наиболее прочные гели формируются при комнатной температуре. С помощью метода УФ спектроскопии установили, что процесс самоорганизации в ЦСР связан с ростом полосы поглощения 390 нм, отвечающей за образование олигомерных цепочек из молекул меркаптида серебра. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами метода ДСР, свидетельствующего о росте размеров кластеров из олигомерных цепей в ходе созревания ЦСР и гелеобразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 4.1325.2014/К.

- 1. П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, М.В. Лавриенко, W. Nierling, М.D. Lechner // Колло-идный журнал. 2004. Т. 66. № 1. С.73–79.
- 2. П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров. Супрамолекулярные гели. Тверь: Твер. гос. ун-т. 2011. С. 272.

ЛЕКЦИЯ

Деформационные свойства гетерофазных систем

с жидкими включениями

З.Н. Скворцова

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

zskvor@yahoo.com

Снижение свободной поверхностной энергии твёрдых тел при контакте с водой обеспечивает образование устойчивых жидких прослоек на границах зёрен поликристаллов или порошков. В результате возникает своеобразная дисперсия: связная система жидких включений пронизывает твёрдую фазу, значительно изменяя её транспортные, прочностные и реологические характеристики. Преобладающим механизмом деформации поликристаллических твёрдых тел с жидкими межзёренными включениями или компакции смоченных порошков при относительно небольших напряжениях, когда катаклаз или пластическая деформация не могут играть большой роли, признана рекристаллизационная ползучесть.

Механизм деформации включает растворение кристалла в напряжённых участках, диффузию вдоль градиента концентраций вдоль жидких прослоек и переотложение материала в местах, свободных от напряжений. Ускорение ползучести, вызванное наличием жидкости, может достигать нескольких порядков величины, приближаясь к отношению коэффициентов диффузии в жидкости и твёрдом теле. Это явление рассматривается как одна из форм эффекта Ребиндера — увеличение пластичности твёрдого тела при его взаимодействии с поверхностно-активной средой. Несмотря на то, что рекристаллизационная ползучесть играет определяющую роль при деформации полостей в соляных отложениях, эволюции заводнённых нефтяных пластов, диагенезе морских осадков и литификации карбонатных пород, остаются неясными как многие детали механизма этого явления, так и условия, в которых оно реализуется. В связи с этим встает задача изучения этого процесса как для адекватной оценки скорости, так и для направленного поиска способов его ускорения или замедления.

При изучении рекристаллизационной ползучести поликристаллов и порошков щелочных галогенидов и карбонатов обнаружено, что скорость деформации зависит от состава раствора. Действие введённой в раствор добавки может осуществляться как за счёт изменения интенсивности диффузионного переноса в растворе, так и в результате её адсорбции на поверхности, замедляющей растворение или осаждение в процессе перекристаллизации. В режиме приложения циклических нагрузок можно добиться многократного увеличения скорости деформации за счёт увеличения диффузионного потока в момент снятия нагрузки. Скорость деформации повышается при внесении радиационных повреждений (появление центров окраски, образование коллоидных частиц металла при их коагуляции и т. д.). Определён интервал доз облучений, приводящий к наибольшему ускорению рекристаллизации через раствор. Полученные данные свидетельствуют о возможности управления скоростью рекристаллизационной ползучести.

Транспортные свойства дисперсных систем с жидкими прослойками

И.Ф. Газизуллин, Д.Н. Зубов

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

ilyasg@mail.ru

В результате межзёренного смачивания в поликристаллах может образоваться особый вид дисперсной системы, состоящей из твёрдого каркаса и сплошной межзёренной жидкой фазы. Это происходит, когда доли смоченных и сухих границ превосходят пороги перколяции для границ и зёрен соответственно. Очень сильно меняются механические и транспортные свойства таких систем по сравнению с исходным твердофазным материалом. В отличие от механических свойств, транспортные свойства таких двухфазных материалов всё ещё мало изучены. Имеются лишь некоторые данные по испытаниям природных образцов [1, 2].

Для изучения транспортных свойств получили поликристаллы хлорида натрия из монокристалла NaCl, которые затем выдерживали в насыщенном растворе NaCl, и наблюдали смачивание по границам зёрен, приводящее к образованию связной сети жидких прослоек. С этими образцами были проведены эксперименты по изучению вязкого течения сквозь поликристалл, диффузионной проницаемости гелия и электропроводности. По результатам этих экспериментов была проведена оценка средней эффективной толщины жидких прослоек тремя независимыми методами, которая находится в диапазоне 130—200 нм, полученном другим независимым способом по объёму проникающего в поликристалл раствора, содержащего в качестве метки ионы Fe^{2+} , Ni²⁺ или Cu²⁺.

Аналогичные эксперименты были проведены с поликристаллами, полученными прессованием порошка NaCl, смоченного водой. Несмотря на стократное преобладание содержания воды по сравнению с образцами, полученными из монокристалла, разница в транспортных свойствах двух типов поликристаллов оказалась не столь существенна. В отличие от крупнозернистых поликристаллов, для таких образцов сложно измерить длину пути переноса. Из экспериментов по диффузии гелия и электропроводности было найдено отношение площади сечения пути переноса к его длине. Это отношение в совокупности с измеренной водопроницаемостью привело к оценке толщины узких каналов с жидкостью, которые лимитируют скорость переноса в таких образцах. Полученная величина ~10 нм на порядок меньше средней эффективной толщины прослоек в монолитных поликристаллах, что связано, по-видимому, с разницей в подготовке образцов: при прессовке смоченного порошка внешнее давление уменьшает как толщину прослоек, так и количество смоченных границ, в то время как при смачивании монолитных поликристаллов вода проникает по границам зёрен без внешнего воздействия.

Полученные нами результаты соответствуют данным по проницаемости [1] и электропроводности [2] природных образцов каменной соли в пределах одного порядка, несмотря на значительный разброс данных. Описанный в работе подход можно также применить к изучению транспортных свойств других дисперсных систем, например, цинк-галлий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Баканова М.Ю., Зыбинов И.И., Вишневский М.Е. Определение проницаемости каменной соли // Газовая промышленность, 2006, № 3, с. 70.
- 2. U. Yaramanci. Geoelectric exploration and monitoring in rock salt for the safety assessment of underground waste disposal sites // Journal of Applied Geophysics, 2000, v. 44, p. 181–196.

Деформация кальцита в присутствии жидкой фазы

Я.И. Симонов, И.Ф. Газизуллин

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

yarsimonoff@mail.ru

Карбонат кальция (чаще всего встречаемый в природе в модификации кальцита) является одним из самых распространенных породообразующих минералов. Хорошо известно, что кальцит относится к тому типу материалов, физические свойства которых сильно зависят от присутствия жидкой фазы. Исследование его пластического и деформационного поведения под воздействием адсорбционной среды — процесса растворения-переосаждения (механизм рекристаллизационной ползучести, pressure solution) является приоритетным по ряду причин. К ним относятся изучение эволюции пористости и структуры карбонатных толщ в ходе процессов вторичного преобразования (диагенез, катагенез) нефтегазовых резервуаров [1], литификация осадочных известковых пород и донных отложений, разработка инновационных способов сохранения архитектурных и скульптурных памятников от вредного воздействия окружающей среды, повышение качества строительных и композиционных материалов [2].

Процесс рекристаллизационной ползучести, являющийся основным механизмом деформации кальцита при относительно малых напряжениях, состоит из растворения материала с образованием пересыщенного раствора, массопереноса через жидкость и переосаждения в ненапряженных участках [3]. Самая медленная стадия лимитирует скорость всего процесса.

Измерены скорости уплотнения порошка кальцита и деформации образцов метаморфизованного известняка под индентором в присутствии насыщенного раствора карбоната кальция. Анализ кривых ползучести показал, что деформация развивается либо в смешанном режиме, практически неотличимом от диффузионного (при индентировании известняка), либо при постепенном уменьшении кинетической составляющей (при компактировании порошка). Предложенный подход позволяет рассчитать скорость деформации при введении в раствор добавок, оказывающих заметное влияние на скорость растворения и/или осаждения ненапряженного материала. Результаты расчета удовлетворительно совпадают с измеренными значениями скорости деформации в присутствии растворов соответствующего состава.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гмид Л.П. Литологические аспекты изучения карбонатных пород-коллекторов // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2006. Т. 1.
- [2] Gratier J.-P. Le fluage de roches par dissolution-cristallisation sous contrainte, dans la croute superiere // Bull. Soc. geol. France, 1993, v. 164, P. 267–287.
- [3] Spiers C.J., Schutjens P.M.T.M., Brzesowsky R.H. et al. Experimental determination of constitutive parameters governing creep of rocksalt by pressure solution // Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics / Eds. Knipe R.J., Rutter E.H. Utrecht. Geological Soc. Special Publications, 1990. P. 215.

Влияние добавок титана на реологические свойства шихтовой заготовки для CBC-экструзии материала на основе дисилицида молибдена

М.В. Михеев, П.М. Бажин, А.М. Столин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

mixeev777@rambler.ru

Из материала на основе дисилицида молибдена изготавливают высокотемпературные нагревательные элементы (ВНЭ), используемые в печах электросопротивления для их разогрева до температур 1700 °С. Такие нагреватели производят по технологиям порошковой металлургии десятки часов с использованием пластификаторов, которые отрицательно сказываются на характеристиках работы. Одним из перспективных направлений в организации технологического процесса получения высокотемпературных нагревателей открывается в связи с применением CBC-экструзии. Перспективность использования этого метода обусловлена возможностью за десятки секунд (вместо часов, как в порошковой металлургии) проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формовать BHЭ заданного размера и формы. При этом отпадает необходимость энергозатрат на внешний нагрев системы.

Технология CBC-экструзии подразумевает, что изделие получают после синтеза шихтовой заготовки, которую предварительно прессуют в металлической пресс – форме. Важнейший вопрос состоит в установлении зависимости между приложенным давлением и плотностью шихтовой заготовки. Плотность шихтовых заготовок оказывает сильное влияние на скорость и температуру горения. Обычно, зависимость этой характеристики от плотности заготовки имеет экстремальный характер. При низких значениях плотностей реакционная поверхность контакта между частицами порошка мала, а, следовательно, малы скорость и температура горения. При больших значениях плотностей увеличение кондуктивного теплоотвода из зоны реакции также приводит к снижению характеристик процесса горения. Таким образом, из условия полноты реакции при горении и синтезе материала предварительное прессование заготовок должно обеспечивать оптимальное значение плотности.

Эксперимент по деформированию порошковых смесей проводился на испытательной машине «ИНСТРОН». Опыты проводились для разных составов (MoSi₂ + 5, 10, 15 % Al₂O₃ и MoSi₂ + 5 % Al₂O₃ + 1, 2, 3, 4, 5 % Ті (содержание в конечном продукте)), при трех постоянных скоростях нагружения 5 мм/с, 10 мм/с и 20 мм/с.

После проведения реологических испытаний были получены графические зависимости напряжения от деформации (рис.1), на основании которых рассчитываются важные для математического моделирования реологические характеристики.



Рис. 1. диаграмма «напряжение — деформация» при скорости нагружения 5 мм/с для образцов: а — без титана: б — с титаном. 1—5 % масс.



Рис. 2. Компрессионные кривые при скорости нагружения 5 мм/с для образцов: а — без титана; б — с титаном, 1—5 % масс.

На основании полученных диаграмм построены компрессионные кривые «давление прессования — относительная плотность» (рис. 2), по которым можно судить о выборе давления прессования, позволяющего получать необходимое значение плотности шихтовой заготовки.

В работе исследовано реологическое поведение шихтовых материалов на основе систем $Mo + MoO_3 + Si + Al u Mo + MoO_3 + Si + Al + Ti$. На основе эксперимента определены реологические характеристики (модуль упругости при сжатии, коэффициент сжимаемости) этих порошковых материалов.

Установлены интервалы по напряжению, соответствующие трём различным стадиям процесса деформирования изучаемых порошковых материалов. Определены интервалы давлений, обеспечивающие заданные значения плотность материала для проведения CBC-экструзии (в этом интервале обеспечивается целостность шихтовой заготовки).

Работа выполнена по гранту РФФИ №15-08-09137_а.

Влияние сдвиговой высокотемпературной деформации на свойства и структуру CBC-материалов

<u>З.Т. Турганов</u>¹, А.М. Столин², П.М. Бажин², П.А.Столин²

1: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

2: Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

olimp@ism.ac.ru

Широкие возможности создания новых материалов открывает использование процесса CBC в сочетании со сдвиговым деформированием исходных компонентов и образующихся продуктов в ходе синтеза. Механическое воздействие приводит к перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры и подавляет развитие процессов кристаллизации и рекристаллизации. Предварительные эксперименты позволяют сделать вывод, что деформационные параметры, и прежде всего, скорость деформирования, оказывают сильное влияние на процессы горения и структурообразования: изменение размера зерна, его форму и взаимное расположение зерен. Меняя эти параметры в широком диапазоне, можно изменить качество получаемого порошка и его морфологию. Различные аспекты влияния механических воздействий на CBC-процессы до сих пор ещё мало изучены.

Одним из конкретных примеров проведения процесса CBC в условиях механических воздействий является новый технологический метод получения порошков тугоплавких бескислородных соединений, названный CBC-измельчением, в котором полезным образом используются высокие давления и сдвиговое деформирование горячих продуктов горения. Использование этого метода обеспечивает особенности в структуре и свойствах получаемых порошков и может оказаться весьма перспективным для переработки отходов твёрдосплавных материалов.

Реализация метода базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопической деформации, поэтому ключом к пониманию этого процесса является знание реологического поведения продуктов CBC в высокотемпературной области. После окончания химической реакции в продукте CBC протекают различные физико-химические пост-процессы. Горячий пористый материал уплотняется под действием внешнего давления, из отдельных частиц образуется структурный каркас, в материале интенсивно идёт спекание и затвердевание продуктов горения, связанное с остыванием. Кроме того, в материале идёт структуро-и фазообразование, кристаллизация и рекристаллизация. Соприкасающиеся зерна кристаллического вещества при достаточном нагреве, как правило, образуют общую границу. Межзеренный контакт расширяется, иначе говоря, развивается процесс срастания зерен. В условиях эксперимента спекание протекает в условиях действия внутренних сил (действует до начала приложения внешнего давления) и спекание в условиях приложенного внешнего давления (от

начала измельчения до конца процесса). Экспериментально показано, что конкуренция этих механизмов спекания на фоне остывания продуктов горения этого материал обуславливает немонотонный характер зависимости измельчённой массы продуктов М от времени приложения механических воздействий. Это означает, что в оптимальных условиях ход пост-процессов (спекание, уплотнение, остывание и т.д.) должен обеспечить минимальную прочность материала, благоприятную для его измельчения.

Как показали результаты сканирующей электронной микроскопии, механические воздействия в ходе синтеза приводят к измельчению зерна и изменению его морфологии. Структура синтезированного материала при этом становится губчатой (рис. 1).





Рис. 1. СЭМ синтезированного материала: а — без механических воздействий, б — с механическими воздействиями.

ЛЕКЦИЯ

Современные проблемы физико-химической геомеханики

В.Ю. Траскин

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

traskine@yahoo.com

Физико-химическая геомеханика исследует влияние поверхностно-активных жидкостей на прочностные и деформационные свойства толщ горных пород, основываясь на закономерностях эффекта Ребиндера, изучаемого физико-химической механикой. Эффект Ребиндера — совокупность явлений, происходящих при деформации и разрушении твёрдых тел в присутствии определенных жидкостей. К таким явлениям относятся: 1) понижение прочности, часто весьма значительное; 2) облегчение пластического течения; 3) самопроизвольное (без внешних механических воздействий) превращение сплошного твёрдого тела в гетерофазную дисперсную систему, иногда сохраняющую твёрдый скелет.

Перечисленные варианты отклика на совместное действие механических напряжений и жидких сред свойственны в той или иной мере практически всем типам твёрдых тел (металлы, стекла, полимеры, ионные кристаллы, горные породы и др.). В настоящее время мы можем с уверенностью судить как об общих закономерностях эффекта Ребиндера, так и о специфике его проявления в конкретных случаях.

Применительно к горным породам эффект Ребиндера изучен в лабораторных условиях на многочисленных примерах, особенно при воздействии воды и водных растворов. Имеются данные о влиянии расплавов (расплавы, появляющиеся в горных породах при их частичном плавлении, сульфидные расплавы и др.) на механические свойства некоторых горных пород. Во многих случаях обнаружено снижение их прочности в несколько раз, образование трещин при сравнительно небольших напряжениях. Межзёренное внедрение жидкостей в поликристаллические породы наблюдается и в отсутствие напряжений, точнее под действием микронапряжений на межзёренных границах. Облегчение пластического течения наиболее ярко проявляется в условиях рекристаллизационной ползучести (pressure solution).

Несмотря на это, эффект Ребиндера при деформации и разрушении горных пород изучен значительно меньше, чем, например, на металлах. Это обусловлено огромным разнообразием горных пород, жидкостей, в них находящихся, и термодинамических условий процесса. Вместе с тем уже сейчас можно с уверенностью утверждать, что подобные явления распространены в природных условиях достаточно широко. По мнению многих петрологов, в толщах горных пород часто имеются микроскопические капельки, а чаще — плёнки жидкости на границах зёрен даже в тех случаях, когда порода не содержит макроскопических жидких включений. На больших глубинах это магмы, обогащённые летучими компонентами, ближе к поверхности — гидротермы и водные растворы. Они ответственны как за образование и рост трещин разрушения, так и за безразрывную деформацию горных пород.

Относительно недавно (в 1990-е годы) окончательно стало общепризнанным, что зарождение трещин разрушения в сухих породах маловероятно, так как их прочность в отсутствие жидких фаз значительно превышает возможные дифференциальных напряжения в земной коре. Этот вывод является одним из основных положений физикохимической геомеханики.

Можно выделить несколько перспективных направлений в этой области, в которых уже заложены основы количественного подхода к описанию наблюдаемых явлений.

1. Существует ряд прямых доказательств роли воды как инициатора землетрясений (индуцированные землетрясения после заполнения глубинных скважин и т.д.). При обработке многочисленных сейсмологических данных, с одной стороны о связи между магнитудой и радиусом зоны деформаций земной коры r, а с другой — между магнитудой и временем t от появления первых предвестников до главного толчка, во многих случаях наблюдается пропорциональность $r^2 \sim t$. Кинетический коэффициент соответствует скорости вязкого течения воды в межзеренных прослойках толщиной порядка микрон под действием перепада давления около 10 МПа (величина, часто приводимая для спада напряжений при землетрясении) [1,2].

2. При лабораторных испытаниях, после выдержки образцов пород в водных средах при температурах выше 100 °C можно заметить раскрытие межзёренных границ. Наиболее значительное возрастание трещиноватости и пористости пород, сопровождающееся уменьшением скоростей продольных и поперечных волн, происходит при совместном воздействии повышенных температур, дифференциальных напряжений и воды. Ни один из факторов по отдельности не вызывает раскрытия межзёренных границ. Можно утверждать, что начиная с глубин в несколько (порядка 10) километров горные породы находятся в том диапазоне условий, для которых характерно образование разветвлённой сети прослоек жидких фаз вдоль межзёренных границ, резко понижающих прочность и электросопротивление образующихся гетерофазных дисперсных систем [3].

3. Поведение пластов каменной соли, проявляющих резко повышенную подвижность в отличие от чистого хлорида натрия, описывается наличием поверхностноактивной среды (насыщенного водного раствора NaCl в данном случае) по межзёренным границам соли. Многочисленные лабораторные эксперименты позволили найти величину эффективной вязкости гетерофазного материала, реализующуюся в ходе рекристаллизационной ползучести и совпадающую с результатами теоретических расчётов и натурных наблюдений [4]. Та же модель пригодна для описания диапировых структур другого состава в более глубоких горизонтах.

4. Высказанное ранее предположение об ускоряющем влиянии сейсмичности на рекристаллизационную ползучесть получило экспериментальное подтверждение при

исследовании ползучести каменной соли и кальцита под действием циклических нагрузок [5].

5. Новейшее (плиоцен-четвертичное) горообразование во внутренних частях континентов нельзя объяснить горизонтальными деформациями литосферы, возникающими при дрейфе плит. По последним данным, причиной поднятия явилось конвективное замещение мантийной литосферы горячей и поэтому менее плотной астеносферой. Это возможно только при снижении вязкости литосферы на несколько порядков вследствие межзёренного внедрения флюида из нижележащих слоев и ее деформации по механизму рекристаллизационной ползучести [6]. Недавно полученные данные [7] об обнаруженных в недрах Земли (в нижней мантии) огромных запасов воды, в три раза превышающих объем мирового океана, подтверждают предположение об определяющей роли флюидов в глобальных тектонических процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Траскин В.Ю. В сб.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка. С. 81.
- 2. Берштейн В.А. Механо-гидролитические процессы и прочность твердых тел. Л.: Наука. 1987. 317 с.
- 3. Абдрахимов М.З. Коллоидный журнал. 1998. Т.60. С. 629.
- 4. Скворцова З.Н. Коллоидный журнал. 2004. Т.66. С.1.
- 5. Traskine V., Skvortsova Z. et al. Mineralogy and Petrology. 2009. V.97. P.265.
- 6. Артюшков Е.В. В сб.: Тектонофизика и актуальные вопросы наук о Земле. М.: ИФЗ РАН. С.30.
- 7. Pearson D.G., Brenker F.T. et al. Nature. 2014. V.507. P. 221.

Методические особенности определения реологических свойств почв методом амплитудной развертки на модульном реометре MCR-302

В.В Честнова, Д.Д. Хайдапова

Факультет почвоведения, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

dkhaydapova@yandex.ru, chestnova_vera@mail.ru

В настоящее время появились современные приборы, которые позволяют значительно расширить количество и точность физически обоснованных реологических параметров, с помощью которых становится возможным прогнозирование поведения микроструктуры почвы подвергающейся нагрузкам. Для исследования вязкоупругих свойства почвы различного антропогенного использования применили метод амплитудной развёртки в осцилляционном режиме с измерительной системой параллельных плато на модульном реометре MCR-302 (Anton-Paar, Австрия) [5]. Применимость данного метода в исследованиях реологических особенностей поведения почв показана в ряде исследований зарубежных и отечественных авторов [2, 3, 4]

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований служил чернозём типичный для Курской области, находящийся в различных условиях землепользования: целинный, под дубовым лесом («дубрашина»), посаженной лесополосой, находящийся в сельскохозяйственном обороте почве (пашня) и длительно парующий почве. Оценку реологических свойств чернозёмов проводили для верхних гумусированных горизонтов. Определены следующие параметры: модуль упругости (G'), модуль вязкости (G''), область линейной вязкоупругой деформации, интегральная величина Z [5].

Реологические параметры поведения почвенных образцов были определены при разных влажностях: при влажности максимального набухания (МН) и при влажности предела текучести (ПТ). Почвенные образцы были предварительно растёрты резиновым пестиком и просеяны через сито 0,25 мм. 3 г воздушно-сухой почвы помещали в небольшие цилиндры диаметром 2.5 см, соответствующие диаметру верхнего плато рео-

метра. Образец выравнивали, слегка уплотняли и ставили на фильтровальную бумагу, концы которой опущены в дистиллированную воду для капиллярного водонасыщения в течение суток. Для испытаний образцов при влажности предела текучести, воздушносухую растёртую и просеянную через сито 0,25 мм почву доводили до влажности предела текучести добавлением воды и контролировали балансирным конусом Васильева [1]. Полученную пасту помещали в пластмассовую чашку Петри диаметром 3 см и оставляли в эксикаторе с насыщенными парами воды на сутки для структурообразования. Технические режимы испытаний были следующие: расстояние между плато $h \sim 2-4$ мм, диаметр плато — 2,5 см, деформация сдвига $\gamma = 0,001-100\%$, угловая частота f = 0,5 Гц, количество измеряемых точек 30, температура образца поддерживалась элементами Пельтье на постоянном уровне 20 °C.

В методе амплитудной развёртки в осцилляционном режиме важным аспектом получения результатов является задание условий испытаний. В данной работе мы провели испытания при двух различных условиях: 1) при заданной толщине образца 3 мм; 2) при контроле нормальной силы NF <10 N. В первом случае, чтобы достичь заданной толщины образца прибор давит на образец с неконтролируемой силой, во втором случае был выставлен контроль нормальной силы < 10 N. Эксперименты проводили в трёхкратной повторности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во время капиллярного водонасыщения образцы почв впитывали воду и набухали. Наибольшим набуханием отличались образцы с максимальным количеством органического вещества (Табл.1).

Чтобы достичь заданного расстояния между двумя плато 3 мм реометр применил усилия нормальной силы к образцу, находящемуся между двумя плато, сжимая его. Наибольшую силу прибору пришлось приложить к целинному образцу — 22 H, чтобы сжать его до толщины 3 мм; и далее по убыванию: для дубрашины — 12H, для лесополосы 10H, для пашни — 5H, для длительного пара — 4H. Данные величины нормального усилия находятся в тесной корреляции с величинами набухания, коэффициент корреляции составляет 0.92 (рис. 1).

Наименование образца	Некосимая степь	Дубра- шина	Лесо- полоса	Пашня	Длитель- ный пар
Содержание С _{общ} , %	6,8	6,5	5,8	3,3	3
Физическая глина (< 0,01), %	42,5	57,54	58,39	49,39	53,21
Влажность максимального набухания, %	84,15	72,86	75,43	63,56	56,52
Влажность предела текучести, %	55,13	49,80	52,11	39,86	35,65

Таблица 1.	Некоторые	физические и	и химические	свойства почв
------------	-----------	--------------	--------------	---------------







Рис.2. Модуль упругости образцов в ненарушенной области (в области линейной вязкоупругости LVErange) при постоянной толщине образца (h = 3 мм) и при контроле нормальной силы(NF < 10 N).

Таким образом, плотность образов при одинаковой толщине получилась различная, чем больше набухание или содержание OB, тем большее усилие приложил реометр, чтобы сжать образец до необходимой толщины, соответственно, тем больше плотность образца. Чем больше плотность образца, тем больше у него число контактов и соответственно больше модуль упругости. Таким образом, реологические параметры набухающих объектов, определённые при заданной толщине испытуемого образца, заведомо становятся зависимы от плотности, а не от естественно возникших межчастичных взаимодействий в процессе капиллярного увлажнения. Поэтому мы воспользовались возможностью прибора устанавливать предел воздействия нормальной силы на образец и установили его < 10 H, при этом толщина образца колебалась от 2 до 4 мм.

На рис. 2 показаны значения модулей упругости в области линейной вязкоупругости при двух условиях испытаний. Во всех образцах модуль упругости при контроле нормальной силы меньше, чем при заданной толщине образца. Вероятно, в данном случае почвенные частицы во всех образцах подвергаются одинаково небольшой силе сдавливания и измеряемые параметры обусловлены межчастичным взаимодействием. Далее мы будем анализировать реологическое поведение образцов, определённых при контроле нормальной силы < 10 N.

Как видно из рис.2, наибольшим сцеплением обладают почвенные частицы длительного пара и пашни и далее по убывающей лесополоса, дубрашина, некосимая степь. Межчастичное взаимодействие образцов богатых ОВ меньше, чем в образцах с меньшим содержание ОВ. По-видимому, образцы, богатые ОВ поглощают и удерживают больше влаги, которая препятствует установлению межчастичных связей. Величина интегральной зоны Z характеризует суммарную область упругого и пластичного поведения почв до точки пересечения модулей упругости и вязкости и характеризует устойчивость структуры к нагрузкам. Как видно из рис. 3, наиболее устойчивой структурой является структура некосимой степи. Величины интеграла Z располагается в порядке убывания в исследуемых образцах: некосимая степь > дубрашина > лесополоса > пашня > длительный пар. Очевидно, такое распределение связано с содержанием OB. Корреляции между величиной интеграла Z и содержанием углерода при влажности MH составляет 94,51, при влажности ПТ — 94,41. При влажности MH интегральная зона Z значительно больше, чем при влажности ПТ.



Рис. 3. Значения интегралов Z и модулей упругости в диапазоне линейной вязкоупругости при влажностях максимального набухания и предела текучести

Таким образом, при меньшей влажности прочность структурных связей больше, но устойчивость к деформациям становиться меньше, поведение почвенных паст менее пластично. Установлена тесная связь между величиной вязкоупругого поведения и содержанием ОВ. Почвы подверженные антропогенному воздействию (длительный пар и пашня) менее устойчивы к деформациям.

Задание условий испытаний в методе амплитудной развёртки в осцилляционном режиме играет ключевую роль при исследовании образцов. Рекомендуется устанавливать контроль нормальной силы для набухающих почв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М.: Высшая школа, 1961, с. 454.
- 2. Хайдапова Д.Д., Милановский Е.Ю., Честнова В.В. Оценка реологическими методами восстановления структуры почв под влиянием выращивания лесополос на антропогенно-нарушенных почвах Вестник Алтайского государственного аграрного университета, 2014, № 6, с. 53–57.
- 3. D.Khaydapova. E.Yu. Milanovskiy, E.V. Shein Impact of Antropogenic Load on Rheological Properties of Typical Chernozems (Kursk region, Russia) Soil Degradation. Advances in geoecology 42, Catena Verlag GMBH, Germany, 2013, p.62–71.
- 4. Markgraf W., 2012 Influence of organic matter on rheological properties of soil. Clay Science, p. 25-33.
- 5. Mezger, T.G., 2011. The Rheology Handbook. Hanover: Vincentz Network, Germany, p. 432.

Исследование релаксации структур водных бентонитовых гелей

Б.В. Покидько, М.Ю. Плетнев, В.С. Ерасов

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия

pokidko2000@mail.ru

Изучены процессы разрушения/восстановления трехмерной структуры в разбавленных водных дисперсиях Na+-монтмориллонита в присутствии добавок индифферентного электролита – хлорида натрия вблизи концентрации, соответствующей порогу коагуляции. Показано существенное влияние концентрации частиц, содержания электролита и условий приложения нагрузки на кинетику и механизм разрушения и образования гелевых структур.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бентонит Таганского месторождения (Юго-Восточный Казахстан) и Na⁺монтмориллонит, выделенный путём очистки и активации по лабораторной технологии (табл. 1).

Табл. 1. Состав обменных катионов, катионная обменная ёмкость и электрохимический потенциал используемого бентонита и монтмориллонита.

Обменные катионы, мг-экв/ 100 г (титрование с ЭДТА по ГОСТовской методике)				
Ca ²⁺	29.5			
Mg^{2+}	27.1			
$(Ca^{2+} + Mg^{2+})$	56.6			
КОЕ, мг-экв/ 100 г (МГ и/или Cu(trien) адсорбция)				
Бентонит (исх) (МГ)	85,4			
Бентонит (исх) (Cu(trien))	93,1			
Na ⁺ -бентонит (МГ)	90,6			
Na ⁺ -монтмориллонит (МГ)	117.5			
ξ-потенциал (0,05 % вес. в 10 ⁻⁴ М NaCl), мВ				
Na ⁺ -montmorillonite (Nano@Zeta Sizer, Malvern)	-44,4			
d_{001} (XRD, D/Max-2500 (Rigaku) с Си-монохроматром, K_a -излучение, U=40 кВ и I=30 мА), нм				
Бентонит (исх)	1,39			
Na ⁺ -монтмориллонит	1,25			

ОСНОВНАЯ ЦЕЛЬ

Исследование и контроль процессов структурообразования и регулирование структурно-механических свойств глинистых дисперсий (гелей).

На рис.1 представлены кривые объёмного распределения частиц по размерам (0,05% вес., c (NaCl) = 0,1 мМ). Частицы имеют сильную тенденцию к агрегации, несмотря на высокие значения ζ -потенциала. При концентрациях электролита ниже порога коагуляции агломераты не являются «жёсткими» и находятся в динамическом равновесии с частицами (агрегатами).



Рис. 1. Объёмное распределение частиц по размерам в водной дисперсии монтмориллонита (w (MMT) = = 0,05% вес., c (NaCl) = 0,1 мM) (съёмка — Nano@Zeta Sizer, Malvern).

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения на R/S plus Rheometer (Brookfield) проводились с использованием адаптера малых объемов (SSA) и цилиндрической системы воспринимающих элементов (камера CC-3, шпиндель CC-25), работающих в диапазоне скоростей сдвига от 0,01 до 1290 c^{-1}) и в диапазоне напряжений от 1,141 до 1141 Па.

Кривые течения и консистенции ($\tau = f(\gamma')$ и $\eta = f(\tau)$) получали в режиме ручного управления прибором, фиксируя значения эффективной вязкости ($\eta_{э\phi}$), близкие к равновесным в ходе постепенного ступенчатого увеличения (восходящая ветвь) либо уменьшения (нисходящая ветвь) сдвиговых напряжений (сдвиговых скоростей). В зависимости от величины скорости (напряжения) сдвига за время достижения значений $\eta_{э\phi}$, близких к равновесным, варьировалось от 40 мин (при низких скоростях либо напряжениях сдвига) до 2—3 мин (при высоких скоростях и напряжениях). Исследования в «нисходящем» режиме осуществлялись сразу же вслед за моментом полного разрушения структуры (производимого при максимальной скорости сдвига в течение 10 мин).

Статическое напряжение сдвига (СНС, τ_0) определялось в режиме ручного управления путём последовательного увеличения напряжения сдвига, начиная с минимального. За искомую величину принималось напряжение, при котором фиксируется непрерывное движение ротора в анализируемом образце.

Динамическое напряжение сдвига (ДНС, т_Б) определялось двумя независимыми способами. В первом случае, за ДНС принимается бингамовское напряжение, определяемое по пересечению продолжения прямолинейного высокоскоростного участка кривой течения с осью напряжений. Второй способ описан ниже.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ СТРУКТУР

Исследование «быстрого» восстановления структуры проводилось в автоматическом режиме с использованием ПО Rheo 3000 методом CSS (soft solid creep). На образцы подавалось избыточное сдвиговое напряжение, в течение времени, достаточного для полного разрушения структуры (creep — 50 c). По достижении максимальной сдвиговой скорости (1290 c⁻¹) вискозиметр переключался в режим восстановления (recovery) при полном снятии сдвигового напряжения (выключение двигателя). Релаксация фиксировалась по снижению скорости вращения ротора (скорости сдвига) вплоть до полной остановки ротора. Для достоверной интерпретации результатов были получены воспроизводимые результаты измерений в аналогичном режиме в воздушной среде и в среде ньютоновских жидкостей (вода, водно-глицериновые смеси, полидиметилсилоксан).

В опытах по «медленной» релаксации проводились близкие по характеру манипуляции с той разнице, что после максимального разрушения структуры на образец подавалось более низкое постоянное напряжения. При этом в каждом опыте исследовались кинетические зависимости (вязкости) для различных значений сдвигового напряжения (от избыточного до минимального (1,41 Па). Таким способом были получены некие «реологические спектры» — кривые ступенчатого восстановления структур. Время эксперимента варьировалось в зависимости от величины создаваемого (остаточного) напряжения сдвига. Для твердообразных систем, за ДНС принималась величина сдвигового напряжения, при которой (за время эксперимента) вязкость системы увеличивалась до бесконечности (полная остановка ротора).

Результаты проделанной работы представлены в виде устной презентации. В случае дисперсий натриевого монтмориллонита Таганского месторождения продемонстрировано значительное изменение реологического поведения вблизи критических концентраций частиц и индифферентного электролита (NaCl).

Реологические особенности процессов массообмена в геологических системах

Э.М. Храмченков, М.Г. Храмченков

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия mkhramch@gmail.com

Процессы массообмена, протекающие в горных породах и сопровождаемые существенными деформациями пород, представляют значительный теоретический и практический интерес для исследователей. В качестве примеров таких процессов, имеющих общегеологическое значение, можно указать дегидратацию горных пород в ходе регионального метаморфизма или дегидратацию океанической коры в зоне субдукции [1].

Описание процесса фильтрации в пористых средах с пористым скелетом переменной массы. Среди компонентов многокомпонентного вещества твердой фазы, как правило, есть такие, которые способны вступать в реакции обмена с аналогичными компонентами фильтрующихся флюидов. Пусть химически инертные компоненты твердой фазы обладают плотностью ρ_s и занимают объем V_s в представительном объёме V пористой среды. Запишем уравнение баланса массы (переноса массы) флюида в пористой среде переменной:

$$\partial (mS\rho) / \partial t + \operatorname{div}(m\rho S\mathbf{V}) = -j. \tag{1}$$

Здесь m — доля объёма транспортных пор пористой среды; S — насыщенность транспортных пор пористой среды флюидом, который участвует в обмене массой с пористым скелетом; ρ — плотность этого флюида; V — скорость движения флюида в пористой среде; j – источник/сток вещества между флюидом и твёрдой фазой. Запишем теперь уравнение баланса массы (переноса массы) твёрдого вещества пористого скелета грунта

$$\partial [(1-m)\rho_s^f] / \partial t + \operatorname{div}[(1-m)\rho_s^f \mathbf{W}] = j.$$
⁽²⁾

Здесь ρ_s^f есть общая плотность вещества твёрдой фазы, **W** — скорость движения вещества твёрдой фазы. При этом для массы твёрдой фазы грунта имеем

$$M_{s} = \rho_{s}V_{s} + \rho_{a}[(1-m)V - V_{s}], \ \rho_{s}V_{s} = M = \text{const}.$$
(3)

Здесь V, M_s есть объем представительного элемента пористой среды и масса твёрдой фазы в представительном объёме соответственно, ρ_s — плотность не участву-

ющего в реакциях массообмена вещества твёрдой фазы, ρ_a — плотность абсорбированных твёрдой фазой в ходе массообмена компонентов флюида. Определим кубический коэффициент расширения

$$\theta = (V - V_0) / V_0. \tag{4}$$

Здесь V_0 — значение V в начальный момент времени. Заметим, что в случае уменьшения объёма при деформации определение (4) совпадает с определением относительной усадки. Используя предположение о малости коэффициента объёмного расширения, будем с достаточной точностью полагать

$$V = V_0 \exp\theta, V_0 = V(\theta = 0).$$
⁽⁵⁾

Тогда, используя (5), запишем (3) в виде

$$M_s = M(1-\varepsilon) + \rho_a(1-m)V, \ \varepsilon = \rho_a / \rho_s \le 1$$

Дифференцируя последнее уравнение по времени, получим

$$\frac{\partial M_s}{\partial t} = -M \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + (1-m)V \frac{\partial \rho_a}{\partial t} + (1-m)\rho_a V \frac{\partial \theta}{\partial t} - \rho_a V \frac{\partial m}{\partial t}.$$
(6)

Выразим общую плотность твёрдой фазы ρ_s^f , а также источник/сток *j*:

$$\rho_s^f = \frac{M_s}{(1-m)V} = \rho_a + \frac{M(1-\varepsilon)}{(1-m)V}, \ j = \frac{\partial M_s / \partial t}{V}.$$

Проводя дифференцирование в (2), получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[(1-m)\rho_a + \frac{M(1-\varepsilon)}{V} \right] + \operatorname{div}\left\{ \left[(1-m)\rho_a + \frac{M(1-\varepsilon)}{V} \right] \mathbf{W} \right\} = \frac{\partial M_s / \partial t}{V} \,. \tag{7}$$

Используя (6) и проводя последовательные дифференцирования в (7), имеем в итоге

$$\partial \theta / \partial t = \operatorname{div} \mathbf{W}.$$
 (8)

Далее, вводя относительную скорость движения флюида в грунте (скорость фильтрации) $\mathbf{q} = ms(\mathbf{V} - \mathbf{W})$, запишем на основании уравнений (1) и (8)

$$mS\rho^{-1}\frac{\partial\rho}{\partial t} + S\frac{\partial m}{\partial t} + m\frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{q} + mS\frac{\partial\theta}{\partial t} = -\frac{\partial M_s / \partial t}{\rho V}.$$
(10)

С учётом (6) сомножитель правой части уравнения (10) переходит в уравнение

$$\frac{\partial M_s / \partial t}{\rho V} = \frac{M}{\rho V} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \frac{1 - m}{\rho} \partial \rho_a / \partial t - \frac{1 - m}{\rho} \rho_a \partial \theta / \partial t + \frac{\rho_a}{\rho} \frac{\partial m}{\partial t}.$$
 (11)

Обозначая $\rho_a / \rho = \delta$, имеем для (10) с учётом (11) для однофазной фильтрации S = 1; $\delta, \varepsilon = \text{const}$

div
$$\mathbf{q} + [m + \delta(1 - m)]\partial\theta / \partial t = \frac{M}{\rho V} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + (\delta - 1) \frac{\partial m}{\partial t}$$
 (12)

Считая $\rho_a = \text{const}$ и учитывая, что при этом $\frac{1}{\rho_a V} \frac{\partial M_s}{\partial t} = \frac{\partial \theta}{\partial t} - m \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial m}{\partial t}$, получим

div
$$\mathbf{q} + \partial \theta / \partial t = -\frac{(\delta - 1)}{\rho_a V} \frac{\partial M_s}{\partial t}$$
. (13)

В одномерном случае для вертикального сжимающего напряжения σ_{zz} в пористой среде имеем в соответствии с теорией упругости

$$\sigma_{77} = -(K + 4G/3)\theta + p.$$
 (14)

Полагая вертикальную нагрузку постоянной и используя для скорости фильтрации закон Дарси, получаем из (13) и (14) с учётом обозначения L = K + 4G/3

$$\partial \theta / \partial t = \operatorname{div}(D \cdot \nabla \theta) + \xi, \ \xi = -\frac{(\delta - 1)}{\rho_a V} \frac{\partial M_s}{\partial t}.$$
 (15)

Здесь η — вязкость флюида, k — проницаемость, и введено обозначение $kL/\eta = D$. Поскольку, как правило, проницаемость зависит от изменения объёма среды, то можно считать $D = D(\theta)$. Рассмотрим далее ряд следствий из уравнения (17).

Поромеханика горных пород с пористым скелетом постоянной массы. В этом случае уравнение (6) примет вид

$$\partial \theta / \partial t = D \cdot \partial^2 \theta / \partial z^2, D = \text{const}$$
 (16)

Это классический вид уравнения одномерной фильтрационной консолидации, имеющего многочисленные приложения в механике грунтов.

Поромеханика набухающих горных пород. В этом случае $\rho_a = \rho$, $\delta = 1$, однако пренебрегать зависимостью проницаемости от пористости, а, следовательно, и усадки нельзя, и на основании (17) мы в этом случае имеем

$$\partial \theta / \partial t = \operatorname{div}(D \cdot \nabla \theta), D = D(\theta)$$
(17)

В таком виде уравнение для набухающих глинистых грунтов было получено в [3].

Общий случай уравнения поромеханики. В случае, когда источник в уравнении (17) не равен нулю, мы имеем общий случай фильтрации в пористой среде с пористым скелетом переменной массы. Этот случай отвечает многим геологическим процессам, в частности, процессам дегидратации или гидратации горных пород [1]. Для большинства приложений можно принять

$$\xi = \lambda(\theta_{\infty} - \theta)^n; \lambda, n = \text{const}, \qquad (18)$$

где θ_{∞} — значение усадки на стационарной стадии процесса. В этом случае мы приходим к нелинейному уравнению теплопроводности с источником.

Решение уравнения (18) с источником вида (20) при n = 1 в соответствии с [2] даёт соотношение для скорости движения границы зоны трансформации следующего вида $V = 2\sqrt{\lambda D}$. На рис. 1 представлено распределение давления в объёме в условиях элизионнонного движения подземных вод. На боковых гранях задано условие второго рода (непроницаемость), на верхней и нижней гранях задано давление. Как можно видеть, в центральной части объёма возникает флюидная зона повышенного давления, по терминологии автора [1] — флюидная система, возникновение которой может быть причиной землетрясений. Другая картина возникает в случае, когда по трещине снизу вверх движется флюид, проникая при этом в боковые области за счёт их деформирования. Подобная постановка возникает при моделировании формирования гидротермальных месторождений, а также при формировании магматического очага. Распределение давления в этом случае приведено на рис. 2. Распределение возникающих деформаций приведено на рис. 3.

Выводы. В качестве основного вывода работы можно сказать, что предложено уравнение, которое при подходящем выборе параметров и замыкающих соотношений, определяемых в ходе исследования, может быть использовано для количественного описания многих геологических процессов, сопровождающихся массообменом и деформированием горных пород.

ЛИТЕРАТУРА

Сорохтин О.Г., Чилингар Дж.В., Сорохтин Н.О. Теория развития Земли: происхождение, эволюция и трагическое будущее. М., Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2010.

- 2. Трубецков Д.И.. Мчеллова Е.С., Красичков Л.В. Введение в теорию самоорганизации открытых систем. М., Физматлит, 2005.
- 3. Храмченков М.Г. Элементы физико-химической механики природных пористых сред. Казань., Казан. матем. об-во, 2003.
- 4. Киссин И.Г. Флюиды в земной коре: геофизический и тектонический аспекты. М., Наука, 2009.



Рис. 1. Распределение давления в флюидной системе



Рис. 2. Распределение давления в случае гидротермального рудообразования



Рис. 3. Распределение деформаций в случае гидротермального рудообразования

Характеристика реологических свойств крови у больных хроническим миелолейкозом

<u>Л.О. Ахуба¹, Л.И. Ершова², Л.М. Мещерякова²</u>

1: Научно-исследовательский институт экспериментальной патологии и терапии АНА, Сухум, Абхазия

2: Гематологический научный центр Минздрава России, Москва, Россия

lara_ahuba@mail.ru

Хронический миелолейкоз (ХМЛ) — опухолевое заболевание системы крови, представленный ранними клетками-предшествениками миелопоэза и дифференцированными до зрелых форм; клеточный субстрат составляют преимущественно гранулоциты. Патогенетически снижение адгезивной способности гемопоэтических клеток в костном мозге приводит к выходу в периферическую кровь незрелых элементов и инфильтрации данными клетками разных органов, а нарушение процессов апоптоза вызывает накопление огромного количества клеток, как в костном мозге, так и в периферической крови. В клиническом течении ХМЛ выделяют несколько стадий; манифестные признаки наблюдаются преимущественно в развёрнутую и терминальную стадии. Во многих работах встречаются данные о том, что при лечении ХМЛ значительно возрастает частота осложнений связанных с патологией системы гемостаза, носящих геморрагический характер. Однако нет данных о роли реологических свойств крови в развитии этих осложнений. В своей работе мы проанализировали реологические параметры больных ХМЛ в сравнении со здоровыми донорами. Обследовано три группы людей (n = 21): І группа — больные в развёрнутой стадии болезни, с нормальным гематокритом (40-45 г/л), ІІ группа — больные в терминальную стадию (бластный криз), гематокрит снижен (10—40 г/л), III группа — здоровые доноры.

Полученные в результате работы данные свидетельствуют о том, что микрогемореологические нарушения, характеризующиеся гиповискозными изменениями, у больных хроническим миелолейкозом выявляются только на низких скоростях сдвига, соответствующих току крови в микроциркуляторном русле. Эти изменения характерны для всех больных, но наиболее выражены у больных в терминальную стадию болезни. что связано с падением гематокрита в этот период (корреляция с количеством клеток эритроидного ряда). Увеличение ригидности и усиление агрегации эритроцитов в этой группе, по-видимому, связаны с нарушением белкового равновесия крови и носят компенсаторный характер. Выявленные нарушения реологических свойств крови увеличивают риск возникновения кровотечений у этих больных некоагулогической природы, причём следует обратить внимание на возникновение геморрагических проявлений даже в стадии, предшествующей терминальной, что расширяет возможности прогнозировать и уменьшить риск кровотечений. В совокупности с патогенетическим лечением миелопролиферативного заболевания правильная коррекция реологических параметров позволяет улучшить состояние больного и предотвратить ряд осложнений (тромбозы, кровотечения, ишемии и т.д.).

ЛЕКЦИЯ

Влияние дисперсности наночастиц на температуру стеклования полимерных нанокомпозитов

В. И. Ролдугин

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

vroldugin@yandex.ru

В работе [1] представлены экспериментальные данные по исследованию температуры стеклований полимерных нанокомпозитов на основе полистирола (ПС) и наноразмерных гибридных частиц. Было обнаружено, что температура стеклования материала в зависимости от размера частиц наполнителя, изменяемого от 1.8 до 7 нм, может быть как выше, так и ниже температуры стеклования матричного полимера. В качестве матричного полимера использовали ПС ($M_n = 6.4 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.95$). Наполнителями служили гибридные наноразмерные частицы двух видов. К первому типу отнесли частицы молекулярных силиказолей, ядром которых является неорганический кремнезём SiO2, а оболочкой — привитые к поверхности этилфенильные группы. Путём блокировки функциональных групп на разных стадиях роста ядра были получены частицы с M_n , равной 1500 (силиказоль I), 3700 (силиказоль II) и 16000 (силиказоль III). Во вторую группу вошли дендримеры шестой генерации на основе карбосиланового ядра с этилфенильными концевыми группами (G-6).

Использованные наночастицы фактически исключали необходимость учёта их взаимодействия с полимерной матрицей, поскольку несли на своей поверхности родственные матрице группы. Заметим, что использование формулы Фокса

$$\frac{1}{T_{\rm gc}} = \frac{w_{\rm PS}}{T_{\rm PS}} + \frac{w_{\rm f}}{T_{\rm gf}},\tag{1}$$

где $T_{\rm PS}$ – температура стеклования ПС, $T_{\rm gf}$ — температура стеклования наполнителя, $w_{\rm PS}$ и $w_{\rm f}$ — их массовые доли, не позволяет даже качественно описать изменение температуры композита: она предсказывает снижение температуры для всех систем вне зависимости от размера частиц. Например, температура стеклования G-6, согласно формуле Фокса, должны быть меньше температуры стеклования ПС, а экспериментально полученные значения $T_{\rm gc}$ для композита на его основе выше, чем у исходного полимера.

В предложенных ранее моделях температуры стеклования композитов частицы рассматривались в качестве твёрдых шаров, учитывалось только силовое взаимодействие частица/полимер. В нашем случае частицы являются гибридными, то есть несут на себе тонкий структурированный слой, который играет ключевую роль в термодинамических свойствах нанокомпозита. Использование микроскопических теорий для описания таких композитов наталкивается на значительные вычислительные трудности. По этой причине мы воспользуемся феноменологическим подходом, позволяющим уловить основные закономерности в поведении композита с гибридными частицами. При этом мы не будет учитывать влияние агрегатов на температуру стеклования, поскольку их концентрация в условиях экспериментов мала.

Для расчёта температуры стеклования композита используем общепринятый подход, согласно которому изменение $T_{\rm gc}$ связано с изменением энтропии наполненного полимера через соотношение

$$\ln\left(\frac{T_{\rm gc}}{T_{\rm PS}}\right) = -\frac{1}{\Delta C_{\rm p}^{(c)}} \left(S(\varphi) - S(0)\right),\tag{2}$$

где $\Delta C_{p}^{(c)}$ — теплоёмкость и $S(\phi)$ — энтропия композита с объёмной долей частиц ϕ , S(0) — энтропия полимера в отсутствие частиц.

Энтропия системы *S*, как хорошо известно, равна: $S = k \ln W$, где k — константа Больцмана, W — число различных конфигураций системы. Ранее при расчёте *S* системы полимер/наноразмерный наполнитель влияние частиц на энтропию и число различных конфигураций матричного полимера учитывалось через энтропию смешения (с учётом эффектов неидеальности) и энтропию взаимодействия частиц с полимером. Частицы рассматривались как единой целое, т.е. структурно-однородными. Это приближение является недостаточным в случае гибридных наночастиц, толщина поверхностного модифицирующего слоя которых соизмерима с размером ядра. Органический слой частицы может находиться в различных конфигурационных состояниях и влиять на энтропию системы полимер/наночастицы. Кроме того, к его различным конфигурационным состояниям следует относить и различные ориентации наночастиц. На основании сказанного, можно сделать вывод, что гибридная частица обладает энтропией, связанной с её различными внутренними состояниями.

Запишем число конфигураций композиции {полимер + гибридные наночастицы} как произведение двух сомножителей, один из которых относится к системе {полимер + частица как целое} (W_{pp}), а другой — к внутренним состояниям гибридной частицы (W_{ip}). В результате энтропия анализируемой системы может быть представлена в виде

$$S = k \ln W = k \ln(W_{\rm pp}W_{\rm ip}) = k \ln W_{\rm pp} + k \ln W_{\rm ip} = S_{\rm pp} + S_{\rm ip}, \qquad (3)$$

где S_{pp} – энтропия системы {полимер+частица как целое}, S_{ip} – энтропия внутренних состояний гибридной частицы. Если поверхностные группы органического слоя гибридной частицы аналогичны мономерному звену матричного полимера, то энтропией взаимодействия этих частиц с полимером можно пренебречь. В работе проведен расчет внутренней энтропии частиц с учетом различных ориентаций частиц и конформационных состояний поверхностного слоя при использовании двух параметров – координационного числа для полимера и числа различных состояний групп поверхностного слоя. Эти параметры принимались одинаковыми для всех систем. На рис. 1. показаны расчётные и экспериментальные данные. Видно, что расчет хорошо согласуется с экспериментом.



Рис. 1. Влияние концентрации частиц молекулярных силиказолей I–III с размером частиц 1.8 (*1*, *1'*), 2.6 (*2*, *2'*), 7.0 нм (*3*, *3'*) и дендримеров G-6 диаметром 8.6 нм (*4*, *4'*) на изменение температуры стеклования композитов на основе ПС.*1*–*4* — экспериментальные зависимости; *1'*–*4'* — рассчитанные по уравнению (10).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ролдугин, О. А. Серенко, Е. В. Гетманова, Н. А. Кармишина, С. Н. Чвалун, А. М. Музафаров. Термодинамический анализ температуры стеклования систем полимер – гибридные наночастицы. Доклады АН. 2013. Т. 449. № 5. С. 552–557.

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

<u>С.В. Емельянов</u>^{1,2}, Н.Б. Урьев¹, А.А. Соболев¹

1: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

2: Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия

depchphp@mitht.ru, uriev@phyche.ac.ru

Исследованы реологические и электрические характеристики суспензий на основе углеродных наполнителей. В качестве объектов были выбраны технический углерод марки Ketjen black EC 600 и ультраразмерный наполнитель марки Tenax-A. Наполнители отличались размером частиц, удельной поверхностью. Составы бинарных композиций варьировали в интервале от 2 до 4 мас.ч. каждого из наполнителей на 100 мас.ч. масла, при этом суммарная доля наполнителей в суспензии не превышала 8 мас.ч. Средой являлось вазелиновое масло и эпоксидная смола ЭД-20. Работа выполнена на ротационном вискозиметре Реотест 2, оснащенном устройством для создания ортогональной осцилляции, при температуре (22 ± 2) °C. Амплитуда осцилляции составляла от 0,1 до 0,6 мм в диапазоне частот от 15 до 150 Гц.

Показано, что совместное использование сдвиговой деформации и ортогональной осцилляции приводит к повышению вязкости (2 – 3 раза) бинарных суспензий (рис. 1). При этом удается существенно увеличить стабильность систем во времени. Например, расслаивание суспензии, содержащей по 2 мас.ч. наполнителей, не наблюдалось даже через несколько месяцев после комплексного воздействия, в то время как стабильность этой системы до испытаний не превышала нескольких часов.





Рис. 1. Влияние амплитуды вибрации на вязкость суспензии смеси EC600JD (2 мас. %) и Tenax-A (2 мас.% мас.) в смоле ЭД-20 при сдвиговом течении ($\gamma = 0,17 \text{ c}^{-1}$).

Рис. 2. Влияние амплитуды вибрации на удельное сопротивление суспензии смеси EC600JD (2 мас. %) и Тепах-А (2 мас.% мас.) в смоле ЭД-20 при сдвиговом течении: 1 — $\gamma = 0,17 \text{ c}^{-1}$; 2 — $\gamma = 0,63 \text{ c}^{-1}$; 3 — $\gamma = 1,83 \text{ c}^{-1}$, 4 — $\gamma = 16,4 \text{ c}^{-1}$, 5 — $\gamma = 49,3 \text{ c}^{-1}$.

Установлено, что изменение электрических показателей имеет экстремальную зависимость от интенсивности осцилляции (рис. 2). Величина экстремума зависит от скорости сдвига и является наибольшей при малых скоростях (до 1,8 с⁻¹). Характерно, что данная зависимость проявляется в случае во всех случаях: как для суспензий на основе вазелинового масла, так и эпоксидной смолы.

Реологические свойства растворов сополимеров акрилонитрила и акриламида, синтезированных классической и контролируемой радикальной полимеризацией, в органических растворителях

<u>А.А. Баскаков¹</u>, С.М. Кишилов², С.О. Ильин¹

1: Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

- 2: Химический факультет, Московский государственный университет имени
 - М.В. Ломоносова, Москва, Россия

artem.baskakov@gmail.com

В последние годы не ослабевает интерес к поиску новых методов синтеза сополимеров акрилонитрила (AH) с малыми добавками сомономеров для использования их в качестве ПАН-прекурсора и последующего производства углеродных волокон. Недавно мы показали [1], что с помощью контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) можно получать как узкодисперсные сополимеры акрилонитрила и акриламида (AA) с $M_w/M_n < 1.5$, так и полимеры с бимодальным MMP с заданным соотношением низко- и высокомолекулярной фракций. Наш интерес к этой мономерной паре обусловлен способностью малых добавок акриламида понижать температуру начала термоциклизации, причем термическое поведение сополимеров, синтезированных контролируемой радикальной полимеризацией, отличается от сополимеров, полученных в условиях классического радикального процесса. В настоящей работе продолжены исследования в этом направлении, цель которых состояла в сравнительном изучении реологических характеристик растворов сополимеров акрилонитрила и акриламида, содержащих до 10 мол. % АА и различающихся молекулярной массой и шириной MMP (таблица).

№ образца	АА, мол.%	Механизм	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{w} \times 10^{-3}$	$M_{z} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	0	Классический	34.9	58.3	90.6	1.67
2	2	ОПЦ	25.6	40.7	57.4	1.59
3		ОПЦ	34.0	45.2	57.0	1.33
4		ОПЦ	46.1	157.7	510.7	3.42
5		Классический	53.0	107.1	201.4	2.02
6		Классический	65.6	135.1	231.6	2.06
7		ОПЦ	78.4	290.9	608.5	3.71
8	5	ОПЦ	31.5	41.9	54.5	1.33
9	10	ОПЦ	25.0	42.0	65.9	1.68
10		ОПЦ	28.7	38.7	49.4	1.35
11		Классический	42.8	101.0	182.4	2.36
12		ОПЦ	54.4	174.1	527.5	3.20
13		Классический	74.0	240.5	767.6	3.25

Таблица. Состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров АН и АА

Исследование проводили при температуре 20 °С на ротационном реометре Physica MCR301 (фирма Anton Paar, Австрия) с использованием рабочего узла конус-плоскость. Кривые течения 10% растворов сополимеров с содержанием AA 2 и 10 мол.% представлены на рис. 1; для сравнения приведена кривая течения раствора гомополимера AH с $M_n = 3.4 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.67$.

При сравнении образцов 1 (ПАН), 5 (2 мол. % АА) и 11 (10 мол.% АА), синтезированных классической радикальной полимеризацией видно, что в области невысоких скоростей сдвига растворы ведут себя как ньютоновские жидкости и их вязкость не зависит от скорости сдвига. При этом, чем выше ММ полимера, тем выше вязкость его раствора. При более высоких скоростях, вязкость растворов начинает снижаться вследствие разрушения флуктуационной сетки зацеплений между соседними макромолекулами. Для гомополимера, характеризующегося более узким ММР (таблица), эффект уменьшения вязкости с повышением скорости деформирования выражен в меньшей мере по сравнению с сополимерами. Стоит отметить, что при сравнении вязкости растворов с одинако-



Рис. 1. Зависимость вязкости от напряжения сдвига 10 % растворов сополимеров АН с содержанием АА 2 (а) и 10 мол. % (б) в ДМСО. Номера кривых отвечают нумерации образцов в таблице.

вым значением $[\eta]c$, т.е. в которых совпадает объёмная доля, занимаемая макромолекулярными клубками, оказывается, что её величина не зависит от содержания звеньев AA в макромолекулах. Таким образом, повышение доли AA звеньев в цепи не меняет реологического поведения растворов сополимеров в ДМСО, во всяком случае плоть до их содержания 10 мол. %. Аналогичным является поведение 10 и 16% растворов сополимеров, полученных ОПЦ-полимеризацией (образцы 3, 8 и 10) и характеризующихся узким ММР.

При сравнении сополимеров близкой (и даже меньшей) средневесовой ММ с широким ММР видно, что вязкость растворов образцов, синтезированных классической радикальной сополимеризацией (кривые 5, 6, 11 и 13), значительно превышает вязкость растворов сополимеров, полученных по механизму ОПЦ (кривые 4, 7 и 12). Можно предположить, что это различие обусловлено наличием низкомолекулярной фракции в образцах, синтезированных ОПЦ полимеризацией.

Кривые течения растворов сополимеров в ДМСО, образующихся в условиях классической радикальной полимеризации (кривые 5, 6, 11 и 13), характеризуются значительной протяжённостью неньютоновского течения до перехода в режим неустойчивого течения (срыва), начало которого не зависит от содержания в сополимере АА. Для сополимеров, полученных методом ОПЦ и характеризующихся более низкой ММ и узким ММР (кривые 2, 3 и 9), такое отклонение от закона Ньютона заметно меньше по протяженности, и наблюдается при более высоких значениях напряжения сдвига. По-видимому, это связано с более высокой полидисперсностью "классических" образцов и более дефектной сеткой зацеплений. Кроме того, если принять во внимание концепцию Г.В. Виноградова, объясняющую аномалию вязкости постепенным (в порядке снижения ММ) переходом в интенсивном сдвиге фракций в высокоэластическое состояние и фактическим «выходом их из игры» в плане диссипативных потерь [2], то она также объясняет расширенную зону аномального течения для полидисперсных образцов. Предложенная концепция была развита в работах А.Я. Малкина [3], предложившего способ оценки ММР по форме кривой течения.

При наличии в сополимере, синтезированном ОПЦ-полимеризацией, двух фракций с ММ, различающимися примерно на порядок, вязкость растворов определяется весовым соотношением фракций [1]: чем ниже доля низкомолекулярной фракции (кривая 7), тем ближе располагается кривая течения к соответствующей кривой раствора сополимера, полученного классической сополимеризацией (кривая 6). И в этом случае содержание АА в сополимере не влияет на реологические характеристики раствора.

Как правило, аномалия вязкости коррелирует с упругостью растворов и расплавов полимеров. Поэтому неудивительно, что растворы гомо- и сополимеров АН в ДМСО, полученных как классической, так и ОПЦ-полимеризацией, являются вязкоупругими жидкостями, что следует из данных частотных зависимостей компонент динамического модуля растворов, приведенных на рис. 2 на примере образцов, синтезированных классической полимеризацией. Тангенс угла наклона модуля потерь соответствует модели Максвелла и равен 1.0, тогда как тангенс угла наклона модуля упругости меньше 2.0 и лежит в диапазоне 1.4–1.7, вероятно, вследствие широкого ММР образцов.







Рис. 3. Зависимости вязкости (а) и относительной вязкости (б) 15 %-ных растворов сополимеров АН с содержанием АА 10 мол. %.

Влияние природы растворителя (ДМСО, ДМФА или N,N-диметилацетамид (ДМАА)) на вязкостные свойства растворов изучали на примере образцов 3, 8 и 10, синтезированных ОПЦ-полимеризацией и характеризующихся узким ММР. Оказалось, что вязкость растворов сополимеров в ДМСО не зависит от содержания АА; в ДМФА она практически не меняется вплоть до 5 мол. % АА и затем понижается, а в ДМАА последовательно уменьшается с ростом мольной доли АА в сополимере. Зависимость вязкости раствора от природы растворителя для сополимеров с 10 мол. % АА представлена в виде гистограммы (рис. 3). Наибольшая вязкость характерна для растворов в ДМСО, а наименьшая в ДМФА (рис. 3а). Тем не менее, если учесть вязкости растворителей, то относительные вязкости растворов сближаются по величине (рис. 3б). На основании этих данных можно предположить, что качество растворителя для сополимеров АН и АА понижается в ряду ДМСО – ДМАА – ДМФА, а реологические характеристики растворов сополимеров в ДМАА и ДМФ более чувствительны к содержанию АА в цепи, чем в ДМСО.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00142).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е.В. Черникова, С.М. Кишилов, А.В. Плуталова, Ю.В. Костина, Г.Н. Бондаренко, А.А. Баскаков, С.О. Ильин, А.Ю. Николаев // Высокомолек. Соед. 2014. Сер. Б. Т. 56. № 5. С. 454 467.
- [2] Г.В. Виноградов, Ю.Г. Яновский, А.Я. Малкин, Л.В. Титкова, В.В. Баранчеева, С.И. Сергеенков, Е.К. Борисенкова, Е.М. Кацюцевич, В.В. Волосевич. // Высокомолек. Соед. 1978. Сер. А. Т. 20. № 11. С. 2403–2416.
- [3] А.Я. Малкин // Высокомолек. Соед. 2006. Сер. А. Т. 48. № 1. С. 49 56.

Квантово-химическое моделирование влияния механоактивации на разрыв С–С связей в полимерах

И.С. Флягина

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

irina.fliagina@gmail.com

В данной работе исследуется влияние механоактивации на энергетические и силовые характеристики полимеров и их поведение на атомном уровне с помощью квантово-химического моделирования. Моделируемые полимеры — «обычный» полимер, например, полиэтилен, и фтор-полимер, например, поли-перфторэтилен, известный как «Тефлон». В качестве элементарных звеньев обоих полимеров были использованы молекулярные модели C_6H_{14} и C_6F_{14} , а также более длинные гомологи $C_{20}H_{42}$ и $C_{20}F_{42}$ (см. рис. 1). Элементарный акт механоактивации полимеров моделировался путём первоначального однородного растяжения (деформирования) соответствующих молекулярных моделей и закрепления концевых атомов С в них на различных предварительно заданных расстояниях. В результате в молекулах появлялись фиксированные внутренние напряжения/деформации, характеризующие степень механоактивации их структуры как целого. Исследовалось влияние этих деформаций в молекулярных моделях полимеров на энерго-силовые характеристики процесса разрыва центральной связи С-С. Обнаружено, что энергия активации разрыва этой связи уменьшается с увеличением первоначальной деформации линейных связей в молекулах. Таким образом, в рамках использованной квантово-механической модели теоретически показано, что механоактивация может существенно понизить прочность элементарного звена полимера, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.

МЕТОДИКА РАСЧЁТА

Все вычисления были выполнены с помощью программы Gaussian 09. Расчеты для молекул C_6H_{14} и C_6F_{14} были выполнены в методе/базисе B3LYP/6-311++G(d,p), а молекул $C_{20}H_{42}$ и C_20F_{42} — в B3LYP/6-31G(d,p). Для получения равновесных геометрических структур все молекулы были первоначально энергетически оптимизированы. В каждом последующем расчёте расстояния между концевыми атомами С (обозначенные как R) были фиксированы и последовательно увеличивались, начиная от равновесного, с шагом 0,05 Å (всего было рассмотрено 11 или 12 шагов). Для моделирования процесса разрыва центральной С–С связи её длина *r* в ходе каждого вычислительного эксперимента увеличивалась с заданным шагом (0,03, 0,1 или 0,2 Å) до тех пор, пока расстояние *r* не становилось равным около 7Å. В ходе расчёта на каждом его шаге система энергетически и структурно оптимизировалась при фиксированных расстояниях *R* и *r*.



Рис. 1. Равновесные структуры молекул а) C₆H₁₄, б) C₆F₁₄, в) C₂₀H₄₂ и г) C₂₀F₄₂.

Относительное удлинение расстояний R (C3–C4 или C1—C20) при деформировании соответствующих молекул было вычислено как отношение абсолютного удлинения (ΔR) к начальному расстоянию (R₀): $\varepsilon = \Delta R/R_0$. Энергии активации E_a разрыва центральных связей r (C5–C6 или C10–C11) были вычислены как разности между конечными точками на энергетических кривых диссоциации (E_{dissoc}) и точками минимума энергии системы (E_{eq}): $E_a = E_{dissoc} - E_{eq}$. Значения силы (F), действующей внутри каждой молекулы при разрыве центральной связи были вычислены как отношение разности энергий (ΔE) системы между двумя соседними шагами к соответствующей разности расстояния (Δr): $F = -\Delta E/\Delta r$. Дополнительно, были получены теоретические колебательные спектры молекул и распределения электронной плотности в молекулярных моделях.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Вычисления полной энергии каждой молекулярной модели в зависимости от расстояния *r* при разных фиксированных расстояниях R показали, что, как правило, её энергия увеличивается с ростом *r* и приближается к одному и тому же значению, а именно, к «диссоциационному» пределу, при котором образуются два нейтральных фрагмента. При разрыве молекулы C_6F_{14} наиболее типичными продуктами являются молекулы C_3F_8 и C_3F_6 , а не два фрагмента C_3F_7 , в отличие от молекулы C_6H_{14} . В случае образования двух одинаковых фрагментов (C_3H_7 , C_3F_7 , $C_{10}H_{21}$, $C_{10}F_{21}$) энергетические кривые имеют стандартный вид кривой диссоциации, а в случае образования молекул C_3F_8 и C_3F_6 наблюдается резкое падение энергии системы на 101,6 ккал/моль. Это падение обусловлено перескоком атома фтора от одного фрагмента C_3F_7 к другому, т. е. диспропорционированием осколков.

Расчётные значения энергии активации разрыва центральной С–С связи как функции деформации ε молекулы показаны на рис. 2. Очевидно, что энергия активации разрыва этой связи, и, следовательно, каждой молекулы как целого практически монотонно понижается с ростом степени деформации. Найдено, что при относительном удлинении молекул C₆H₁₄ и C₆F₁₄ примерно на 8% энергия активации разрыва уменьшается на 8,1 и 10,4%, соответственно, а при удлинении молекул C₂₀H₄₂ и C₂₀F₄₂ на 2,4% энергия активации уменьшается на 3,7 и 3,2%, соответственно. Эти величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при наблюдениях процессов разрушения реальных полимерных систем.



Рис. 2. Зависимость расчётной энергии активации разрыва центральной С-С связи от относительного удлинения а) молекул С₆H₁₄ и С₆F₁₄, и б) молекул С₂₀H₄₂ и С₂₀F₄₂.

Расчётные значения сил, действующих в молекулах в процессе деформирования центральной связи и характеризующихся разной величиной деформации ε , показаны на рис. 3. Силовые кривые проходят через минимум (так называемую критическую точку) и сходятся в одной точке при диссоциации молекулы на два фрагмента, а также имеют небольшие флуктуационные разрывы, которые связаны с некоторой неустойчивостью методики расчёта силовых параметров системы. Положения и глубина силовых минимумов, т. е. критических точек, для разных величин R различны. Можно заметить, что с ростом величины R минимум сил смещается в сторону бо́льших расстояний r. Глубина же минимума с ростом величины R уменьшается.

В данной работе также были рассчитаны колебательные спектры молекулярных кластеров в исходном состоянии, критических точках и точках диссоциационного предела для всех расстояний R; были также получены колебательные спектры продуктов диссоциации. Среди всех частот колебаний для характеристики процесса механоактивации наибольший интерес представляет эволюция частотных характеристик разрываемых центральных С–С связей, которым соответствует всего лишь несколько частот из общего колебательного спектра. Зависимости этих частот от относительного удлинения молекулы ε (т. е. от механического напряжения в ней) являются квазимонотонно спадающими функциями. Показано, что частоты колебаний разрываемых С–С связей за редким исключением уменьшаются с ростом внутреннего напряжения в молекуле.

Автор выражает благодарность Долину С.П., Малкину А.И. и Савенко В.И. за постановку задачи и обсуждение результатов.


Рис. 3. Расчётные силовые кривые разрыва центральных С–С связей в молекулах а) C_6H_{14} , б) C_6F_{14} , в) $C_{20}H_{42}$, и г) $C_{20}F_{42}$ при разных степенях деформации *R* (расшифровка условных обозначений дана на легендах).

Моделирование свойств коагуляционных структур дисперсных систем в динамических условиях

И.В. Кучин, Н.Б. Урьев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

u912@yandex.ru, uriev@phyche.ac.ru

Одним из важнейших подходов к описанию и исследованию структурномеханических и реологических свойств дисперсий является использование перколяционных представлений, позволяющих анализировать такие характеристики микроструктуры как прочность, вязкость, электропроводность. Компьютерное моделирование применялось для исследования влияния параметров динамических воздействий на перколяционные (и, как следствие, на механические и электропроводящие) свойства нанокомпозитов.

Ранее выполненные авторами настоящей работы исследования [1–2] по компьютерному моделированию и проведённые численные эксперименты по поведению структурированных дисперсий в условиях комбинированных внешних воздействий позволяют исследовать характер структурных превращений в сложных динамических условиях и их влияния на структурно–реологические свойства дисперсий.

Известным алгоритмом для моделирования перколяционных процессов является алгоритм Хошена–Копельмана [3], модифицированный вариант которого использовался в настоящей работе. Была разработана компьютерная программа, реализующая предлагаемый метод и позволяющая проводить численные исследования перколяционных процессов в структурированных дисперсных системах. Такой способ позволяет рассчитывать параметры протекания на основе имеющейся конфигурации частиц.

Моделирование проводилось методом броуновской динамики с использованием закона Стокса для одиночной частицы. Потенциальная кривая взаимодействия частиц принималась на основе теории ДЛФО [4]. Математическая модель представляется в виде набора дифференциальных уравнений, описывающих движение каждой из частиц под действием приложенных сил.

Зависимости вязкости системы от скорости сдвига и концентрации дисперсии находились на основе соотношений Грина-Кубо [5], связывающих коэффициенты переноса с временными корреляционными функциями:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xy}(t+t_0) P_{xy}(t_0) \rangle \, dt.$$

Здесь *V* – объем системы; *P_{xy}* – компоненты тензора напряжений.

Характер полученных с помощью компьютерной модели зависимостей реологических свойств от характеристик системы и условий течения согласуется с экспериментальными данными, характерными для широкого класса дисперсных систем.

В качестве количественного показателя, характеризующего интенсивность протекания, используется мощность перколяции N_p , понимаемая здесь как концентрация частиц, принадлежащих перколяционному кластеру, измеренную на противоположной по направлению протекания стороне ячейки. Предельные значения мощности: $N_p = 0$ при отсутствии протекания; $N_p = \varphi$ при полном протекании, когда все граничные частицы принадлежат перколяционному кластеру (φ – концентрация твёрдой фазы).

Как известно, течение структурированной дисперсии может сопровождаться изменением состояния структуры, при этом возможны как режим течения с практически неразрушенной структурой (верхний участок на реологической кривой по Ребиндеру, [6]), так и режим течения с полным предельным разрушением структуры (дезагрегированием на отдельные частицы), характеризующийся минимальной вязкостью (максимальной текучестью). Кроме того, как впервые показано [7], в структурированных дисперсных системах в процессе сдвигового деформирования возможно образование структурированных слоёв с повышенной концентрацией твёрдой фазы, ориентированных по направлению сдвига. Формирование таких слоёв препятствует достижению состояния однородного сдвига, сопровождающегося максимальной текучестью системы.

В процессе образования структурированных слоёв, разделённых прослойками жидкой фазы, происходит снижение проводящих свойств структуры в направлении, ортогональном по направлению слоёв, что подтверждается также результатами компьютерного моделирования (рис. 1). Из рисунка видно, что по мере формирования слоистой структуры в некоторый момент времени ($t \approx 1.5 c$) непрерывность структуры дисперсии в ортогональном направлении нарушается и проводимость прекращается.

Характер структуры при течении, а, следовательно, и перколяционные свойства в первую очередь зависят от скорости сдвигового деформирования. Очевидно, что непрерывность структуры может сохраняться лишь в условиях слабых внешних воздействий, т.е. при низких скоростях сдвига. По мере роста у все более вероятен распад структуры на слои или агрегаты с образованием между ними прослоек жидкой фазы, что приводит к снижению проводящих свойств (рис. 2). Порог перколяции соответствует критическому значению концентрации твёрдой фазы, при котором устанавливается протекание. С повышением скорости сдвига порог перколяции увеличивается, т. е. для достижения проводимости требуются все более высокие значения концентрации дисперсии, поскольку сдвиговое деформирование приводит к нарушению структуры и разрыву проводящих связей.

Плато на рис. 2 свидетельствует о том, что при увеличении скорости сдвига характер дисперсной структуры не меняется, что может объясняться как течением с полным предельным разрушением структуры, так и явлением образования слоёв, сохраняющихся по мере увеличения скорости деформирования. Для разрушения таких структурных образований необходимо использовать другие способы воздействия на систему, наиболее эффективным из которых является сочетание ортогональной осцилляции с применением ПАВ [7].



Рис. 1. Эволюция перколяционного кластера в ходе сдвигового деформирования: (а) *t*=0.07, (б) 0.4, (в) 1.0, (г) 1.7, (д) 3.6, (е) 6.2 с; φ =45%; γ =10 с⁻¹; *d*=50-100 мкм; *N*=1000.





Рис. 2. Зависимость порога перколяции от скорости сдвигового деформирования: d = 50-100 мкм; N = 1000.

Рис. 3. Перколяция коагуляционных структур в условиях сдвига и вибрационных воздействий: $1 - \gamma = 0, 2 - 30, 3 - 100 \text{ c}^{-1}; d = 50 - 100 \text{ мкм}; N = 1000.$

Влияние параметров ортогональной осцилляции на перколяционные характеристики структуры представлено на рис. 3. Общий вид полученных кривых свидетельствует о том, что с увеличением частоты колебаний порог перколяции возрастает вследствие разрушения структуры под влиянием вибрационных воздействий. Скорость сдвига влияет аналогично частоте вибрации — чем интенсивнее воздействие, тем больше должна быть концентрация дисперсии для возникновения эффекта протекания (т.е. выше порог перколяции).

В целом, характер зависимостей, представленных на рис. 3, совпадает с видом кривой на рис. 2, поскольку в обоих случаях влияние на структуру дисперсии осуществляется с помощью внешних механических воздействий (вибрации или скорости сдвига).

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

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Uriev N.B., Kuchin I.V. // Adv. in Coll. and Interf. Sc. 2007. Vol.134-135. PP. 249.
- 2. Кучин И.В., Урьев Н.Б. // Колл.журн. 2013. Т. 75. № 5. С. 596.
- 3. Hoshen J., Kopelman R. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 14. P. 3438.
- 4. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
- 5. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- 6. Ребиндер П.А. Избранные труды. М.: Наука, 1979.
- 7. Урьев Н.Б. // Успехи химии.2004. Т.73, №1. С. 39.

Влияние дисперсных наполнителей на реологическое поведение клеевых композиций для мебельных и столярно-строительных производств

И.М. Харламова, М.А. Барташевич

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

intesma@gmail.com

В строительстве и мебельном производстве в большом объёме используется фанера общего назначения с наружными слоями из шпона древесины лиственных и хвойных пород. При производстве фанеры в качестве связующего в основном используют клеи на основе карбамидоформальдегидных смол, преимуществом которых является высокая прочность соединений, малое время горячего отверждения, низкая стоимость клея. В то же время, карбамидоформальдегидные клеи имеют ряд недостатков, к которым относится низкая водостойкость, усадка клеевого шва, а также высокое содержание токсичного вещества формальдегида, способного выделяться в окружающую среду из готового изделия [1, 2]. Учёные и специалисты-практики в настоящее время проводят активную работу по поиску специальных добавок к смолам с целью связать свободный формальдегид и разрабатывают методики модификации состава смол различными веществами (кремнезём, меламин). Известно, что соединения оксида кремния обладают рядом ценных свойств: тепло- и влагостойкостью; малыми изменениями физических характеристик в широком диапазоне температур, имеют развитую поверхность, обладают высокой адсорбционной способностью благодаря наличию силоксановых и силанольных групп, а также отличаются гораздо более низким водопоглощением по сравнению с другими наполнителями, что способствует увеличению водостойкости клеевого соединения фанеры и улучшает её прочностные характеристики [3, 4]. Улучшение эксплуатационных характеристик фанеры позволит расширить область возможного ее применения: в строительстве в качестве несъёмной опалубки, для устройства полов, перегородок, перекрытий, для изготовления детской мебели и т.д.

Задачей исследования является создание по заказу деревообрабатывающих предприятий Республики Беларусь составов клеев с уменьшенным содержанием формальдегида и определение влияния на их свойства введения наполнителя. Эти сведения необходимы при корректировке технологических режимов процесса производства фанеры. Для этого определялась вязкость клея без наполнителя и вязкость клея с наполнителями разного состава.

Использованы карбамидоформальдегидные клеи, модифицированные различными наполнителями на основе оксида кремния, для определения оптимального состава клея по полученным реологическим характеристикам. Также определялось изменение во времени вязкости клея оптимального состава при отвердевании.

Были приготовлены образцы клея с различными наполнителями, составы которых представлены в таблице 1. В качестве наполнителей использовались аэросил А-380 и диатомит (чистота 92—93%) и частицы отмытой, высушенной бентонитовой глины.

Образцы	Компонен	Компоненты				
клеевой	Содержание карбамидо-	ержание карбамидо- Содержание		пор,		
композиции	формальдегидного клея, мас. %	наполнителя, мас.	%	НМ		
K-1	100,0		0	_		
К-2	98,0	Диатомит,	2	10-200		
К-3	96,0	Диатомит,	4	10-200		
К-4	98,5	Аэросил А-380,	1,5	5—15		
К-5	96,0	Бентонитовая глина,	4	<1 мкм		

Таблица 1. Компоненты клеевых композиций

Реологические измерения проводились на ротационном вискозиметре модели «Реотест 2.1» при непрерывной деформации в диапазоне скоростей сдвига 1 – 437,4 с⁻¹ и температуре 20 °C. Испытуемый материал помещался в кольцевой зазор, образующийся между двумя коаксиальными цилиндрами. Напряжение сдвига т и эффективная вязкость η рассчитывалась по соответствующим формулам: $\tau = z \cdot \alpha u \eta = \tau / \dot{\gamma}$, где z – постоянная цилиндра; α – отсчитываемое значение шкалы на индикаторном приборе. Результаты измерений эффективной вязкости представлены на рисунке 1.



Рисунок 1. Кривая течения (а) и кривая вязкости (б) образцов К-1 – К-5. 1 – образец К-1; 2 – образец К-2; 3 – образец К-3; 4 – образец К-4; 5 – образец К-5.

На рисунке 1а представлена зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига приготовленных образцов. Кривые течения для всех образцов имеют линейную зависимость τ (γ). Образцы клеев имеют очень малые значения предела текучести τ_0 в диапазоне 0,3—2,5 Па. Из рисунка 16 видно, что образцы клеевой композиции К-3, К-4 имеют более выраженный вязко-пластичный характер течения при скорости сдвига $\gamma < 20$ с⁻¹. Дальнейшее увеличение скорости сдвига не оказывает влияния на изменение вязкости. Вязкость образцов К-1, К-2, К-5 не зависит от скорости сдвига и носит линейный характер зависимости.

При введении 1,5 мас.% аэросила в карбамидоформальдегидный клей, вязкость полученной клеевой композиции увеличивается почти на 63,6% (рис. 16, кривая 4). Клеевая композиция, модифицированная бентонитовой глиной (рис. 16, кривая 5), проявила неустойчивость – наблюдалось оседание и слипание частиц глины в комки. Кроме того, такой клей казался более разжиженным и не проявлял липкости. Добавление 4 мас.% бентонитовой глины в клеевую композицию увеличило вязкость последней на 25,8%. Поэтому дальнейшее исследование составов клеев с большим содержанием бентонитовой глины было нецелесообразным. При введении диатомита в концентрации 2 и 4 мас.% полученные клеевые композиции обладали стабильностью, не разжижались и значения вязкости увеличились на 34,8% и 79% соответственно (рис. 16, кривые 2 и 3). Поэтому в качестве оптимального наполнителя был выбран диатомит, обладающий малым объемным весом, термостойкостью, пористостью, низкой теплопроводностью и звукопроводимостью, высокой адсорбционной способностью [5].

Далее были приготовлены образцы клеевой композиции, содержащие концентрации диатомита 2, 4, 6, 8, 10 мас.%. Предварительно был определен параметр времени желатинизации образцов при T = 20 °C, позволяющего оценить глубину протекания процесса поликонденсации. Было установлено, что заметное отверждение клея происходит через 8 часов после приготовления, поэтому нами было исследовано влияние концентрации наполнителя на вязкость клея за указанный промежуток времени.

Реологические измерения также проводились с помощью ротационного вискозиметра модели «Реотест 2.1» и системы коаксиальных цилиндров. Начиная от момента приготовления и через каждые 2 часа по достижению 8 часов осуществлялась запись значений напряжения сдвига т при постоянной скорости сдвига $\gamma = \text{const.}$ На рисунке 2 представлены зависимости вязкости от концентрации наполнителя для образца отверждающегося клея без добавления диатомита и образцов клеев, содержащих 2, 8, 10 мас. % диатомита, при постоянной скорости сдвига $\gamma = 48,6 \text{ c}^{-1}$. Из рисунка 2 видно, что вязкость образцов увеличивается во времени, что связано с процессом поликонденсации. Кроме того, повышение концентрации наполнителя в образцах влечет за собой увеличение вязкости. Так, у образца клея, содержащего 10 мас. % наполнителя, вязкость в начальный момент времени возрастает в 2,4 раза по сравнению с вязкостью клея без наполнителя и в 2,1 раза по достижению 8 часов.

Рисунок 2. Зависимость изменения вязкости клеевой композиции при отверждении от времени для различных концентраций наполнителя при $\gamma = 48.6$ с⁻¹.



Исходя из данных, представленных на рисунке 2, можно сделать вывод о том, что обеспечивается время использования клея с постоянными свойствами до 4 часов.

Результаты исследования показали, что на реологические свойства карбамидоформальдегидного клея существенное влияние оказывают дисперсные наполнители различной концентрации на основе оксида кремния. Выбор оптимального значения концентрации наполнителя определяется требованиями к вязкости клеевой композиции, применяемой в конкретных технологических процессах производства. Дальнейшие исследования в рамках данной работы будут направлены на изучение реологического поведения клеевых композиций в условиях повышенных температур.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Волынский В. Н. Технология клееных материалов: Учебно-справочное пособие. 3-е изд., испр. и доп. СПб.: ПРОФИКС, 2008. 392 с.
- 2. Доронин Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке. 1979. 208 с.
- 3. Соколова Е.Г. Склеивание шпона при изготовлении низкотоксичной фанеры с применением клеев на основе карбамидомеламиноформальдегидных смол: Дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2011. 150 с.
- 4. Игнатович Л.В., Скроцкий А.И., Коробко Е.В. Повышение качества клееной продукции путем изменения составов клеевой композиции // Архитектура и строительные науки. 2014. №1, 2. С. 45 47.
- 5. Дацко Т. Я., Зеленцов В. И., Дворникова Е.Е. Физко-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия // Электронная обработка материалов. 2011. № 47 (6). С. 59–68.

Эволюция структуры нанокомпозиционного лакокрасочного покрытия на различных этапах его формирования

В.В. Куренков

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

viktorkur@yandex.ru

Создание полимерных нанокомпозитов — один из основных путей разработки новых полимерных материалов. Значительный интерес в качестве нанонаполнителей представляют слоистые алюмосиликаты — минералы группы смектитов, в частности монтмориллонит (MMT). Смектиты интересны тем, что состоят из стопок (тактоидов) отдельных алюмосиликатных пластин толщиной около 1 нм при линейных размерах порядка 50 нм, при этом возможно их диспергирование на отдельные нанопластины. Кроме того, достаточно легко и эффективно проводится модификация поверхности ММТ катионными ПАВ. Введение ММТ в полимерный композит позволяет получать материалы с повышенными прочностью, жёсткостью, сниженными газо- и паропроницаемостью и др. К настоящему времени накоплен значительный багаж знаний в этой области, что позволяет переходить к исследованиям, направленным на прикладное применение таких нанокомпозитов, например — в качестве покрытий для антикоррозионной защиты металлов.

При введении глин в покрытия может быть достигнуто улучшение защитных свойств покрытий за счёт снижения проницаемости по воде, кислороду и другим коррозионным агентам. Этому способствуют пластинчатая форма частиц глины, их наноразмеры при большом размерном факторе, и возможность ориентации частиц в плоскости покрытия. В результате путь диффундирующих молекул значительно увеличивается. Этим обеспечивается снижение скорости коррозии, сохранение адгезионной связи покрытия с подложкой. Кроме того, может быть достигнуто повышение твёрдости, износостойкости и других эксплуатационных характеристик покрытия при введении в него органоглин.

Важнейшим свойством смектитов является способность к набуханию в жидких средах. Так, природный натриевый ММТ набухает в воде и полярных растворителях, органомодифицированные глины (органоглины) хорошо набухают в неполярных растворителях (например ароматических). Важно отметить, что набухание может проявляться как на макроуровне (в увеличении объёма слоя глины, в самопроизвольном формировании коллоидной дисперсии), так и на наноуровне (в увеличении межплоскостного расстояния глины за счёт интеркаляции молекул растворителя в межслоевое пространство). При этом для формирования нанокомпозита растворным методом важны как «макронабухание» — для обеспечения распределения наночастиц в объёме композита, так и «нанонабухание» — для облегчения проникновения полимерных цепей в межслоевое пространство наполнителя.

Однако в литературе взаимосвязи структуры суспензий нанонаполнителей и формируемых на их основе нанокомпозитов представлены весьма скупо. Кроме того, мало исследований с использованием смесевых растворителей, характерных для лакокрасочной промышленности. Такие знания необходимы для выработки универсальных подходов к выбору компонентов систем «органоглина — растворители — олигомер/полимер (плёнкообразующее)» для получения покрытий с заданными свойствами. Таким образом, **цель настоящей работы** — выбор типов органоглин для формирования оптимальной структуры нанокомпозиционных алюмосиликатных покрытий из органорастворимых лакокрасочных материалов. Для этого необходимо было изучить взаимосвязи структурных особенностей наноматериалов и их исходных компонентов на различных этапах формирования нанокомпозиционных покрытий.

Название	Cloisite Na ⁺	Cloisite 10A	Cloisite Cloisite 25A 30B		H0.25	Cloisite 20A	Cloisite 15A
Модификатор (ПАВ)	Нет	$\begin{array}{c} \overset{CH_3}{\underset{ }{\overset{ }{\atop}}} \\ CH_3 - \overset{N^+}{\underset{ }{\overset{N^+}{\atop}}} - CH_2 - \left\langle \overset{\bigcirc}{\bigcirc} \right\rangle \\ HT \end{array}$	CH ₃ CH ₃ — N ⁺ — CH ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₂ HT CH ₃	$CH_{2}CH_{2}OH \\ \\ CH_{3} - N^{+} - T \\ \\ CH_{2}CH_{2}OH$	CH	СН3 и ₃ — N ⁺ - НТ	– HT
Содержание ПАВ [*]	0	1,25	1	1	0,25	1	1,25

В исследованиях использовали следующие глины:

^{*}Содержание ПАВ приведено в долях от емкости катионного обмена исходного натриевого ММТ.

Модельное пленкообразующее — лак ПФ-060 ЛЮКС (раствор в летучих органических растворителях пентафталевого алкидного олигомера), предоставленный ООО «Радуга-синтез». Дисперсии глин и органоглин (3 % мас.) готовили в лабораторном бисерном диспергаторе.

В качестве характеристики набухания глин в растворителях и в растворах алкидного олигомера определяли седиментационный объем (СО) глин в суспензиях после 45...60 сут. (по истечении этого времени седиментация практически прекращалась).



Из гистограмм видно, что все органоглины хорошо набухают в нефтяном сольвенте (98% о-ксилол), набухание в уайт-спирите (алифатические углеводороды, преимущественно фракции C_8 — C_{10}) значительно меньше. Это может быть связано с большим поверхностным натяжением о-ксилола (в особенности с большим значением компоненты поверхностного натяжения, обусловленной Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями) и другими факторами.

Седиментационный объем глины Cloisite 15А в растворителях наибольший, что связано с содержанием в этой глине сверхэквивалентного количества модификатора, способствующего увеличению дзета-потенциала пластин глины и их электростатическому отталкиванию. СО глины Cloisite 20A (с таким же модификатором как и у Cloisite 15A, но в количестве, соответствующем 1 ЕКО глины) также значительно больше, чем у глин Cloisite 30B и Cloisite 25A. Глина Cloisite 10A содержит бензильную группу в структуре модификатора, что объясняет её хорошее набухание в ароматических растворителях и плохое – в алифатических (СО меньше, чем у глин Cloisite 15A и Cloisite 20A). Гидрофильность гидроксильных групп модификатора глины Cloisite 30B обусловливает агрегацию частиц этой глины в неполярной среде с образованием плотного осадка органоглины. Таким образом, модификация глины двухцепным алифатическим ПАВ обеспечивает эффективную гидрофобизацию поверхности глины — достигается высокая совместимость органоглины как с алифатическим, так и с ароматическим углеводородными растворителями.

При получении лака ПФ-060 (пленкообразователя) применяется смесь о-ксилола и уайт-спирита. СО глины Cloisite 15А в смеси 1 : 1 уайт-спирита и о-ксилола имеет промежуточное значение (32 мл/г) между СО этих глин в чистых растворителях (24 и 40 мл/г соответственно).

Наличие в системе третьего компонента (алкидного олигомера) приводит к значительному увеличению СО органоглин. По результатам определения СО глин в растворе алкидного олигомера можно условно подразделить глины на две группы: *набухающие* в данной дисперсионной среде глины (СО в исходном лаке ПФ-060 более 50 мл/г) и *ненабухающие* глины (СО менее 20 мл/г). Очень большими СО отличаются глины Cloisite 25A и Cloisite 15A (250 и 200 мл/г, соответственно), содержащие алифатические двухцепные модификаторы. Можно предположить, что трехмерная сетка в суспензиях этих органоглин формируется контактами частиц органоглины через «прослойки» сорбированных молекул олигомера (или их агломератов). Малыми СО характеризуются натриевый ММТ, глина H0.25 с малым содержанием модификатора, а также органоглина Cloisite 30B, отличающаяся меньшей гидрофобностью ввиду наличия в модификаторе двух гидроксильных групп. При разбавлении суспензий уайт-спиритом (для снижения вязкости) СО всех глин уменьшаются за счёт уменьшения размеров надмолекулярных образований, десорбции части олигомера с поверхности алюмосиликата, меньшего набухания модификатора органоглины в алифатическом растворителе (уайт-спирите) и других факторов.

Набухание органоглин на наноуровне (раздвижение пластин за счёт интеркаляции растворителя и олигомера) определяли по данным РСА суспензий и отверждённых плёнок. Ненабухающие глины ведут себя примерно одинаково: структура тактоидов воздушно-сухой глины сохраняется и в суспензиях, и в отвержденных пленках. Для *набу*хающих же глин общая закономерность состоит в том, что в суспензии эти глины становятся рентгеноаморфными (вероятно, разориентируются); структуры же отверждённых композитов различны. С глиной Cloisite 15А формируется интеркалированный нанокомопозит с хорошо упорядоченными тактоидами. С глиной Cloisite 10A формируется микрокомпозит (межплоскостное расстояние такое же, как у воздушно-сухой глины). По-видимому, эта глина плохо совместима с полимером/олигомером, и её значительное набухание в растворе олигомера объясняется присутствием ароматического растворителя (о-ксилола). После улетучивания растворителей в органоглине восстанавливается исходная структура тактоидов — вероятно, на ранних стадиях отверждения гибкоцепной полимер имеет достаточную подвижность цепей для их удаления из межслоевого пространства органоглины. Межпакетное расстояние для глины Cloisite 25A в покрытии такое же, как для воздушно-сухой глины, однако интенсивность рефлекса близка к уровню шума дифрактограммы. Это может свидетельствовать либо о формировании преимущественно эксфолиированного композита, либо о том, что при съёмке дифрактограмм лишь малая часть глины в плёнке находится в отражающем положении. Суспензия глины Cloisite 25A отличалась высокой вязкостью и тиксотропными свойствами, что свидетельствует о формировании пространственной трёхмерной сетки. В результате глина в покрытии находится в виде трёхмерных структур наподобие обломков «карточного домика» — при этом в отражающем положении оказалась бы только небольшая часть всей глины.

Известно, что смектиты отличаются исключительной способностью к сорбции воды: даже в органомодифицированных глинах (воздушно-сухих) обычно содержится 2— 3 % воды. Поглощение воды лакокрасочным покрытием — нежелательный процесс, поэтому оценили возможный вклад органоглины в изменение влагопоглощения покрытия. Данные РСА композитов с натриевым ММТ и с глиной H0.25 (воздушно-сухих и после экспозиции в атмосфере 100 % влажности в течение 7 сут.) свидетельствуют о разориентации глин и об увеличении межплоскостных расстояний, что соответствует сорбции воды на этих глинах. Глины Cloisite 15А и Cloisite 30В (содержание катионных ПАВ ≥1 ЕКО) полностью сохраняют структуру при экспозиции в атмосфере 100% влажности. *Таким образом, необходимое условие для исключения избыточной сорбции воды нанокомпозиционным покрытием – глина должна быть модифицирована катионным ПАВ с количестве, соответствующем 1 ЕКО исходной глины или более.*

В результате ускоренных коррозионных испытаний и определения паропроницаемости покрытий установлено, что наибольшему улучшению защитных свойств покрытия и стойкости в коррозивной среде способствует введение в лакокрасочный материал глины Cloisite 15A.

Таким образом, оптимальные свойства покрытия на основе алюмосиликатного композита достигаются при условии формирования интеркалированного нанокомпозита. Необходимым (но не достаточным) условием формирования нанокомпозита является значительное набухание органоглины как в чистых исходных растворителях, так и в растворе пленкообразователя. При этом необходимо отдельно учитывать набухание органоглины на макроуровне и на наноуровне.

Особенности реологического поведения жидкостных дисперсий с комплексной дисперсной фазой в электрическом поле

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

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

intesma@gmail.com

Использование композитных балок, пластин и оболочек слоистой структуры в качестве составляющих элементов тонкостенных инженерных сооружений в различных отраслях народного хозяйства (в машино-, тракторо- и судостроении, в авиационной и ракетно-космической технике и т. п.) позволяет получить наименьшую материалоёмкость изделий при требуемой прочности и жёсткости. В тонкостенных конструкциях можно использовать слои материалов, управляемо изменяющие свои вязкоупругие свойства при воздействии электрических и магнитных полей адаптивно изменению динамического состояния конструкции при внешних механических или тепловых воздействиях [1-3].

Целью работы является создание электрореологических жидкостей (ЭРЖ) для формирования электроуправляемых функциональных демпфирующих слоев (ЭФДС) с заданными физико-механическими характеристиками во внешних электрических полях. Нами разработаны составы композиционных материалов, которые представляют собой высоконаполненные пасты, содержащие в качестве дисперсной фазы частицы, чувствительные к воздействию электрического поля. и частицы, образующие тиксотропную структурную сетку. Приготовлены 4 образца ЭРЖ с комплексной дисперсной фазой. В качестве дисперсной фазы, обладающей высокой электрореологической (ЭР) активностью, использованы мелкодисперсные частицы гидратированного фосфата хрома $(CrPO_4 \cdot 6H_2O)$, армирующими (создающими объемную тиксотропную матрицу) служат мелкодисперсные частицы бентонитовой глины и аэросила, предварительно обработанные активатором (полиэтиленполиамином). Дисперсионной средой являлось диэлектрическое минеральное масло. Использование поверхностно-активных веществ позволило получить образцы ЭРЖ, содержащие 50-60 мас. % дисперсной фазы. На реометре Physica MCR 301 фирмы Anton Paar с использованием измерительной ячейки типа пластина — пластина исследованы реологические свойства образцов ЭРЖ при изменении напряженности электрического поля от 0 до 3 кВ/мм. В таблице 1 представлены составы ЭРЖ и их реологические параметры без воздействия электрического поля: статический предел текучести (τ_0), напряжение сдвига (τ при $\gamma = 1 c^{-1}$) компоненты комплексного модуля сдвига — модуль накопления (G') и модуль потерь (G") при деформации $\varepsilon = 0,015$ %. Более высокие значения τ_0 , G' и G" характерны для ЭРЖ-3 и ЭРЖ-4, содержащих аэросил в качестве дисперсно-армирующей составляющей. Использование бентонитовой глины для создания армирующей матрицы ЭРЖ-1 и ЭРЖ-2 значительно снижает значения реологических параметров.

Таблица 1. Состав	компонентов	дисперсной	фазы	ЭРЖ,	и реол	югические	параметры	ЭРЖ	без	воздей-
ствия электрической	поля									

Образцы	Материалы, мас. %				Параметры, кПа					
ЭРЖ	Аэросил	CrPO ₄ ·6 H ₂ O	Бент. глина	$ au_0$	$\tau (\gamma = 1 c^{-1})$	G'	G ″			
1		25	35	0,3	0,08	0,2	0,15			
2		35	25	0,15	0,18	12,6	3,0			
3	15	35	—	1,2	0,89	627,6	73,3			
4	25	25		1,4	1,0	562,3	71,0			

В режиме тангенциального сдвига верхней пластины с постоянной скоростью сдвига в диапазоне 0,001—1 с⁻¹ определены касательные напряжения сдвига ЭРЖ и их зависимости от скорости сдвига при изменении напряжённости электрического поля от 0 до 2,5 кВ/мм, на рисунке 1 представлены τ (γ) для ЭРЖ-2.



Рисунок 1. Зависимости напряжения сдвига ЭРЖ-2 (а — при E = 0—1 кВ/мм, б — при E = 1,5—2,5 кВ/мм, в — при E = 0 - 2,5 кВ/мм, $\gamma = 0,001$ —1 с⁻¹) от скорости сдвига при изменении напряжённости электрического поля от 0 до 2,5 кВ/мм.



→ 0 кВ/мм → 0.5 кВ/мм → 1 кВ/мм → 1.5 кВ/мм → 2 кВ/мм → 2.5 кВ/мм → 3 кВ/мм **Рисунок 2.** Кривые деформации образцов ЭРЖ при изменении напряжённости электрического поля от 0 до 3 кВ/мм (а — ЭРЖ-2, б — ЭРЖ-3).

Наличие армирующей структуры в концентрированных ЭРЖ при скоростях сдвига $\gamma < 0,1 \text{ c}^{-1}$ усложняет структурирование частиц под действием электрического поля. При скорости сдвига около $0,1 \text{ c}^{-1}$ силы межчастичного взаимодействия в армирующей структуре уменьшаются, и поляризованные частицы стремятся структурироваться вдоль силовых линий электрического поля, силы взаимодействия частиц увеличиваются с увеличением напряжённости электрического поля. Дальнейшее увеличение скорости сдвига $\gamma > 0,1 \text{ c}^{-1}$ приводит к увеличению сдвиговых гидродинамических сил, что вызывает снижение напряжения сдвига ЭРЖ-1 и ЭРЖ-2. Исследования показали, что ЭРЖ-3 и ЭРЖ-4, содержащие аэросил, обладают более прочной армирующей структурой, которая снижает воздействие гидродинамических сил.

В режиме линейного роста сдвигающей нагрузки получены кривые деформации (зависимости напряжения сдвига от деформации) (рисунок 1) и зависимости статического предела текучести τ_0 образцов ЭРЖ при изменении напряженности электрического поля от 0 до 3 кВ/мм (рисунок 2).

На рисунке 3 представлены зависимости вязкости при $\gamma = 1 \text{ c}^{-1}$ (а) и статического предела текучести τ_0 (б) образцов ЭРЖ от напряжённости электрического поля.

Наибольшего предела текучести $\tau_{0 E=3 \text{ кB/мм}} = 19 \text{ кПа}$ достигает ЭРЖ-3, содержащая 35 мас. % фосфата хрома и аэросил в качестве армирующего материала. Уменьшение содержания фосфата хрома до 25 мас. % (ЭРЖ-4) снижает предел текучести в 2 раза до $\tau_{0 E=3 \text{ кB/мм}} = 10 \text{ кПа}$. ЭРЖ с использованием бентонитовой глины имеют предел текуче-

сти почти в два раза ниже (ЭРЖ-2 – $\tau_0 E=3 \text{ кB/MM} = 12 \text{ кПа}$, ЭРЖ-1 – $\tau_0 E=3 \text{ кB/MM} = 6 \text{ кПа}$). Однако предел текучести τ_0 образца ЭРЖ-2 при увеличении напряженности электрического поля до E = 3 кB/MM увеличивается более чем в 80 раз, а образца ЭРЖ-1 — в 20 раз. Образцы ЭРЖ-3 и ЭРЖ-4, содержащие аэросил не дают такого увеличения τ_0 в электрическом поле (ЭРЖ-3 – $\tau_0 E=3 \text{ кB/MM} / \tau_0 E=0 = 17$, ЭРЖ-4 – $\tau_0 E=3 \text{ кB/MM} / \tau_0 E=0 = 7$). Предел текучести образцов ЭРЖ проявляет тенденцию к насыщению при увеличении напряжённости электрического поля.



Рисунок 3. Зависимости вязкости при $\gamma = 1 \text{ c}^{-1}(a)$ и статического предела текучести τ_0 (б) образцов ЭРЖ от напряжённости электрического поля.



Рисунок 4. Зависимости модулей накопления G' и потерь G" образцов ЭРЖ от напряженности электрического поля образцов ЭРЖ при деформации $\varepsilon = 0.015\%$.

В режиме синусоидальных тангенциальных колебаний верхней пластины с постоянной частотой f = 10 Гц и амплитудой деформации γ_a в диапазоне значений $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ измерялись компоненты комплексного модуля сдвига $G^* = G' + iG''$ (где G' — модуль накопления и G'' — модуль потерь). На рисунке 4 представлены зависимости компонентов комплексного модуля сдвига (G^*) от напряжённости электрического поля при деформации сдвига, равной 0,015 %, что соответствует линейной области деформации для всех режимов испытаний.

Что касается модуля накопления G' и модуля потерь G", то ЭРЖ-1, имея малые величины в отсутствие электрического поля (см. таблицу 1), в электрическом поле напряжённостью 3 кВ/мм, несмотря на невысокую концентрацию фосфата хрома, увеличиваются на 3—4 порядка ($G'_{E=3 \ \kappa B/MM}/G'_{E=0} = 6530$, $G''_{E=3 \ \kappa B/MM}/G''_{E=0} = 10340$). ЭРЖ-3 и ЭРЖ-4, содержащие аэросил в качестве армирующего материала, увеличивают G' и G" в электрическом поле напряжённостью $E = 3 \ \kappa B/MM$ только в 10—20 раз (ЭРЖ-3 — $G'_{E=3} \ \kappa B/MM}/G'_{E=0} = 9$, $G''_{E=3 \ \kappa B/MM}/G''_{E=0} = 22$, ЭРЖ-4 — $G'_{E=3 \ \kappa B/MM}/G'_{E=0} = 7$, $G''_{E=3 \ \kappa B/MM}/G''_{E=0} = 10$).

Таким образом, результаты исследования показали, что использование комплексной дисперсной фазы в составе высококонцентрированных ЭРЖ позволяет формировать ЭФДС, изменяющие в широком диапазоне вязкоупругие свойства при воздействии электрического поля. Наибольшее увеличение модуля накопления и модуля потерь при воздействии электрического поля характерно для ЭРЖ-1 (G'_{E=3 кВ/мм}/ G'_{E=0} = 6530, G''_{E=3} _{кВ/мм}/ G''_{E=0} = 10340), а наибольшее увеличение статического предела текучести достигнуто в ЭРЖ-2 ($\tau_{0 E=3 \ KB/мм}$ / $\tau_{0 E=0} = 80$).

ЛИТЕРАТУРА

- Yalcintas M., Coulter J. P. Electrorheological Material Based on Non-homogenous Adaptive Beams // J. Smart Mater. Struct. 1998. Vol. 7. P. 128–143.
- Shaw J. Hybrid Control of Cantilevered ER Sandwich Beam for Vibration Suppression // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2000. Vol. 11. P. 26–31.
- Korobko E. V., Mikhasev G. I., Novikova Z. A., Zhurauski M. A. On Damping Vibrations of Three Layered Beam Containing Magnetorheological Elastomer // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2012. Vol. 23, No. 9. P. 1019–1023.

Получение и стабилизация высококонцентрированной суспензии оксида алюминия в воде

<u>В.А. Говоров</u>¹, Э.Е. Левин²

1: НОЦ «Нанотехнологии», Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

2: физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Vitaly-Govorov@yandex.ru

Целью данной работы было создание стабильной водной суспензии оксида алюминия с помощью механического измельчения в бисерной мельнице. В качестве исходного материала использовался крупнозернистый порошок с размером частиц > 100 мкм. Исходный фазовый состав порошка включает в себя фазы α и γ фазы Al₂O₃. Контроль размеров частиц дисперсной фазы во время помола проводился методом динамического светорассеяния. Так же был исследован характер изменения размера частиц после эксперимента. Для оценки стабильности суспензии проводилось исследование реологических характеристик суспензии Al_2O_3 в процессе, и после эксперимента. На основании этих данных были сделаны предположения о структуре суспензии и эффективности помола. Микроструктура частиц суспензии была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Суспензия была стабилизирована с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ), в результате чего была получена стабильная дисперсная система с концентрацией дисперсной фазы в 70% и размером частиц корунда в 89 нм. Полученная суспензия при хранении в виде пасты обладает способностью к редиспергированию в исходное состояние после высушивания и высокой вязкостью в состоянии покоя.

Механическое измельчение производилось с помощью мельницы фирмы Netzsch. В качестве мелющих тел использовался бисер из оксида циркония размером 2 мм. В камеру объемом 600 мл было загружено 350 мл бисера что соответствует примерно 60% процентному заполнению размольной камеры. Такое заполнение наиболее эффективно при процессе помола. В качестве жидкой среды использовалась бидистиллированная вода. Непосредственно в дежу предварительно вводилось 700 мл воды, далее в течение 50 минут происходила равномерная загрузка порошка корунда в систему. Непосредственно во время этого процесса контролировалась температура и давления в системе штатными методами. После процесса загрузки порошка было увеличено количество оборотов вала до 2000 об/мин, в таком режиме происходила стабильная работа в течение 210 минут. Соответственно каждые 60 минут производился анализ размеров частиц и вязкость дисперсии, для определения эффективности помола.

Анализ реологических свойств суспензии Данный анализ проводился на реометре Кіпехиз PRO производства компании Malvern. Для расчётов использовалось программное обеспечение R-Space. С помощью реометра были определены зависимости вязкости от времени при постоянном сдвиговом напряжении и зависимость вязкости от сдвигового напряжения при постоянной сдвиговой деформации. Измерение проводилось с использованием двух плоскопараллельных геометрий диаметром 50 мм, расстояние между которыми составляло 1 мм. Образец помещался между ними и термостатировался в течение 5 минут при температуре 25 С. Определение вязкоупругих свойств суспензии проводилось в частотной развертке от 0.1 до 10 Гц при контролируемой деформации 0.5%.

Изучение распределения частиц по размерам в дисперсии проводилось методом динамического светорассеяния. Анализы проводились на приборе Zetasizer Nano ZS производства компании Malvern. Предварительно образцы разбавлялись в 10⁴ раз и проходили обработку в ультразвуковой ванне для того, чтобы разбить агломераты. Исследование производилось в U-образных пластиковых кюветах. Для каждого образца проводилось три измерения. Перед анализом образцы термостатировались при температуре 25 °C в течение 120 секунд.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/max-RC, оснащённом 12кВт источником излучения с вращающимся анодом (графитовый кристалл-анализатор, Cu K_{α} -излучение). Для съёмки дифрактограмм использовали классическую схему фокусировки по Брэггу-Брентано. Съёмку вели в интервале углов 20 = 10—120° в режиме шагового сканирования с шагом 0.02°. Фазовый анализ образцов проводили с использованием базы данных JCPDS PC-PDF2. Для дальнейшей обработки и расчетов использовали программный пакет WinXPow.

Методика подбора стабилизирующей добавки основывалась на анализе изменения распределения частиц по размерам после ввода стабилизатора и сравнительного анализа кривых вязкости образцов суспензии до и после обработки различными ПАВами. Характер кривой течения, полученной при развёртке по скорости сдвига от 0.1 до 100 с⁻¹ позволял судить о том, насколько стабильное течение полученной суспензии. Измерение вязкости при фиксированном усилии сдвига в течение длительного времени позволяло определить насколько стабильной является структура дисперсии. Эти исследования проводились в экспресс режиме для того чтобы определить те добавки, которые изменяют вязкость суспензии по сравнению с исходной и позволяют добиться более тонкого распределения частиц по размерам в пасте. В результате проведённых измерений были выбраны несколько стабилизаторов. Данные о распределении частиц по размерам приведены в табл.1.

Корректное измерение вязкости и вязкоупругих характеристик исходной дисперсии не представляется возможным вследствие того, что суспензия расслаивается в процессе измерения и не удаётся достичь равновесного течения исследуемого образца практически на всем интервале скоростей сдвига. Однако при скоростях сдвига более 10 с⁻¹ разброс измеренных значений вязкости не превышает 20% и можно ориентировочно указать порядок значения динамической вязкости суспензии как 10² Па · с. Все выбранные стабилизаторы приводят к уменьшению динамической вязкости суспензии на 3 порядка. Но самое главное то, что кривые течения обработанных суспензий стали гладкими и разброс значения вязкости стал незначительным в интервале значений скоростей от 0.1 до 100 с⁻¹. Из предложенных выше стабилизаторов был выбран один для обработки суспензии в процессе помола. Введение этого стабилизатора позволило продолжить процесс измельчения и диспергирования оксида алюминия в воде за счёт того, что резко уменьшилась вязкость суспензии, что в свою очередь позволило прокачивать суспензию в замкнутом контуре бисерной мельницы и увеличило эффективность процесса измельчения частиц в самой размольной камеры за счёт того, что сопротивление движению мелющих тел уменьшилось на три порядка. Продолжение измельчения с введённым стабилизатором привело к тому, что размер частиц суспензии уменьшился до 30-40 нм по данным динамического светорассеяния. Просвечивающая электронная микроскопия подтвердила эти результаты и показала наличие плотноупакованных агломератов размером от 100 до 250 нм. Было сделано предположение о том, что эти агло-

№ добавки	Динамическая вязкость дисперсии, Па · с (скорость сдвига 10 с ⁻¹)	Стабилизирующая добавка	Объем %, размер частиц ни		
1	0.15 Disperbyk 100		62,70%	37,30%	
1	0.15	Бізрегоук 170	190.6	2503	
2	0.33	Disperbyk 180	37,80%	62,20%	
	0,33		29,13	170,1	
2	0,07	Dianarhylr 101	72,30%	27,70%	
3		Disperbyk 194	380,4	36,23	
4	0,15	Dian anhada 195	100%	0	
4		Disperbyk 185	130,5	_	
5	1	Dignorbult 192	76,70%	23,30%	
		Disperbyk 182	120	2612	

Таблица 1. Распределение частиц по размерам для суспензии Al₂O₃

мераты образуются в результате высушивания суспензии при приготовлении её для анализа. Эти данные косвенно подтверждаются измерениями кривой равновесного течения в интервале скоростей сдвига от 0.1 до 10 с⁻¹ вязкости, при фиксированном усилии сдвига в течение времени (рис. 1) и определении модулей накопления и потерь и измерения комплексной вязкости. Суспензия имеет гелеобразную структуру, которая на воздухе высыхает и застывает в течение нескольких минут.



Рис. 1. (а) Зависимость вязкости от сдвигового напряжения для конечного образца (б) зависимость вязкости от времени при сдвиговом напряжении 10 Па

Были сделаны предположения о причинах образования гелеобразной структуры суспензии и причины её быстрого застывания. В результате воздействия мелющих тел, имеющих большую кинетическую энергию на поверхности частиц оксида алюминия, проходит деформация кристаллической структуры Al₂O₃, что делает возможным химическую реакцию между оксидом и водой. В результате этого на поверхности образуется гидроксид алюминия. ОН группы оксида алюминия могут за счёт водородных связей связывать поверхности частиц, приводя к мостиковой флоккуляции частиц и образованию агломератов. Образование фазы гидроксида алюминия было подтверждено с помощью рентгенофазового анализа. Предположительно, также, что молекулы стабилизатора, являющегося полифункциональным блоксополимером могут блокировать поверхность частиц и отчасти препятствовать образованию агломератов, этим может быть объяснено наличие свободных первичных частиц.

Реологические свойства межфазных адсорбционных слоёв, образованных катионными ПАВ в эмульсионных технологических жидкостях

М.Р. Алиева, Д.А. Куряшов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

vanadis17@mail.ru

Чтобы обеспечить необходимое качество бурения в нефтяной промышленности широко применяются гидрофобно-эмульсионные растворы (ГЭР), которые позволяют практически полностью сохранить проницаемость призабойной зоны пласта, исключить затяжки и прихваты колонн, обеспечить устойчивость стенок скважины и вынос шлама. Однако применение ГЭР сопряжено с необходимостью решения специфических проблем этого типа дисперсных систем, а именно, обеспечения стабильности их свойств во времени и при воздействии агрессивных факторов в скважине. Поэтому, исследование реологических свойств межфазных слоёв в таких системах представляет существенный интерес, поскольку эти свойства в значительной степени определяют устойчивость эмульсий к коалесценции (структурно-механический барьер).

В работе определены реологические параметры межфазных слоёв, образованных индивидуальными катионными ПАВ и их смесями (в широком диапазоне молярных соотношений компонентов) на границе вода—толуол. Вначале определяли время достижения квазиравновесных значений реологических параметров, оно зависит от концен-



Рис. 1. Реальная Е' и мнимая Е" части модуля вязкоупругости для $C_{\Pi OAX} = 0,001$ мас. % от частоты осцилляций. A = 0,5 мм.

трации ПАВ и составляет для исследованных систем 40—60 минут.

Реологические параметры существенно зависят от концентрации ПАВ и молярного соотношения между ними. Межфазные слои характеризуются ярко выраженными вязкоупругими свойствами. На рисунке 1, в качестве примера, приведены модули упругости и вязкости сформировавшихся межфазных слохлоридадиоктадецилдиметилëв аммония (ДОАХ) на границе водатолуол. Аналогичные результаты были получены при исследовании межфазных адсорбционных слоёв ацетата октадецилметиламмония

(OMA) и их смесей с ДОАХ. Динамические модули и вязкость межфазных слоёв ДОАХ-ОМА находятся в пределах между соответствующими значениями для адсорбционных слоёв, сформированных из растворов индивидуальных компонентов.

Полученные результаты позволяют найти молярные соотношения ДОАХ-ОМА, при которых смешанный слой может выступать стабилизатором эмульсионных систем.

Реологические свойства нанодисперсий аэросила, полученных в разных дисперсионных средах

К.В. Зуев, А.П. Ижик, А.О. Шумилин, Н.Б. Урьев

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

uriev@phyche.ac.ru

Изучение структурно-реологических свойств нанодисперсных систем представляет несомненный интерес, т.к. позволяет получать композиционные и функциональные материалы более высокой чистоты и однородности. Известно, что введение даже в небольших количествах активного наполнителя аэросила приводит к изменению структурно-реологических характеристик дисперсных систем.

В данной работе были изучены процессы структурообразования и основные реологические (прочностные и деформационные) характеристики модельных дисперсных систем на основе аэросила (как фильного, так и фобного — метилированного; диаметр частиц ~ 40 нм) в различных дисперсионных средах (дистиллированной воде, вазелиновом масле — ГОСТ 3164-78, водно-спиртовой (этанольной) среде) при различных концентрациях твердой фазы: от min 0,3 % (SiO_{2 фобн}. в вазелиновом масле) до max 14,5% (SiO_{2 фильн}. в воде). Для смачивания фобного аэросила водой, его поверхность сначала обработали ПАВ-смачивателем ОП-7, растворенном в этиловом спирте. Фильный образец аэросила при тщательном перемешивании визуально достаточно хорошо смачивается вазелиновым маслом. Все образцы подвергали ультразвуковой обработке в течение 45 минут.

Работа выполнена на ротационном вискозиметре Реотест 2.1 и реометре Haake Rheostress 1 (Германия).

Построены кривые течения нанодисперсий, определены их реологические характеристики: эффективная вязкость, статическое и динамическое напряжение сдвига (предел текучести по Бингаму), а также устойчивость дисперсных систем.

На рисунке для сравнения представлены зависимость вязкости ($\eta_{\text{отн.}}$) от скорости сдвига (ϵ , c^{-1}) для 6 образцов нанодисперсий одной концентрации (6 % масс.) аэросила в различных дисперсионных средах.



Сделан вывод, что дисперсии с таким количеством аэросила (как фильного, так и фобного), приготовленные в водной среде, обладают наилучшими реологическими характеристиками и устойчивостью и могут эффективно использоваться (в качестве матрицы), однако для фобного образца необходима предварительная обработка поверхности спиртовым раствором поверхностно-активного вещества. В масляной среде необходимо снижать концентрацию аэросила до ~1% масс. для достижения максимальной текучести и гомогенности нанодисперсной системы, что подтверждается также в работе [1]. Полученные в работе результаты могут быть использованы для получения функциональных материалов на основе нанодисперсного аэросила (в качестве пеногасителей, для приготовления жидких мазей, в парфюмерии и др.).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Н.Б. Урьев, Ю.С. Свистунов, В.А. Стариков. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2011, т. 47, № 1, с. 1–7.

ЛЕКЦИЯ

Капиллярные явления в многокомпонентных металлических системах

П.В. Проценко

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

protsenko@colloid.chem.msu.ru

Капиллярные явления — процессы, протекающие в многофазных системах под действием капиллярных сил — играют важную роль при производстве и эксплуатации современных конструкционных материалов. Равновесные краевые углы смачивания и кинетические закономерности установления капиллярного равновесия в содержащих металлические расплавы системах играют важную роль в пайке, сварке, при металлизации погружением, создании композитных материалов путём спекания или пропитки. С другой стороны, термодинамические параметры границ раздела фаз в таких системах позволяют оценить вероятность межкристаллитной коррозии, степень снижения прочности поликристаллических материалов в расплаве или в парах легкоплавкого компонента.

Таким образом, капиллярные равновесия вдоль линий трёхфазного контакта, рассмотренные в классических работах Юнга, Лапласа, Херринга и Смита, позволяют определять термодинамические параметры границ раздела фаз — удельные избыточные свободные энергии. Направленное изменение этих термодинамических параметров (в первую очередь путём введения поверхностно активных компонентов) необходимо при оптимизации упомянутых выше технологий.

В работе последовательно рассмотрены методы определения свободных энергий границ раздела жидкость/газ, твёрдое/жидкость, твёрдое/газ и твёрдое/твёрдое в много-компонентных металлических системах. Наиболее распространёнными методами определения поверхностного натяжения расплавов являются методы максимального давления в пузырьке и анализа формы сидячей или висящей капли. Для определения межфазной энергии твёрдое/расплав и поверхностной энергии твёрдое тело / газ применяется метод многофазного равновесия [1], основанный на измерении равновесного краевого угла смачивания, двугранных углов термического травления границ зёрен в парах легкоплавкого компонента и двугранных углов, образующихся на пересечении границ зёрен с межфазной границей твёрдое/расплав.

В работе показано, как можно количественно оценить влияние адсорбции легкоплавкого компонента на поверхностную энергию подложки и межфазную энергию твёрдое/расплав на основании термодинамических параметров взаимодействия компонентов в объёмных фазах, что необходимо для корректного прогнозирования краевых углов смачивания в металлических системах.

^{1.} Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B. Wettability at High Temperatures. Netherlands, Elsevier, 1999. 418 p.

Поверхностная диффузия меди в присутствии паров свинца

<u>В.В. Королев</u>¹, С.Н. Жевненко²

- 1: Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
- 2: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

korolewadim@yandex.ru

В последнее время интерес многих исследователей привлекает состояние поверхности твёрдых металлов в присутствии паров легкоплавких компонентов. Предполагается, что на этой поверхности присутствует адсорбционный слой толщиной порядка атомного монослоя [1]. При этом мало что известно о структуре и свойствах этих слоёв при высоких температурах, когда жидкая фаза на основе легкоплавкого компонента полностью смачивает твёрдую поверхность. В настоящей работе предлагается исследовать транспортные свойства этих слоёв посредством 1) анализа формы канавок термического травления по линии пересечения границ зёрен с поверхностью твёрдое/газ и п) измерения скорости деформации медных фольг методом нулевой ползучести.

Анализ кинетики роста канавок термического травления позволяет оценить подвижность атомов и сделать выводы о состоянии вещества на поверхности поликристалла при высокой температуре. Кинетика роста канавок и скорость ползучести определяются механизмом переноса вещества – поверхностной и объёмной диффузией. Параметры, определяющие геометрию канавок термического травления (их глубину и расстояние между максимумами) линейно зависят от $t^{1/4}$.

Медную фольгу толщиной 18 мкм отжигали при 1000°С в восстановительной атмосфере водорода при насыщении газовой фазы парами свинца и измеряли вязкость образцов методом нулевой ползучести в тех же условиях.

Ширину канавок определяли методом интерференционной микроскопии. На основе полученных значений построили зависимость ширины канавок от приведённого времени, исходя из которой определили коэффициент диффузии и энергию активации поверхностной диффузии для чистой меди и в присутствии паров свинца.

Коэффициент поверхностной диффузии в присутствии паров свинца $(D_s \sim 10^{-7} \text{ m}^2/\text{c})$ на два порядка выше значения, полученного для чистой меди $(D_s \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{c})$. Значение энергии активации поверхностной диффузии в присутствии паров свинца близко к значению, характерному для самодиффузии меди в расплаве, что указывает на наличие на поверхности жидкообразного слоя, состоящего из меди и свинца в нестехиометрическом соотношении — так называемого «поверхностного сплава».

1. W. D. Kaplan, D. Chatain, P. Wynblatt, W. C. Carter. J Mater Sci (2013) 48:5681-5717.

Регенерируемые фильтры для очистки топлив от механических примесей и воды

<u>Е.В. Акимов¹</u>, В.А. Ломовской², Е.Н. Саунин², В.Д. Саков²

1: Московский государственный университет тонких химических технологий

имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия

2: Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Daim444@yandex.ru

Разработан новый тип композиционного фильтрующего водосорбционного полимерного материала на основе пористого поливинилформаля (ППВФ) и созданы фильтрующие элементы нано- и микропористого строения. Впервые получена возможность изготовления фильтрующего патрона с переменной пористостью, что значительно повышает грязеёмкость фильтроэлемента. Преимуществами созданных фильтроэлементов является многократная регенерация путём промывания фильтра в чистой тёплой воде, открытопористая структура материала, высокая пористость (88—95%), контролируемый размер пор, высокая механическая прочность, высокая фильтрующая способность, очень низкое гидравлическое сопротивление, простота отчистки, химическая стойкость.

Сорбционный материал получают из пористого поливинилформаля методом приготовления жидкой дисперсной системы, которая состоит из:

— дисперсной фазы в виде пузырьков воздуха или зёрен крахмала;

— дисперсионной водной реакционной среды, куда входят: поливиниловый спирт (ПВС); формальдегид; минеральная кислота.

При протекании реакции ацеталирования ПВС с формальдегидом происходят следующие процессы:

— отверждение дисперсной системы;

— формирование макропористой структуры из дисперсной фазы;

— образование микропористой структуры в дисперсионной среде в результате конденсационного структурообразования.

После завершения реакции получается пористый поливинилформаль (ППВФ), который и является основой получения сорбционного материала.

ППВФ в виде блоков или цилиндров промывается водой питьевого качества от не прореагировавшего формальдегида, кислоты, а также пенообразователя (поверхностноактивного вещества ПАВ) — выравнивателя — «А» или продуктов гидролиза крахмала. При промывке ППВФ, получаемого через вспенивание, вымывается также и хлорид натрия, входящего в состав рецептуры. Промывка ППВФ производится до нейтральной реакции водной вытяжки (pH 7.0—9.0).

Высокая гидрофильность и развитая система микро- и макропор обеспечивают быстрое впитывание и надёжное удержание поглощённой жидкости. При необходимости поглощенная жидкость легко отжимается.

Плотность материала 80—150 кг/м³. Водопоглощение 10—20 г/г.



Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии пористого поливинилформаля.

Фильтрующие элементы обладают большой степенью фильтрации грязевых примесей и высокой производительностью. Высокая водопоглощающая способность фильтра позволяет улавливать из топлива и других органических жидкостей не только механические примеси, но и воду. Данный материал имеет развитую пористую структуру, состоящую из множества открытых взаимопроникающих пор, размеры которых могут поддерживаться в интервале от 10 мкм до 1 мм.

В обычном состоянии, а также в среде углеводородов (жидких топлив) и других неполярных жидкостях фильтрующий материал находится в стеклообразном (жёстком) состоянии. При фильтрации и поглощении из углеводородных топлив воды материал фильтра набухает и становится эластичным, поэтому фильтроэлементы легко многократно регенерируются путём ополаскивания и отжатия в чистой и тёплой воде.

Сканирующая тензиометрия и поверхностная активность гетероатомных компонентов высокосмолистой нефти

И.С. Кожевников

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

www.tsu@gmail.com

В общем балансе ископаемых углеводородов неуклонно растёт доля трудно извлекаемых ресурсов. К таковым относятся, в частности, высоковязкие тяжёлые нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтовой фракции, в которой сосредоточена большая часть ароматических и гетероатомных соединений нефти. Поверхностная активность этих компонентов, определяющих дисперсную структуру нефти, изучена ещё недостаточно.

Как известно, присутствие поверхностно-активных веществ в системе непосредственно влияет на величину межфазного натяжения (σ). Одним из самых разработанных методов определения межфазного натяжения на сегодняшний день является метод отрыва кольца. В настоящей работе предлагается сканирующий вариант этого метода, реализованный в устройстве (рис. 1), созданном на базе вертикального сканера и аналитических весов. Существенное отличие от классического варианта – возможность непрерывной регистации статической силы в процессе сканирования исследуемой двухфазной системы и, как следствие, потенциально больший объем получаемой информации.

Сканирующий тензиометр состоит из стенд-штатива 1, в массивном основании 1.5 которого расположен блок питания. На передней панели основания располагаются индикатор 1.8 и тумблер включения питания 1.9. Основание соединено посредством четырёх вертикальных стоек 1.3 и двух направляющих стержней 1.4 с нижней неподвижной платформой 1.2, которая в свою очередь соединена с верхней неподвижной 1.1 платформой посредством вертикальных стоек.

На направляющих стержнях при помощи ползунов 1.7 закреплена подвижная платформа 1.6, на которой располагается вертикальный сканер 3, состоящий из основания 3.4, на котором расположен шаговый двигатель, направляющие сканера, и блок управления сканера 3.3. В направляющих сканера располагаются направляющие стержни 3.2, соединённые с платформой 3.1 подъёмного столика, к которой посредством цанги присоединяется вал 3.7 шагового двигателя.

На платформу подъёмного столика помещается стеклянная измерительная ячейка 5 с исследуемой двухфазной системой. Блок управления сканера на передней панели имеет два переключателя 3.5 (направление движения и скорость), и три светодиодных индикатора 3.6 направления движения (движение вверх, состояние покоя, движение вниз). На верхней неподвижной платформе устройства располагаются соединённые с компьютером аналитические весы 2. При помощи подвеса с цангой 4.1 снизу к весам присоединён зонд 4 в виде закреплённых на жёсткой пластине 4.2 вертикальных стержней, между которыми натянута струна 4.4 — пробное тело (ПТ).



Рисунок 1. Сканирующий тензиометр. Расшифровка обозначений в тексте.

обусловлено составом нефти. При использовании чистого растворителя и при малых концентрациях нефти указанный фрагмент графика не наблюдается.

С помощью описанной установки проведено определение межфазного натяжения нефти Усинского месторождения, содержащей (в массовых %): парафинов — 1,1, смол — 31,1, асфальтенов — 9,9.

Вследствие высокой вязкости прямое измерение о невозможно, поэтому использовали растворы с концентрацией 0; 0,27; 0,57; 0,85; 1,7; 2,27; 3,4; 6,8; 13,6; 20,4 % по массе в керосине с последующей экстраполяцией о к 100% нефти.

В измерительные ячейки прямоугольной формы, на 30 мм толщу дистиллированной воды, наслаивали 5 мм углеводородной фазы. Перед измерением герметически закрытые двухфазные образцы выдерживали 2 часа, а зонд устройства трижды про-

14 ≥ 0.3 0.2 0.1 2 0.0 15 16 10 -0.1 ΔW -0.2 -0.3 200 1000 400 600 800 0 t, c

Рисунок 2. Общий вид стратификационной зависимости для системы углеводород — вода.

Результат эксперимента — стратификационная зависимость веса зонда от его положения в измерительном сосуде (рис. 2.)

На представленной зависимости можно выделить следующие характерные участки: движение пробного тела в воздухе (1-2 и 15-16), смачивание ПТ (2-3), движение в углеводороде (4-5 и 12-13), вытягивание мениска из углеводорода в воду (5-6), образование плёнки между стержнями зонда и ПТ (6-7), обрыв мениска с разрушением пленки (7-8), движение ПТ в воде (8-9). В точке 9 происходит смена направления сканирования. Участок 10-11 соответствует смачиванию пробного тела при движении из воды в углеводородную фазу, 11–12 — вытягиванию мениска в углеводород и его схлопывание, а 13-14 — вытягиванию мениска из углеводорода в воздух. Изменение веса ΔW на участке 5–6 пропорционально межфазному натяжению углеводородного раствора на границе с водой. Отметим, что появление участка 6-7



Рисунок 3. Изотерма межфазного натяжения раствора нефти в керосине.

мывали ацетоном и сушили. Для калибровки установки использовали октан и воду. Изменению веса 0,51 г соответствует значение межфазного натяжения 51,68 мН/м.

На рисунке 3 представлена изотерма межфазного натяжения раствора нефти в керосине при 22 °С. Начальный участок изотермы растворов 0—2,27% концентрации, очевидно, связан с постепенным заполнением межфазного слоя, и может быть аппроксимирован убывающей прямой линией. Горизонтальный участок (6,8—20%) соответствует коллоидной системе с

полным заполнением поверхности раздела. При этом достигнуто значение межфазного натяжения 27,6 мН/м. Так как правый фрагмент рассматриваемой зависимости представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс, экстраполяция к 100% концентрации нефти даёт это же значение.

Таким образом, методом экстраполяции данных о межфазном натяжении разбавленных растворов нефти Усинского месторождения на границе с водой, полученных с помощью сканирующего тензиометра, определили значение σ для чистой нефти — 27,6 мH/м при 22 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Соглашения о предоставлении субсидии № 14.607.21.0022 от 05.06.2014, выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы».

Микрокапсулирование масляной дисперсии в процессе фазового распада водного раствора желатина на границе фаз масло—вода

<u>Я. А. Городнюк¹</u>, Ю. А. Пенкина¹, Г. В. Авраменко¹, А.В. Семаков²

1: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.

2: Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

gorodnuk.yan@mail.ru

Микрокапсулирование широко применяют в производстве препаратов, обладающих функциями направленной доставки и защиты веществ. Это, например, фармацевтические средства пролонгированного действия, обеспечивающие защиту от воздействия желудочного сока при пероральном применении препаратов, системы для парэнтерального введения в биодеградируемой оболочке; средства агрокультуры (пестициды, феромоны); химические продукты различных целевых назначений (красители, тонеры, антипирены для полимерных композиций, анаэробные герметики и др.); пищевые и кормовые биоактивные добавки; компоненты косметических средств и др. [1,2].

Данная работа ориентирована на разработку физико-химических основ микрокапсулирования дисперсных частиц масла, содержащих растительные гормоны стероидного ряда — брассиностероидов, для последующего их использования в растениеводстве. Для микрокапсулирования частиц масла, содержащих гормон, в качестве пленкообразующего вещества было предложено использовать желатин, а в качестве процесса, приводящего к выделению полимера из раствора — коацервацию водного раствора желатина сульфатом натрия. Коацервация (от лат. coacervatio — собирание в кучу, накопление) - возникновение в растворе высокомолекулярного соединения капель, обогащённых растворённым веществом. Коацервация происходит при изменении температуры или состава системы, когда образующие её вещества теряют способность полностью растворяться друг в друге и переходят в состояние взаимно ограниченной растворимости. Такой переход рассматривают как расслоение однофазной системы на две новые фазы: раствор полимера в растворителе и раствор растворителя в полимере. Простая коацервация - результат взаимодействия растворённого полимера с низкомолекулярным веществом. Коацервацию используют как метод концентрирования и фракционирования нативных и денатурированных биополимеров, а также синтетических полимеров [3].

Коацервацию водных растворов желатина применяют в качестве технологической основы микрокапсулирования. Так, например, в работе [4] этот метод был использован для нанесения на бумагу желатиновых микрокапсул, содержащих искусственный аромат — гераниол. Это позволило изготовить бумагу с замедленным высвобождением аромата. Коацервация водного раствора желатина, содержащего гераниол и Tween 20, осуществлялась карбонатом натрия.

В данной работе предложена и реализована иная схема микрокапсулирования (рис. 1), основанная на простой коацервации водного раствора желатины [5]. В качестве основы взята водно-масляная эмульсия, в которой водная фаза представлена раствором желатина, а масляная дисперсия содержит растворенный в ней гормон.

Готовили водно-масляную эмульсию, состоящую из водного раствора желатина и диспергированной в нем масляной смеси.. Эмульгирование осуществляли на магнитной мешалке при 600 об/мин и температуре 35...40°С на протяжении 15 мин.

Микрокапсулирование осуществляли путем добавления в готовую эмульсию 20% водного раствора сульфата натрия при непрерывном помешивании со скоростью 200 об/мин в течении 10 минут. Затем полученный препарат выливали в воронку Бюхнера и фильтровали с помощью вакуумного водоструйного насоса через бумажный фильтр. В итоге, после сушки в шкафу в течении суток при комнатной температуре получили порошок в виде желатиновых микрокапсул со средним размером 10—15 мкм, содержащих внутри себя триглицерид.



Рис. 1. Схема микрокапсулирования.

Возникает закономерный вопрос: где в масляной эмульсии происходит фазовое расслоение (разделение) раствора, инициируемое сульфатом натрия, — в объеме раствора, как это имеет место при простой коацервации растворов (см. работу [2]), или на поверхности микрочастиц масла, которое и приводит к желаемому результату — их микрокапсулированию?

Для ответа на поставленный вопрос были поставлена серия опытов, позволяющих визуализировать процесс фазового расслоения.

Первый опыт состоял в моделировании устойчивости системы вода — желатиновый слой — масло, основанный на явлении растекания отдельных компонентов: масла и водных растворов желатина по поверхности дистиллированной воды. Для этого использовали технику визуализации процесса растекания с помощью трэйсеров — частиц мелкодисперсного алюминия. Выяснили, что масло и растворы растекаются по поверхности воды. Триглицеридное масло растекается, образуя тончайшую пленку, соизмеримую с длиной световой волны, а растворы желатины образуют мономолекулярные слои. Фактически, при растекании разбавленных водных растворов желатина по воде происходит фазовый распад раствора, при котором растворитель — вода уходит в объем, а полимер адсорбируется и удерживается на границе раздела воздух — вода в виде монослоя.

Нанося поочерёдно чистые компоненты системы, удалось смоделировать образование устойчивого желатинового слоя на границе масло — вода. Вначале наблюдали растекание раствора желатина в пятно до формирования мономолекулярного слоя. Затем в центр пятна на кончике иглы наносили небольшое количество масла и наблюдали его растекание по поверхности воды с вытеснением монослоя желатина на периферию масляного пятна. В результате такого моделирования, в котором последовательность формирования слоёв была реализована с учётом соотношения поверхностного натяжения компонентов: $\sigma_{воды} > \sigma_{p-p желатина} > \sigma_{масло}$, удалось реализовать вариант устойчивой системы *двумерной* желатиновой капсулы, содержащей плоскую каплю масла, окружённую водой.

Другой опыт состоял в непосредственном наблюдении процесса формирования желатинового слоя на поверхности капель масла после добавления в эмульсию инициатора коацервации. На рис. 2а приведена микрофотография капель эмульсии после 8 минут эмульгирования. Фотография получена при съёмке препарата в проходящем свете. На ней в виде темных пятен, с чётко очерченными краями видны микрокапли масла. Свет, попадая на каплю, преломляется на границе раздела и испытывает внутри капли многочисленные внутренние отражения. Поэтому в проходящем свете капли кажутся темными.

При добавлении инициатора, наблюдаемая в микроскоп картина, резко меняется — тёмные капли становятся белесыми, светорассеивающими (рис. 2b). При этом в объёме раствора существенного светорассеяния не наблюдается. Наблюдаемую картину можно объяснить фазовым распадом (расслоением) раствора, которое происходит, главным образом, на границе раздела масляной и водной фазы. Впоследствии, микрокапсулы собираются в характерные «ожерелья», слипаясь за счёт контактов желатиновых оболочек. Устранить это эффект удаётся добавлением раствора поликатионитов.



Рис. 2. Фото эмульсии после 8 минут перемешивания (а) и микрокапсул (b), спустя 8 мин после введения инициатора.

Таким образом, проведённые опыты показали, что коацервация водного раствора желатина в стабилизированной водно-масляной эмульсии идёт на межфазной границе и приводит к микрокапсулированию — заключению диспергированных частиц масла в тонкую оболочку желатина.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980. 216 с.
- K. Shekhar, M. Naga Madhu, V. Pradeep, D. Banji. A Review on Microencapsulation. Int. J. Pharm. Sci. Review and Research. 2010. Vol. 5. Iss. 2. P. 58–62.
- 3. http://www.xumuk.ru/bse/1300.html
- 4. Hideaki I., Yoshitsugu K. Direct Preparation of Gelatin Microcapsules on Paper Surface Using Simple Coacervation Technique// *Journal of applied polymer science* **2013.** DOI: 10.1002/app.38941. P. 2139–2144.
- 5. Городнюк Я.А., Пенкина Ю.А., Кузнецов В. В., Мацко А.О., Авраменко Г.В. Микрокапсулирование гормонов стероидного ряда в желатиновую оболочку// *Бутлеровские сообщения*, **2014**. Т. 38. № 4. С. 27–32.

Реологические свойства суспензий полиизобутилен монтмориллонит и их влияние на сопротивление статическим сдвиговым нагрузкам

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

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

brantseva@ips.ac.ru

В настоящее время активно применяются различные методы химической и физической модификации традиционных материалов, позволяющие улучшать их свойства. Одним из таких подходов является введение разнообразных наполнителей, среди которых особый интерес вызывают алюмосиликаты (глины). В результате такой модификации могут быть получены повышенные механические и тепловые характеристики материалов, улучшенная устойчивость к воспламенению материалов, а также барьерные свойства. В литературе существует большое количество работ, описывающих использование глин для модификации термопластов, реактопластов и каучуков. Кроме того, в последнее время начали появляться работы, в которых рассматривается влияние глинистых наполнителей на свойства отверждающихся акриловых чувствительных к давлению адгезивов (ЧДА). При этом, поскольку адгезионные свойства ЧДА определяются реологическими свойствами системы и её структурой, представляет важным рассматривать взаимосвязь реологии и адгезии ЧДА.

Можно предположить, что по аналогии со сшивающимися системами, добавление глин в несшитые ЧДА может привести к существенному изменению их адгезионных свойств. К сожалению, работ, рассматривающих изменение свойств системы в результате введения глинистых наполнителей, для несшитых ЧДА типа полиизобутилена (ПИБ) найдено не было. Поэтому целью данного проекта было комплексное исследование реологических свойств системы ПИБ-монтмориллонит (ММТ) и их влияние на сопротивление полученных композиций статическому сдвигу.

Нами была протестирована адгезионная композиция на основе ПИБ, состоящая из 10% ПИБ Oppanol B100 (BASF, M_w =1100000), 50 % ПИБ Oppanol B 12 (BASF, M_w = 51000) и полибутена Indopol H1900 (INEOS oligomers, M_w = 4500). В качестве наполнителей были использованы природный MMT Cloisite Na⁺ и органомодифицированный MMT Cloisite 15A производства Southern Clay Products (США). Содержание наполнителей составляло 5—40 % масс. Смешение производили в расплаве с помощью двухроторного смесителя Haake Polydrive через стадию приготовления суперконцентрата.

Реологические свойства исследовали при 20 °С на реометре Anton Paar Physica MCR301 с геометрией рабочего узла конус-плоскость (диаметр конуса 8 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 1°). Кривые течения образцов получали в режиме деформирования их с постоянной скоростью сдвига. Частотные зависимости компонент динамического модуля исследовали в области линейной вязкоупругости с относительной деформацией образца 0.1%.

Формование пленок для исследования адгезионных свойств проводили на ламинаторе HLCL-1000 (Cheminstruments, США) между двумя слоями силиконизированной антиадгезионной пленки на основе полиэтилентерефталата при температуре 50°С. Толщина наносимого слоя адгезива составляла 150±10 и 400±15 мкм.

Определение сопротивления статическому сдвигу проводили с помощью прибора S-RT-10 (Cheminstruments, США) в соответствии с ASTM D 3654, Ргосеdure А. Образец адгезива шириной 25,4 мм переламинировали на бытовой скотч, апплицировали к полированной стальной пластине и дважды прикатывали стандартным роликом массой 2 кг. Пластину с тестируемым образцом закрепляли вертикально и образец нагружали стандартным грузом массой 1 кг. Фиксировали время до разрушения адгезионного соединения.

Полученные кривые течения исследованных систем приведены на рис. 1. Добавка до 20% Cloisite Na⁺ не изменяет характера течения адгезива (рис. 1a), который присущ полидисперсным полимерам и характеризуется при невысоких скоростях и напряжениях сдвига линейной областью и неньютоновской областью со срывом материала при высоких напряжениях. Введение 40% Cloisite Na⁺ приводит к исчезновению области течения с постоянной вязкостью, вероятно вследствие того, что в этой области при течении происходит разрушение агрегатов из частиц наполнителя. Предела текучести адгезив не имеет, что подтверждает предположение об изолированности агрегатов в объёме образца друг от друга.



Рисунок 1. Кривые течения систем ПИБ — Cloisite Na⁺ (a) и ПИБ — Cloisite 15A (б). Содержание наполнителя, % масс.: $\bullet - 0$; $\blacksquare - 5$; $\star - 10$; $\blacktriangle - 20$; $\bullet - 30$; $\bullet - 40$.



Рисунок 2. Частотные зависимости компонент динамического модуля для систем ПИБ – Cloisite Na⁺ (a) и ПИБ – Cloisite 15A (б). Содержание наполнителя, % масс.: $\bullet - 0$; $\blacksquare - 5$; $\star - 10$; $\blacktriangle - 20$; $\bullet - 30$; $\bullet - 40$. Модуль накопления G' показан закрашенными символами, модуль потерь G" – незакрашенными.

Добавление модифицированного ММТ приводит к существенным различиям в поведении системы (рис. 1б). Возрастание вязкости начинается уже при изменении содержания Cloisite 15A с 10 % до 20%, при этом вязкости систем с Cloisite 15A заметно выше, чем аналогичные величины в системах с Cloisite Na⁺. Как известно, вязкость суспензии зависит от объёмного содержания наполнителя. Поскольку в данном случае в композициях с немодифицированным и модифицированным ММТ объёмное содержание твердых частиц соизмеримо, то различный характер изменения вязкости должен быть связан с адсорбцией молекул полимера на поверхности органомодифицированного ММТ, которая повышает эффективный размер и объемную долю этого наполнителя. Интересно также, что при содержании Cloisite 15A 40 % вязкость повышается по сравнению с ненаполненным адгезивом, более чем на два десятичных порядка (!) и составляет около 6×10^7 Па·с. Предела текучести смеси не имеют, что, вероятно, указывает на взаимодействие между частицами наполнителя через адсорбированный на их поверхностях слой полимера.

Оказалось также, что ненаполненный адгезив характеризуется весьма протяжённой областью высокоэластического состояния, составляющей по меньшей мере пять десятичных порядков по частоте (рис. 2). Это вероятно обусловлено очень широким молекулярно-массовым распределением смесевого образца, что также приводит к наклону высокоэластического плато.

Введение 40% природной глины (рис. 2а) повышает вязкоупругость образца без изменения общего характера кривых модуля упругости и модуля потерь. Иными словами релаксационный спектр образца при наполнении его Cloisite Na⁺ не претерпевает существенного изменения. По-видимому, структура, формируемая частицами глины, не распространяется на весь объем образца, так что из частиц наполнителя формируются отдельные, изолированные друг от друга агрегативные образования.

Иная картина наблюдается при использовании органомодифицированной глины (рис. 2б). При 20% и 30% Cloisite 15А в области низких частот компоненты динамического модуля выходят на плато, а при 40% глины модуль упругости начинает значительно превышать модуль потерь и слабо зависеть от частоты во всем рассмотренном диапазоне частот. Т.е. при наполнении происходит не только повышение вязкоупругости адгезива, но и изменение характера его релаксации. Причём в случае 40% содержания глины адгезив становится уже похожим на гель, т. е. его характерное время релаксации на порядки возрастает.

Как известно, адгезионные свойства ЧДА определяются соотношением их вязких и упругих характеристик, поскольку вязкие характеристики определяют способность материала к течению (важно при образовании адгезионного соединения), а упругие – его способность противостоять деформациям (важно при разрушении адгезионного соединения). Для повышения сопротивления адгезива сдвиговым нагрузкам необходимо повышение когезионной прочности системы. Таким образом, заметное превышение модуля упругости над модулем потерь для системы ПИБ — 40% Cloisite 15А может свидетельствовать о повышенном сопротивлению сдвигу в данной системе.



Рисунок 3. Время разрушения соединений при статической сдвиговой нагрузке в зависимости от содержания наполнителя при толщинах образцов 150 и 400 мкм.

наполненных немодифицированным силикатным Cloisite Na⁺, становится заметен лишь при очень больших степенях наполнения и намного меньше по величине.

Таким образом, в соответствии с данными реологических исследований, в системе ПИБ — Cloisite Na⁺ наблюдается структура, состоящая из отдельных агрегатов из частиц наполнителя, не связанных между собой. Модификация поверхности силикатного наполнителя способствует улучшению его совместимости с гидрофобной матрицей, при этом в системе ПИБ — Cloisite 15A сами частицы глины также изолированы друг от друга, однако отдельные макромолекулы адсорбируются одновременно на двух или более частицах, связывая их в единую эластичную сеть. Такая структура способствует резкому повышению (на 4 порядка) сопротивления сдвигу исследуемого адгезива.

Данные по времени разрушения под действием статической сдвиговой нагрузки адгезионных соединений, образованных системами ПИБглинистый наполнитель, приведены на рис. 3. Следует отметить, что время разрушения исследованных образцов растёт с повышением степени наполнения в соответствии с вязкостью рассматриваемых систем. И, в полном соответствии с изменением реологисвойств, особенно ческих резкий рост — на 4 (!) порядка, отмечен для системы с 40% Cloisite 15A. Рост времени разрушения для систем,

Влияние концентрации углеводорода на реологические характеристики растворов цилиндрических мицелл поверхностно-активных веществ в присутствии полимера

А.А. Иванова, А.В. Шибаев

Физический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

ivanova@polly.phys.msu.ru

Благодаря способности к самоорганизации молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) образуют мицеллы различной формы. Особый интерес представляют так называемые цилиндрические мицеллы, поскольку они обладают свойствами, аналогичными полимерам. Такие мицеллы способны переплетаться, образуя при этом сетку топологических зацеплений. Это придаёт растворам вязкоупругие свойства, вследствие чего они широко используются в промышленности в качестве загустителей. Молекулы ПАВ в мицеллах связаны между собой слабыми ковалентными взаимодействиями, это делает вязкоупругие растворы ПАВ очень восприимчивыми к различным внешним факторам. Например, при добавлении углеводородов цилиндрические мицеллы разрушаются, и раствор теряет вязкоупругие свойства. Это свойство ПАВ находит широкое применение в нефтедобывающей промышленности: вязкоупругие ПАВ используются в качестве основного компонента жидкостей для гидроразрыва пласта. Однако растворы ПАВ восприимчивы к высоким температурам, этот факт затрудняет их использование в нефтедобыче уже при 70-80 градусах. Напротив, полимеры, в которых мономерные звенья связаны между собой ковалентными взаимодействиями, не разрушаются при повышенных температурах. Но они имеют свои недостатки: при контакте с углеводородами физический гель из полимеров не разрушается. Поэтому возникает интерес к изучению сетки, образованной как цилиндрическими мицеллами ПАВ, так и цепями полимера. Предполагается, что такие сетки будут восприимчивы к углеводородам и более устойчивы к температурам, чем растворы чистого ПАВ.

В данной работе исследовали реологическое поведение растворов анионного ПАВ (олеата калия) в присутствии полимера (гидрофобно модифицированного полиакриламида с высокой степенью блочности), а также реологическое поведение таких растворов при добавлении углеводородов. Было показано, что добавление малых количеств полимера к растворам ПАВ (0.35 вес. %) приводит к увеличению вязкости растворов в 8 раз (до значений порядка 900 Па · с). Такое поведение объясняется образованием общей сетки из цилиндрических мицелл ПАВ и цепей полимера. Затем было исследовано влияние различных концентраций углеводорода на вязкоупругие растворы, содержащие ПАВ и полимер. Было показано, что гель, образованный цилиндрическими мицеллами ПАВ и полимером, при контакте с углеводородами разрушается, и гелеподобная система превращается в жидкость с низкой вязкостью. При добавлении малых количеств углеводорода сначала наблюдается увеличение вязкости и модуля упругости растворов, что не характерно для растворов чистого ПАВ, а затем резкое их уменьшение, свидетельствующее о разрушении совместной сетки. По всей видимости, этот эффект обусловлен разрушением цилиндрических мицелл вследствие солюбилизаци ими углеводорода. Однако для полного разрушения сетки, образованной мицеллярными и полимерными цепями, необходимо большее количество углеводорода, чем для мицеллярной сетки в отсутствие полимера.

Таким образом, при добавлении гидрофобно модифицированного полимера к растворам цилиндрических мицелл ПАВ сохраняется восприимчивость растворов к углеводородам, однако для разрушения полимерно-мицеллярной сетки требуется несколько большее количество углеводорода.

Благодарность. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-00114).

Влияние коионов неорганических солей на реологию системы цилиндрических мицелл катионного поверхностно-активного вещества

А.Л. Квятковский, В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова

Физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

kvyatkovsky@polly.phys.msu.ru

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) имеют амфифильное строение, то есть со-стоят из гидрофильной головки и гидрофобного хвоста. Благодаря этому молекулы ПАВ образуют агрегаты в водных растворах, что вызвано стремлением уменьшить контакт гидрофобных хвостов с водой. При достаточно длинном хвосте молекулы ПАВ способны образовывать цилиндрические мицеллы, длина которых может достигать нескольких десятков микрометров. При высокой концентрации такие мицеллы, подобно полимерным цепям, переплетаются друг с другом, образуя сетку топологических зацеплений. Таким образом, водные растворы ПАВ приобретают вязкоупругие свойства.

Преимущество растворов цилиндрических мицелл перед растворами полимеров в том, что молекулы ПАВ в мицеллах соединены нековалентно и, как результат, длиной и формой мицелл можно легко управлять, изменяя, например, такие параметры, как концентрация ПАВ и концентрация соли. В случае ионогенных ПАВ, гидрофильные головки которых имеют заряд, важным параметров является количество и тип соли в растворе. В литературе показано, что в случае ионогенных ПАВ контрионы соли вызывают переход от сферических мицелл к цилиндрическим и рост последних, что объясняют экранировкой отталкивания одноименно заряженных групп на поверхности мицелл, что способствует более плотной упаковке молекул в мицелле, которая реализуется в цилиндрической форме агрегации. Так же было показано, что при дальнейшем увеличении количества соли цилиндрические мицеллы разветвляются. Если влияние контрионов на свойства растворов цилиндрических мицелл ПАВ изучено в литературе достаточно хорошо, то влияние коионов, имеющихся в растворе, остается неисследованным. В то же время в литературе показано, что коионы оказывают влияние на конформацию цепей полиэлектролитов в растворе. Целью данной работы было исследование влияния трёх солей с разной валентностью положительного иона на реологические свойства растворов катионного ПАВ.

Для исследования было выбрано катионное ПАВ хлорид эруцилбис(гидроксиэтил)-метиламмония (ЭГАХ) (рис. 1) и 3 неорганические низкомолекулярные соли, отличающиеся положительно заряженным ионом: KCl, CaCl₂, LaCl₃.

Рис. 1. Структурная схема катионного ПАВ хлорид эруцил-бис(гидроксиэтил)метил-аммония $C_8 H_{17} -$

 $\begin{array}{c} CH_{2}CH_{2}OH \\ | \\ C_{8}H_{17}-CH=CH-C_{12}H_{24}-\overset{|}{N^{+}}-CH_{3} \\ | \\ CH_{2}CH_{2}OH \end{array} \quad Cl^{-}$

Водные растворы ЭГАХ с солями готовили пут м перемешивания магнитной мешалкой в течение суток, после чего оставляли релаксировать в течение суток при комнатной температуре. Эксперименты по влиянию коионов солей на вязкоупругие свойства системы цилиндрических мицелл проводили реологическим методом на реометре Anton Paar Physica MCR 301. Для измерений были использованы 2 измерительные системы: конус-плоскость для вязкоупругих образцов и коаксиальные цилиндры для ньютоновских жидкостей. Изменение реологических свойств растворов цилиндрических мицелл ПАВ хорошо описывает соответствующие изменения структуры мицелл

и образованной ими сетки, что было показано в литературе с использованием электронной микроскопии.

Показано, что по мере увеличения концентрации соли в растворе ЭГАХ, независимо от типа коиона, реологические характеристики системы ведут себя схожим образом. А именно, без соли растворы представляют собой ньютоновские жидкости с вязкостью воды, что указывает на образование сферических или коротких цилиндрических мицелл, находящихся в незацеплённом состоянии. При добавлении соли вязкость растёт более чем на 4 порядка и растворы приобретают вязкоупругие свойства. В области высоких частот модуль накоплений выходит на плато и на порядок превышает модуль потерь. Значение модуль накоплений на плато растворов при увеличении концентрации соли также растёт. Выше некоторой концентрации соли вязкость и время релаксации системы начинают падать, что, согласно литературным данным, связано с разветвлением цилиндрических мицелл. Обнаружено, что максимальное значение вязкости для раствора данного ПАВ зависят от валентности коиона и растёт с её увеличением. Более того, при невысоких концентрациях соли большей валентности сильнее стимулируют рост вязкости и модуля упругости растворов. Так, влияние коиона на цилиндрические мицеллы реализуется в более интенсивном росте длины мицелл при увеличении валентности коиона.

Таким образом, впервые показано, что увеличение валентности коиона позволяет получить вязкоупругие растворы цилиндрических мицелл ПАВ с большими значениями реологических характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-12207-ОФИ-М.

Реологические свойства мицеллярных растворов цвиттер-ионного ПАВ эруциламидопропилсульфобетаина (ЭАСБ)

А.Р. Идрисов, Д.А. Куряшов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

idrisovairat@gmail.com

Форма мицелл ПАВ зависит как от условий среды (состав растворителя, концентрация соли, pH среды), так и от характеристики самого ПАВ (концентрация, строение молекулы). Если в эксперименте необходимо получить мицеллы цилиндрической формы, то в раствор ПАВ, как правило, добавляют низкомолекулярную органическую или неорганическую соль. Добавление соли приводит к экранированию электростатического отталкивания между гидрофильными частями молекул ПАВ, в результате чего становится возможной их более плотная упаковка и образование цилиндрических мицелл. Некоторые ПАВ, например эруциламидопропилсульфобетаин (ЭАСБ), благодаря очень длинному гидрофобному хвосту и цвиттер-ионной природе гидрофильной части способны образовывать длинные цилиндрические мицеллы без добавления соли. Образование длинных цилиндрических мицелл и их переплетение друг с другом приводит к значительному увеличению вязкости водных растворов ЭАСБ. Из рис. 1 видно, что с ростом концентрации ПАВ в воде вязкость растворов увеличивается на несколько порядков [1]. Начиная с концентрации 0,5 мас.% водные растворы ЭАСБ обнаруживают поведение, характерное для псевдопластичных жидкостей: при низких значениях скорости сдвига вязкость очень велика и изменяется незначительно, но далее с ростом скорости сдвига она резко падает. Сильное уменьшение вязкости при увеличении сдвиговых деформаций говорит о присутствии в растворах частиц анизметричной формы, которые при возрастании скорости сдвига ориентируются в направлении течения.

Как видно из экспериментальных данных (рис. 1), вязкость водных растворов ЭАСБ при 25°С может достигать очень высоких значений: выше 1000 Па · с. При концентрациях ПАВ выше 0,5 мас.% растворы ЭАСБ представляют собой физический



Рисунок 1. Зависимость вязкости водных растворов ЭАСБ от скорости сдвига. $t = 25^{\circ}$ С



Рисунок 2. Зависимости упругой G' и вязкой G" составляющих комплексного модуля упругости от частоты приложенного напряжения ω для водных растворов, содержащих 3,0 мас.% ЭАСБ. $t = 25^{\circ}$ С

гель. Из рис. 2 видно, что при температуре 25°С модуль упругости водных растворов ЭАСБ больше модуля вязкости во всем частотном диапазоне, доступном для измерений. Такое поведение характерно для истинных гелевых систем [2]. При более высоких температурах реологическое поведение водных растворов ЭАСБ становиться вязкоупругим.

Образование водными растворами ЭАСБ истинного геля при низких температурах и переход их к вязкоупругому состоянию при нагревании является нетипичным для растворов цилиндрических мицелл ПАВ. В работе [3] сделано предположение, что отклонение реологических свойств мицеллярных растворов ЭАСБ от максвелловского поведения обусловлено наличием в молекуле ПАВ чрезвычайно длинного углеводородного радикала. Гидрофобный XBOCT, состоящий из 22

атомов углерода, из-за плохой растворимости в воде снижает скорость обмена молекулами между мицеллами ПАВ. В результате, время жизни τ_{x} цилиндрических мицелл ЭАСБ увеличивается, а соотношение $\tau_{x} \ll \tau_{pent}$, характерное для «живущих» мицеллярных цепей перестаёт выполняться. Таким образом, мицеллярные растворы ЭАСБ представляют собой истинные гели, образованные неразрывными цилиндрическими мицеллами ПАВ.

Анализ реологических данных говорит о многообразии структурных изменений, происходящих в водных растворах ЭАСБ, поэтому далее было изучено влияние концентрации ПАВ на структурные характеристики мицеллярных растворов. Методом пассивной оптической микрореологии при различных концентрациях ЭАСБ была определена гибкость цилиндрических мицелл, рассчитаны значения корреляционной и средней контурной длины мицелл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шрам. Г. Основы практической реологии и реометрии. КолосС, 2003. 312 с.
- Щипунов А. Самоорганизация в системе хитозан–наночастицы глины, регулируемая заряжением макромолекул полисахарида / Коллоидный журнал, 2012, 654–662 с.
- Rakesh K. Wormlike Micelles of a C22-Tailed Zwitterionic Betaine Surfactant: From Viscoelastic Solutions to Elastic Gels / K. Rakesh: Langmuir, 2007, 12849–12856 c.

Физико-химические свойства поливинилового спирта и поливинилформаля

<u>А.А. Кухтенкова¹</u>, Н.А. Абатурова², Н.Ю. Ломовская²

- 1: Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия
- 2: Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

a.kukhtenkova@mail.ru

Процесс получения поливинилового спирта (ПВС), его структура и многие свойства достаточно хорошо изучены. Однако интерес к целенаправленному синтезу полимеров (в состав исходных компонентов которых входит и ПВС) и выявление взаимосвязи структура, строение — физико-химические, физико-механические характеристики получаемых новых систем и материалов для каждого отдельного случая требует дополнительных исследований и теоретического анализа полученных данных. Это обусловлено тем, что поливиниловый спирт используется как один из основных компонентов при синтезе пористого поливинилформаля (ППВФ), который применяется в частности, для водопоглощения из углеводородных топлив.

Исследования пропускной и водопоглощающей способности ППВФ показали, что эти характеристики зависят от прочностных характеристик фильтроэлементов, физикомеханических характеристик материала, из которого изготовлен фильтроэлемент, и от физико-механических характеристик исходных компонентов. Поэтому изучение всех тонкостей изменения физико-механических характеристик как водных растворов ПВС, так и твердых обезвоженных систем на базе ПВС, и их зависимостей от концентраций и температуры синтеза, позволит выявить направления повышения эксплуатационных характеристик ППВФ.

ПВС представляется как слаборазветвленный полимер, синтез которого идёт по типу «голова — хвост», однако порядка 1—2% мономерных звеньев может быть присоединено к макромолекуле по типу «голова – хвост», что оказывает большое влияние на физико-механические характеристики как самого ПВС, так и материалов, полученных с его использованием. Кроме того, физико-механические характеристики ПВС и ППВФ зависят от количества ацетатных групп, располагаемых по цепи или статистически, или в виде блоков, а также от степени кристалличности ПВС.

Ранее были проведены исследования вязкостных характеристик водных растворов ПВС, где было показано, что данная коллоидная система ведёт себя, как неньютоновская жидкость. Однако в этих исследованиях не была проанализирована концентрационная зависимость и частотные границы областей неньютоновского течения. Кроме того, не выявлена и аналитически не описана температурно-частотная зависимость неньютоновского вязко-упругого поведения данной жидкой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Для исследования концентрационных зависимостей на реологические кривые течения и на интенсивность диссипативных потерь были проверены следующие исследования:

1) вискозиметрические на ротационном реометре Physica MSR 501 (Anton Paar) с рабочими узлами конус – плоскость и плоскость – плоскость в диапазоне постоянных скоростей сдвига от 10^{-3} до 10^3 с⁻¹ и периодической условий частоте от 10^{-2} до 10^2 с⁻¹;

2) динамические методы внутреннего строения для твердых образцов ПВС в режиме свободных затухающих крутильных колебаний с частотой $\nu \approx 3 \div 7 \Gamma_{II}$ в диапазоне температур от 120 °C до +150 °C.

Исследования вязкостных характеристик вводных ПВС (4%мол.) для $M_w = 2.1 \cdot 10^4$ и $M_w = 8.1 \cdot 10^4$ показало, что интервал скоростей деформирования $\dot{\gamma}$ может быть разбит на три диапазона в зависимости от поведения вязкости, т.е. от $\eta = f(\dot{\gamma})$. Первый диапазон частот аномального поведения частотной зависимости вязкости $\eta = f(\dot{\gamma})$ определён интервалом от 10^{-2} c^{-1} до $3 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$. В данном диапазоне частот наблюдается повышение величины вязкости раствора от $\eta_0 \approx 0,16 \text{ Па} \cdot \text{с}$ до $\eta_{\text{max}} \approx 0,21 \text{ Па} \cdot \text{с}$ $M_w = 2.1 \cdot 10^4$. Для раствора $M_w = 8.1 \cdot 10^4$ также имеет место дилантантное повышение величины вязкости от $\eta_0 \approx 0,093 \text{ Па} \cdot \text{с}$ до $\eta_{\text{max}} \approx 0,135 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Второй диапазон частот неньютоновского поведения раствора, где $\eta \neq \text{const}$, определён интервалом от $3 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ до $8 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, где величина вязкости η снижается от $\eta_{\text{max}} \approx 0,21 \, \Pi a \cdot c$ до $\eta_{\mu} \approx 0,015 \, \Pi a \cdot c$ ($M_w = 2.1 \cdot 10^4$), где η_{μ} — значение вязкости начала ньютоновского течения раствора. Для раствора $M_w = 8.1 \cdot 10^4$ имеется такое не качественное поведение, но диапазон частот неньютоновского снижения вязкости $\eta = f(\dot{\gamma})$ значительно шире, чем для раствора с $M_w = 2.1 \cdot 10^4$. Этот диапазон равен от $3 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ до $5 \div 10 \text{ c}^{-1}$.

Третий частотный диапазон от $\approx 1 \div 5 c^{-1}$ до $10^3 c^{-1}$, в котором рассмотренные растворы характеризуются ньютоновским характером течения, т.е. $\eta = \text{const}$.

Переход реологической кривой $\eta = f(\dot{\gamma})$ через максимум $\eta = \eta_{max}$, разделяющий область дилантантную область неньютоновского повышения вязкости при повышении $\dot{\gamma}$ от области неньютоновского понижения вязкости при повышении $\dot{\gamma}$ происходит при скорости $\dot{\gamma} \approx 3 \cdot 10^{-2} c^{-1}$ (точка $\eta = \eta_{max}$ на зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$). Эта пограничная частота $\dot{\gamma}_e = \dot{\gamma} = 3 \cdot 10^{-2} c^{-1}$ наблюдается как для 4% водного раствора ПВС с молекулярной массы $M_w = 2.1 \cdot 10^4$, так и для $M_w = 8.1 \cdot 10^4$. При этом максимальная величина вязкости при пограничной частоте $\dot{\gamma}_e$ зависит от M_w , так для растворе с $M_w = 2.1 \cdot 10^4$ вязкость $\eta_{max} \approx 0,21 \, \Pi a \cdot c$ при температуре $T = 20^\circ C$, а для $M_w = 8.1 \cdot 10^4$ соответственно $\eta_{max} \approx 0,135 \, \Pi a \cdot c$. При этом наблюдается экспериментальная зависимость максимального значения вязкости η_{max} при граничной скорости $\dot{\gamma}$ в зависимости от температуры Т как для раствора с $M_w = 2.1 \cdot 10^4$, так и для $M_w = 8.1 \cdot 10^4$. Качественно зависимости $\eta_{max} = f(T)$ при $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e$ коррелируют друг с другом. При этом установлена и количественная зависимость η_{max} от M_w , то есть $\eta_{max} = f(M_w)$ — чем меньше M_w , тем больше величина η_{max} при $\dot{\gamma}_e$.

Следует отметить, что при температуре T = 50 °C области дилантасии вне зависимости от M_w претерпевают существенные изменения. Так для ПВС(4%) $M_w = 2.1 \cdot 10^4$ начальная вязкость $\eta = \eta_0$ при $\eta_0 = 10^{-2}c^{-1}$ значительно возросла до величины $\eta_0 = 0,17 \, \Pi a \cdot c$, а область дилантантного поведения вязкости (I- диапазон частот) сменился областью ньютоновского поведения вплоть до значения $\dot{\gamma} = \cdot 10^{-1}c^{-1}$. Дальнейшее повышение $\dot{\gamma}$ даёт реологическую кривую неньютоновского течения с неизменяющейся границей с частотным диапазонам III ($\dot{\gamma} \approx 10c^{-1}$). Для раствора с $M_w = 8.1 \cdot 10^4$ реологическая кривая $\eta = f(\dot{\gamma})$ изменяется более существенно. В области скоростей $10^{-2} < \dot{\gamma} < 5 \cdot 10^{-2}c^{-1}$ имеет место локальный участок неньютоновского поведения раствора, который характеризуется низкой интенсивностью $\eta_{\max I} = 0,2 \, \Pi a \cdot c$. Затем наблюдается более мощный пик неньютоновского поведения раствора на кривой. Интенсивность этого пика при $\dot{\gamma}_{sII} = 0, 2c^{-1}$ составляет $\eta_{\max II} \approx 1 \, \Pi a \cdot c$. При этом на зависимости напряжения сдвига τ также наблюдается локальный пик поведения $\tau = f(\dot{\gamma})$.

Данный пик $\eta_{max II}$ полностью совпадает с пиком диссипативных потерь λ_{max} на спектре внутреннего трения. Это α -процесс, имеющий релаксационную природу и связанный с размораживанием сегментальной подвижности макромолекулы ПВС. Этот процесс характеризуется физико-механические характеристики агрегатной или несущей структурной подсистемы.

Такое поведение водного 4% раствора ПВС и обезвоженного этого же образца с проявлением аномальностей при $T \approx 50 \,^{\circ}$ С и частоте $v \approx 3 \div 7 \,\Gamma_{\rm H}$ позволяет рассчитать ряд физико-химических характеристик системы с $M_w = 8.1 \cdot 10^4$ и дать предположительные молекулярные механизмы, обусловливающих появление этих аномалий.

Конвективный массоперенос в расплаве при выращивании кристаллов методом Чохральского

<u>E.B. Гаража</u>, Е.Н. Тумаев Кубанский государственный университет tumayev@phys.kubsu.ru

При выращивании монокристаллов твёрдых растворов методом Чохральского большое значение имеет однородность состава расплава. В большинстве случаев коэффициент вхождения примеси в твёрдую фазу отличается от единицы, что приводит к что приводит к эффектам сегрегации, и, как следствие — к неоднородности состава расплава. Однородность состава частично восстанавливается за счёт процессов диффузии. Большая степень однородности достигается за счёт конвекции, которая возникает при потере устойчивости неравномерно нагретой жидкости, поэтому исследование процессов конвективного массопереноса в расплаве является актуальным.

В работе [1] указано, что потеря устойчивости возникает при выполнении условия

$$Ra = \frac{g\beta Ah^4}{v\chi} > 1708,$$
(1)

где Ra — число Рэлея [2], g = 9.81 м/с2, β — коэффициент объёмного расширения расплава, $A = |\Delta T/\Delta z|$ — осевой градиент температуры в расплаве, h — высота расплава в тигле, v и $\chi = \lambda/\rho c_p$ — кинематическая вязкость и температуропроводность расплава, λ — теплопроводность, ρ , c_p — плотность и удельная теплоёмкость соответственно. При выполнении условия (1) в расплаве возникают вертикально восходящие потоки, оканчивающиеся на поверхности ячейками Бенара [2].

Для оценки скорости вертикального транспорта расплава рассмотрим простую модель, в которой скорость вертикального транспорта определяется равновесием силы Архимеда и стоксовой силы вязкого трения. Считаем, что восходящий поток расплава можно разбить на отдельные ячейки сферической формы, радиусы которых r_B равны размеру соответствующей ячейки Бенара. Температурный профиль вдоль оси Oz, которую считаем направленной вертикально вниз, считаем линейным, тогда температура у дна тигля T_2 связана с температурой у поверхности расплава T_1 равенством $T_2 = T_1 + Ah$.

Из условия баланса сил, приложенных к выделенной ячейке расплава

$$\frac{4}{3}\pi r_B^3(\rho_2 - \rho_1)g = 6\pi\eta r_B v,$$

где $\eta = \rho v$ — динамическая вязкость расплава, а также соотношения, связывающего плотности расплава ρ_1 и ρ_2

$$\rho_2 = \rho_1 (1 - \beta Ah)$$

получаем

$$v = \frac{2r_B^2 g\beta Ah}{9v} = \frac{2\chi r_B^2}{9h^3} \text{Ra} .$$

Оценим скорость вертикального массопереноса для расплава ниобата лития при выращивании монокристаллов методом двойного тигля. В [3] приведены следующие данные для теплофизических параметров расплава и ростового узла: $\lambda = 3.1$ Вт/м · K, $\rho = 3.0 \cdot 10^3$ кг/м3, $c_p = 102$ Дж/кг · K, $\chi = 1.01 \cdot 10^{-5}$ м²/с, осевой градиент температуры *А* считаем изменяющимся в пределах 0.02—0.1 К/м (в численных расчётах, приведён-

Таблица 1. Критические значения скорости, при которых происходит смена режима конвекции

<i>h</i> , м	Ra	k	<i>v'</i> , м/с	<i>v"</i> , м/с
0.05	1708	3.117	0	0.078
0.089	17610	5.36	0.081	0.027
0.129	75710	7.58	1.171	0.586
0.168	219885	9.80	1.700	1.017
0.208	509658	12.02	2.358	6.291

ных в [3], величина A взята равной 3 К/см), высота расплава h = 0.05 м, кинематическая вязкость $v = 1.0 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Коэффициент объёмного расширения принимаем равным $\beta = 3.66 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. При указанных параметрах число Рэлея изменяется в пределах от 443 до 2217, критическое значение Ra_c = 1708 достигается при A = 0.077 К/м. Отвечающее этому значению волновое число для периодической структуры ячеек Бенара на поверхности расплава равно

k = 3.117. Последнее значение позволяет оценить радиус ячейки как $r_B \approx \pi h / k$, что даёт численную оценку $r_B \approx 0.05$ м, в этом случае вся поверхность расплава представляет одну ячейку: восходящий конвективный поток расплава поднимается по оси тигля, а нисходящий опускается по его стенкам. Скорость вертикального транспорта расплава для критического режима равна v = 0.078 м/с. При Ra < Ra_c скорость v = 0, т. к. расплав устойчив по отношению к конвекции.

Критические числа Рэлея и отвечающие им значения волнового числа k, а также соответствующие им скорости при A = 0.05 К/м, приведены в таблице 1.

Для оценки скорости конвекции использована формула

$$v \approx \frac{2\pi^2}{9} \frac{\chi}{k^2 h} \operatorname{Ra} = \frac{2.193\chi}{k^2 h} \operatorname{Ra}, \qquad (3)$$

которая получается, если оценить радиус ячейки Бенара приведённым выше выражением. Скорости v' отвечает режиму непосредственно перед его сменой, когда число Рэлея достигает критического значения, v" — скорость конвекции непосредственно после смены режима.

Вышеприведённый анализ относится к объёмному состоянию расплава, и неприменим в пограничном слое вблизи фронта кристаллизации. Вследствие выделения теплоты кристаллизации, градиент температуры в пограничном слое может достигать больших значений, что повлечёт за собой потерю конвективной устойчивости даже при малых *A*.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. П.В. Смирнов, П.И. Антонов. «Отсутствие свободной конвекции расплава в методе Чохральского в земных условиях», Тезисы XII Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 23-27 октября 2006, с. 18–19.
- 2. Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкий. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М., «Наука», 1972, 393 стр.
- T. Kitashima, L. Liu, K. Kitamura, K. Kakimoto. "Effects of shape of an inner crucible on convection of lithium niobate melt in double-crucible Czochralski process using the accelerated crucible rotation technique", J. of Crystal Growth, Vol. 267, p.574–582, 2004.

Вязкость расплавов системы Cu-Bi-Sn-In-Pb эквиатомных составов

В.Ю. Ильин, О.А. Чикова, В.С. Цепелев, В.В. Вьюхин

Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

gammaraylaser@yandex.ru

Цель работы — анализ температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов системы Cu–Bi–Sn–In–Pb эквиатомных составов, которые рассматриваются как высокоэнтропийные. Вместо высоких скоростей охлаждения (более 105 K/c), необходимых для получения стабильной структуры, предлагается использовать нагрев выше температуры гомогенизации T_{20M} , при которой расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора. В работах [6–7] показали, что в этом случае при кристаллизации даже с невысо-
кими скоростями (порядка 1 К/с) формируется микроструктура слитка подобная модифицированной, в частности, наблюдается значительное пересыщение твёрдых растворов.

Компоненты исследованных сплавов простые металлы с кристаллической решёткой отличной от ОЦК с существенным различием атомных радиусов и энтропии в жидком состоянии (таблица 1). Согласно представлениям классической термодинамики энтропия расплава $S = -(\partial F/\partial T)_{u},$ где $F = \int p\Omega d \ln \Omega$ — энер-

гия Гельмгольца, Ω — объём, приходящийся на один атом [9].

Кинематическую вязкость у измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме изотермических выдержек, не менее 30 минут, со ступенчатыми изменениями температуры по 50 °С. Методика измерений и обработки экспериментальных данных подробно описана в работах [10–11]. Шихтовыми материалами для об-



Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов (ат.%) системы Cu–Bi–Sn–In–Pb эквиатомных составов. точки соответствуют режиму нагрева, а белые – режиму охлаждения./

разцов служили медь марки Мк00, олово марки OBЧ-000, индий марки Ин-00, висмут гранулированный марки «Ч» и свинец марки ХЧ. Систематическая погрешность измерения v составляла 3%, а случайная, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности p = 0.95 не превышала 1.5%.

Для всех изученных расплавов обнаружено расхождение зависимостей v(T) для режимов нагрева и охлаждения. По началу высокотемпературного совпадающего участка v (T) определяется T_{com} (таблица 2), которая возрастает с увеличением числа компонентов. Для качественного анализа v (T) построены зависимости ln (v/T) (рис. 2). Визуальный анализ v (T) обнаружил, что при нагреве расплава Cu–33Bi–33Sn, до температуры $T^* = 685$ °C, происходит явное изменение характеристик вязкого течения – энергии активации вязкого течения E и энтропийного множителя A в уравнении Appeниуса:

$$v = A \exp(E/kT) \tag{1}$$

Также было зафиксировано переохлаждение расплава (таблица 2), наибольшее из которых в 100°С, для расплава Си–50Ві после нагрева до 1300 °С. Интересно отметить, что значения вязкости в режиме охлаждения оказались ниже соответствующих значений, зафиксированных при нагреве (таблица 2). Наиболее низкие значения v в режиме охлажде-



Рис. 2. Зависимость $\ln v (1/T)$ для жидких расплавов (ат.%) системы Cu–Bi–Sn–In–Pb эквиатомных составов. Черные точки соответствуют режиму нагрева, а белые — режиму охлаждения

ми. В ней эффективная вязкость:

Согласно теории Эйринга [9] v (*T*) описывается уравнением $v = hN_4/\mu \cdot \exp(\Delta G^{\neq}/RT) =$

 $= hN_{A}/\mu \cdot \exp(-\Delta S^{\neq}/R)\exp(\Delta H^{\neq}/RT) (2)$

где *h* — постоянная Планка, *N*_A — число Авогадро, ΔG^{\neq} — свободная энергия активации вязкого течения, µ — молярная масса, ΔH^{\neq} — энтальпия активации вязкого течения, ΔS^{\neq} — энтропия активации вязкого течения, R — универсальная газовая постоянная и Т — температура. Из сравнения уравнения Аррениуса и уравнения Эйринга следует, что энтропийный множитель $A = hN_A/\mu \exp(-\Delta S^{\neq}/R)$ определяется величиной энтропии вязкого течения ΔS^{\neq} . Результат вычисления энтропии вязкого течения изученных расплавов представлен в таблице 3. Из анализа эксперимента можно предположить, что смена режима вязкого течения начинается при нагреве расплава до Т* и заканчивается при достижении Т_{гом}.

Микронеоднородный расплав представляет собой совокупность дисперсных частиц. При его гомогенизации структурными единицами становятся отдельные атомы [15]. В рамках теории абсолютных скоростей реакций [13] динамическая вязкость жидкости

$$\eta = N_a / V_{\mu} (2\pi m kT)^{1/2} e^{\varepsilon_0 / kT} \upsilon_f^{1/3}, \quad (3)$$

здесь v_f — флуктационный свободный объем. В работе [14] получена зависимость v(T) аналогичная формуле (3) для дисперсных систем. Согласно теории Френкеля — Эйринга для дисперсных систем, структурированных за счёт ограниченного объёма [15], частицы расплава двигаются в потенциальном поле, создаваемом соседними частица-

$$\eta = \left[\left(2\pi m k T \right)^{1/2} / \upsilon \right] 2 d \boldsymbol{e}^{\varepsilon_0 / k T} \,. \tag{4}$$

Принимая $m = \rho \pi d^3/6$, можно оценить кинематическую вязкость как

$$v = Bd^{-1/2}T^{1/2}e^{\varepsilon_0/kT}, \qquad (5)$$

где d — размер дисперсной частицы, $B = (\pi/4)(k/3\rho)^{1/2}$. Таким образом, опираясь на данные исследования v (*T*), по предэкспоненциальному множителю можно оценить характерный размер структурной единицы вязкого течения *d*. Предполагая, что внутри температурных режимов d не изменяется, можно оценить изменение d при переходе между ними. На основе v (*T*) выполнен расчёт для *d* по уравнению (5) путём аппрокси-

мации опытных данных (табл. 3), где d_{μ} — для режима нагрева, d_o — охлаждения. Плотность расплава считали по аддитивной зависимости. Оказалось, что размер структурных единиц вязкого течения в режиме нагрева на порядок больше, чем в режиме охлаждения, т.е. d_o порядка размера атома, что свидетельствует о гомогенизации расплава, разрушении микрогетерогенности.

Таблица 1. Структурные и термодинамические характеристики жидких металлов вблизи температуры плавления *T*_{пл} [9].

Элемент	<i>Т</i> _{пл} , К	Структура в твёрдом состоянии	Радиус первой координационной сферы, нм	Координа- ционное число	Энтропия расплава <i>S/k</i> опыт)
Cu	1357	ГЦК	0,257	11,3	10,08
Bi	544	Ромбоэдрическая	0,338	8,8	3,70
Sn	505	ОЦТ	0,323	10,9	4,13
In	429	ГЦТ	0,323	11,6	4,33
Pb	613	ГЦК	0,333	10,9	11,07

Таблица 2. Характеристики структурного состояния высокоэнтропийных расплавов системы Cu-Bi-Sn-In-Pb.

Расплав	<i>Т_{гом}</i> , °С	Т*,⁰С	Δ <i>T</i> , °C	$\Delta v / v_{o}$	_{хл} , м ² /сек
Cu–50Bi	925		100	1/1,5	$T = 785 \ ^{\circ}\text{C}$
Cu-33Bi-33Sn	695	685	20	1,5/3	$T = 605 ^{\circ}\text{C}$
Cu-25Bi-25Sn-25In	885		20	0,5/1,4	$T = 635 ^{\circ}\text{C}$
Cu-20Bi-20Sn-20In-20Pb	1085		5	0,8/1,3	$T = 635 ^{\circ}\text{C}$

Таблица 3. Энтропия вязкого течения и характерный размер структурных единиц вязкого течения расплавов системы Cu–Bi–Sn–In–Pb.

Расплав	- ∆S[≠], Дж/К	<i>d</i> _{<i>н</i>} , нм	<i>d</i> ₀ , нм	- ∆ S [≠] , Дж/К
T achinab	нагрев		охлаждение	
Cu–50Bi	17,64	1,4	0,3	24,74
Cu–25Bi–25Sn	16,63	1,4	0,2	27,20
Cu-25Bi-25Sn-25In	15,89	1,5	0,2	24,13
Cu-20Bi-20Sn-20In-20Pb	11,92	4,1	0,2	25,16

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chung-Chin Tung. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system / Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tsung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang, Hung-Cheng Chen // Materials Letters 61(2007), p.1–5.
- 2. Jien-Wei-Yeh, US Patent No. US 2002/0159914A1 (31 October 2002).
- 3. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys / F. Otto, Y. Yang a, H. Bei, E.P. George //Acta Materialia 61 (2013), p. 2628–2638.
- 4. Entropies in Alloy Design for High-Entropy and Bulk Glassy Alloys / Akira Takeuchi , Kenji Amiya, Takeshi Wada, Kunio Yubuta, Wei Zhang, Akihiro Makino // Entropy 2013, 15, p. 3810–3821
- 5. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // Композиты и наноматериалы. 2011. № 2. с. 5–20.
- 6. Жидкая сталь / Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. и др. М.: Металлургия, 1984. 208с.
- 7. Баум Б.А. Металлические жидкости. М.: Наука. 1979. 135 с.
- 8. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН. 2005. 370 с.
- 9. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988. 304 с.
- 10. Г.В. Тягунов Установка для измерения кинематической вязкости металлических расплавов / Г.В. Тягунов, В.С. Цепелев, М.Н. Кушнир, Г.Н. Яковлев // Заводская лаборатория. 1980. № 10 С. 919–920.
- 11. А.М. Поводатор Пат. № 2386948 РФ. Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев; опуб. 20.04.2010, бюл. № 11.
- 12. Гузачев М.А. Экспериментальные исследования вязкости перспективных жидкометаллических теплоносителей Bi–Pb, Pb–Sn и Ga–In для ядерной энергетики. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Екатеринбург. 2012, 24 с.
- 13. С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. Под ред. Акад. А.А. Баландина и Н.Д. Соколова. М.: Гос. Из-во ин. лит-ры. 1948. 583 с.
- 14. Чикова О.А. Флуктуационный свободный объем как характеристика структрного состояния металлической жидкости // Расплавы. 2008. №9.с.65–76.
- 15. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Ленинград: Изд-во ЛГУ. 1981.172 с.

Реологические свойства концентрированных эмульсий, стабилизированных смесями желатины с хитозаном

Д.С. Колотова, Ю.А. Кучина, С.Р. Деркач

Мурманский государственный технический университет, Мурманск, Россия

danny_kolotova@mail.ru

Эмульсии различного типа широко используются в технологиях, в том числе при производстве новых продуктов и материалов. Создание экологически чистых продуктов питания, позволяющих обеспечить высокое качество производимой пищи, в настоящее время является перспективной задачей. Концентрированные эмульсии, стабилизированные биополимерами, применяются в пищевой промышленности, при этом особые требования предъявляются к реологическим свойствам эмульсионных систем на разных стадиях технологических процессов. Желатина — продукт переработки фибриллярного белка коллагена — является одним из наиболее широко используемых биополимеров в пищевой промышленности. Желатина способна образовывать в водной фазе полиэлектролитные комплексы с ПАВ и ионными полисахаридами. Подобные комплексы обладают хорошими стабилизирующими свойствами в эмульсионных системах. В качестве катионного полисахарида в работе использован хитозан. Хитозан получен из хитина путем деацитилирования.

В работе исследованы реологические свойства концентрированных эмульсий типа масло-в-воде, стабилизированных смесями желатины с хитозаном. Изучено влияние температуры и концентрации хитозана на реологические свойства эмульсий.

Эмульсии получали методом диспергирования водной и масляной фазы. В качестве масляной фазы использовали растительное масло. В качестве водной фазы использовали смеси желатины с хитозаном. Концентрация желатины в смесях составила 0,7 %масс. Концентрацию хитозана изменяли в пределах от 0,01 до 0,05 %масс. Концентрация дисперсной фазы в эмульсиях составляла $\varphi = 60\%$. Для определения реологических параметров эмульсий использовали метод ротационной вискозиметрии. Измерения производили на модульном реометре Physica MCR 302 (Anton Paar, Австрия) и ротационном вискозиметре *Брукфильда* серии *DV-II+Pro*.



Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига (а, в) и вязкости (б, г) от скорости сдвига для концентрированных эмульсий, стабилизированных желатиной ($C_{\infty} = 0,7\%$) и смесями желатины с хитозаном при t = 24 °C (а, б) и t = 14 °C (в, г).



Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости концентрированных эмульсий от концентрации хитозана в водной фазе при различных скоростях сдвига и t, °C : 14 (1, 4); 24 (2, 3).

На рис. 1 приведены кривые течения для эмульсий масло-в-воде при различном содержании хитозана в водной фазе. При понижении температуры с 24 °C до 14 °C, наблюдается значительное увеличение вязкости эмульсий, что свидетельствует о существенном вкладе гелеобразных адсорбционных слоёв желатины, вязкость которых увеличивается при охлаждении системы.

На рис. 2 приведены зависимости эффективной вязкости эмульсий от концентрации хитозана в водной фазе при различных скоростях сдвига.

Таким образом, показано, что эмульсии типа масло-в-воде, стабилизированные смесями желатины с хитозаном, проявляют ярко выраженные свойства неньютоновских жидкостей. С увеличением температуры вязкость эмульсий уменьшается.

Увеличение концентрации хитозана в водной фазе, выступающего в смеси с желатиной в роли стабилизатора, приводит к снижению вязкости эмульсий. Данный эффект выражен наиболее ярко при более высокой температуре.

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

Реологические свойства смесевых композиций на основе эпоксидных смол

А.Ф. Магсумова, А.А. Шергин

Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева (КНИ-ТУ-КАИ), Казань, Россия

ajzamags@mail.ru

В технологии формования изделий из полимерных композиционных материалов пропиткой сухой преформы полимерным связующим под давлением (RTM-технология) пристальное внимание уделяется технологическим свойствам, а именно реологическим, применяемых связующих [1]. Современные связующие представляют собой сложный полимерный состав, технологическое свойства которых определяются в большей степени, полимерной основой [2,3]. В качестве полимерной основы в современных связующих широко используются эпоксидные, кремнийорганические, фенольные, цианэфирные олигомеры и мономеры. В связи с чем, исследования реологических свойств полимерной основы связующего весьма актуальны.

В настоящей работе в качестве полимерной основы были выбраны смесевые композиции на основе эпоксидных смол-аналогов ЭД-20, DER-331 и смолы DER-332 в сочетании с такими активными разбавителями как: азотсодержащий эпоксидный олигомер (ЭА), монофункциональный глицидиловый эфир (LGE), диглицидиловый эфир этиленгликоля (ДЭГ-1), диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (ДГЭБД). Цель данной работы заключалась в исследовании реологических свойств модифицированных эпоксидных смесей.

Вязкость эпоксидных смесей при различных температурах определяли на ротационном динамическом реометре «Reostress 6000» фирмы «Haake» в динамическом режиме при постоянной скорости сдвига. Установлено, что максимальную эффективность в снижении вязкости эпоксидных систем проявляют активные разбавители LGE и ДГЭБД. Из изучаемых основ для подготовки смесевых композиций наиболее подходящими оказались смолы ЭД-20 и DER-331 (рис. 1).



Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости эпоксидных композиций T = 24 °C.

Видно, что при содержании активных разбавителей до 6 мас. % вязкость смесевых композиций снижается в 2-3 раза. Из представленных на графике данных следует, что для снижения вязкости в смесевых композициях предпочтительно использование активного разбавителя LGE.

Таким образом, исследование реологических свойств модифицированных эпоксидных смесей показало, что введение активных разбавителей позволяет значительно улучшить технологические свойства разрабатываемых связующих. Из изученных в данной работе разбавителей наибольшей эффективностью в улучшении технологических свойств связующих обладают монофункциональный глицидиловый эфир (LGE) и диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (ДГЭБД). Большую привлекательность как основа для модификации имеет зарубежная смола DER-331 по сравнению с её отечественным аналогом смолой ЭД-20. Полученные результаты дают основания для использования данных модифицированных смесевых композиций при получении армированных композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Нелюб В.А*. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков / В.А.Нелюб, Д.В.Гращенков, Д.И.Коган // Химическая технология. 2012. Т.13, № 12. С. 735–739.
- 2. Зарубина А.Ю. Реологические свойства теплостойких связующих на основе полифункционального эпоксидного олигомера / А.Ю.Зарубина, В.С.Кожевников, А.Н.Трофимов, Т.М.Павлова, И.Д.Симонов-Емельянов // Тонкие химические технологии. 2013. Т. 8, № 4. С. 99–102.
- 3. *Меркулова Ю.И.* Низковязкое эпоксидное связующее для переработки методом вакуумной инфузии / Ю.И.Меркулова, Р.Р.Мухаметов // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 1. С. 39–41.

Реологические свойства гидрогелей на основе стехиометричных (био)полиэлектролитных комплексов желатина—хитозан

<u>Н.И. Соколан</u>, Н.Г. Воронько, С.Р. Деркач

Естественно-технологический институт, Мурманский государственный технический университет, Мурманск, Россия

super_sheldon@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Катионный полисахарид хитозан широко используется в качестве «матрицы» для формирования (био)полиэлектролитных комплексов (ПЭК) из-за привлекательности таких его свойств, как: биосовместимость, способность к биологическому разложению, низкая токсичность и относительно низкая стоимость производства, благодаря богатым природным источникам [1].

В кислой среде макромолекулы хитозана обладают высокой плотностью положительного заряда из-за ионизации свободных аминогрупп (рис.1). По этому в кислых растворах хитозана в присутствии отрицательно заряженных полиэлектролитов возникает самосборка (био)ПЭК [2].



2-дезокси-2-ацетамидо-β-D-глюкан 2-дезокси-2-амино-β-D-глюкан

Рис. 1. Структурная формула хитозана

В зависимости от условий (главным образом — соотношение компонентов и pH среды) хитозан с различными полиэлектролитами может образовывать как стехиометричные, так и нестехиометричные комплексы, которые являются предшественниками различных самоорганизующихся (*self-assembling*) структур (гелей, плёнок, нанослоёв, нано- и микрокапсул для доставки лекарств и т. д.) [1].

Вместе с тем вопросы формирования (био)ПЭК хитозана с полиамфолитами и свойства самоорганизующихся структур на основе этих комплексов изучены не так подробно. Природный полиамфолит желатина является продуктом деструкции белка коллагена. Отрицательный заряд желатины создаётся остатками глутаминовой *Glu* и аспарагиновой *Asp* кислот [3].

Целью настоящей работы является исследование реологических свойств гидрогелей на основе (био)ПЭК «желатина—хитозан» в области формирования стехиометричных комплексов в водной фазе, pH которой меньше изоэлектрической точки желатины.

Данная работа является продолжением проведенных ранее исследований реологических свойств гидрогелей на основе комплексов желатины с анионным полисахаридом к-каррагинаном [4,5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали щелочную желатину типа В из бычьей кожи с твёрдостью по Блуму 225 производства *Sigma-Aldrich* (США). В образце желатины массовая доля: белка 75 %, влаги 10.2 %, золы (в сухом остатке) 1.6 %, изоэлектрическая точка pI 4.7

(определяли вискозиметрическим и турбидиметрическим методами), средневязкостная масса $\bar{M}_{\eta} = 96$ kDa.

Также использовали хитозан из панцирей креветки производства *Sigma-Aldrich* (Исландия). В образце хитозана степень деацетилирования 86 %, $\bar{M}_{n} = 260$ kDa.

В качестве водной фазы исследованных систем (гидрозолей и гидрогелей желатины с хитозаном) использовали 0.1 М раствор уксусной кислоты. Массовое соотношение биополимеров Z составляло от 0.0 до 2.0 г хит./г жел., pH гидрозолей при увеличении Z незначительно возрастал от 3.2 до 3.9 (< pI желатины).

Турбидиметрические измерения гидрозолей проводили при температуре 23 °C на спектрометре T70 UV/visible (*PG Instruments*, Великобритания).

Реологические характеристики гидрогелей измеряли при температуре 14 °C в режиме сдвиговых деформаций на модульном компактном реометре Physica MCR302 (*Anton Paar*, Австрия) с использованием измерительной ячейки «конус–плоскость» (диаметр ячейки 50 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 1°).

На рис. 2 представлена кривая турбидиметрического титрования золя желатины (1.0 %) золем хитозана (2.0 %). Видно, что при увеличении массового соотношения биополимеров Z в системе, оптическая плотность A растёт, достигая максимального значения 1.31 при $Z \approx 0.80$ г хит./г жел. До этого массового соотношения биополимеров при низком содержании хитозана и избытке желатины формируются стехиометричные (био)ПЭК желатина–хитозан постоянного состава. Увеличение оптической плотности связано с увеличением концентрации комплексов в смеси. Дальнейшее увеличение Z (увеличение содержания хитозана) приводит к уменьшению оптической плотности смесей. При этом формируются нестехиометричные комплексы желатины с хитозаном переменного состава.

На рис. З представлена зависимость эффективного радиуса частиц R_{ef} , определённого методом дисперсии светорассеяния [6] в диапазоне длин волн от 450 до 550 нм, в золях желатины (0.5 %) с хитозаном от массового соотношения биополимеров Z. При увеличении Z радиус возрастает от 45 нм (Z = 0) до 1330 нм (Z = 0.60 - 0.64, концентрация хитозана 0.30 – 0.32 %). Для сравнения, в золе хитозана (0.5 %) без желатины R_{ef} составляет всего 120 нм, что указывает на неаддитивный характер укрупнения частиц в смесях желатины с хитозаном. При дальнейшем увеличении Z радиус частиц уменьшается.

Область увеличения R_{ef} (рис.3) примерно совпадает с областью формирования стехиометричных (био)ПЭК желатина–хитозан постоянного состава (рис.2). Повидимому, возрастание радиуса частиц связано с агрегацией комплексов. Уменьшение R_{ef} частиц в области формирования нестехиометричных (био)ПЭК можно объяснить затруднением агрегации в результате возрастающего электростатического отталкивания комплексов при увеличении их одноимённого (положительного) заряда.





Рис. 2. Зависимость оптической плотности *A* смесей желатины с хитозаном от массового соотношения биополимеров *Z* при титровании золя желатины (1.0 %) золем хитозана (2.0%); $\lambda = 400$ нм; t = 23 °C [7].

Рис. 3. Зависимость эффективного радиуса R_{ef} частиц в золях желатины (0.5 %) с хитозаном от массового соотношения биополимеров *Z*; t = 23 °C.

Вязкоупругие характеристики гидрогелей на основе стехиометричных (био)ПЭК желатина–хитозан ($Z \le 0.80$ г хит./г жел.) были измерены методом динамического механического анализа в линейной области вязкоупругости, получены амплитудные и частотные зависимости компонент комплексного модуля упругости [8].

На рис.4 представлены амплитудные зависимости компонент комплексного модуля (модуля упругости G' и модуля потерь G'') гелей желатины (1.0 %) с хитозаном разных концентраций. Как видно, исследуемые гели сохраняют линейность механических свойств вплоть до амплитуды деформации γ порядка 10 – 30 %. Для получения частотных зависимостей компонент комплексного модуля было выбрано значение амплитуды $\gamma = 1$ %, лежащее в области линейной вязкоупругости. На рис. 5 представлены частотные зависимости значений модуля упругости G' и модуля потерь G'' гелей желатины с хитозаном. Постоянство значения G' в широком частотном диапазоне (до частоты ω порядка 10 с⁻¹), а также низкие значения механических потерь, свидетельствуют о твердообразном поведении исследуемых гелей при малых деформациях (в области линейной вязкоупругости).



Рис.4. Амплитудная зависимость модуля упругости G' (кр. маркеры) и модуля потерь G'' (син. маркеры) гелей желатины (1.0 %) с хитозаном разных концентраций (указ. на рисунке) при угловой частоте $\omega = 1 \text{ c}^{-1}$; t = 14 °C.



Рис. 5. Частотная зависимость модуля упругости G' (кр. маркеры) и модуля потерь G'' (син. маркеры) гелей желатины (1.0 %) с хитозаном разных концентраций (указаны на рисунке) при амплитуде $\gamma = 1$ %; t = 14 °C.

Из рисунка также видно, что для всех концентраций хитозана значения модуля упругости на порядок выше значений модуля потерь G' > G''. При этом модуль G'' возрастает при увеличении угловой частоты. Такое поведение наблюдалось для всех исследованных гелей. Увеличение концентрации хитозана (соотношения биополимеров Z) вызывает рост как G', так и G'' во всём рассмотренном частотном диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В области массовых соотношений биополимеров $Z \le 0.80$ г хит./г жел. в водной фазе при pH 3.2—3.9 (< pI желатины) формируются стехиометричные (био)полиэлектролитные комплексы желатина–хитозан. Гидрогели, сформированные на основе этих комплексов, могут быть рассмотрены в качестве новых структурообразователей, демонстрирующих вязкоупругое поведение в линейной области. Увеличение соотношения Z (при $C_{\rm w} = 1\%$ = const) приводит к росту упругих характеристик.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-08-98811.

ЛИТЕРАТУРА

- J. H. Hamman. Chitosan Based Polyelectrolyte Complexes as Potential Carrier Materials in Drug Delivery Systems // Marine Drugs. 2010. V. 8. P. 1305—1322.
- В. А.Изумрудов. Явления самосборки и молекулярного «узнавания» в растворах (био)полиэлектролитных комплексов // Успехи химии. 2008. Т. 74. Вып. 4. С. 401—415.
- I. J. Haug, K. I. Draget. Gelatin // Handbook of hydrocolloids / G. O. Phillips, P. A. Williams, eds.. 2nd ed. Boca Raton, Boston, New York, Washington DC: CRC Press, 2009. P. 142–163.
- 4. С. Р. Деркач, Н. Г. Воронько, А. А. Маклакова, Ю. В. Кондратюк Реологические свойства гелей желатины с к-каррагинаном / // Коллоидный журнал. – 2014. – Т. 76, № 2. – С. 164 – 170.
- 5. S. R. Derkach [et al]. The rheology of gelatin hydrogels modified by κ-carrageenan // LWT Food Science and Technology. 2015. № 63. P. 612—619.
- 6. V. J. Klenin. Thermodynamics of Systems Containing Flexible-chain Polymers. Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo : Elsevier, 1999. 850 p.
- Н. Г. Воронько, С. Р. Деркач, Н. И. Соколан. Взаимодействие желатины с хитозаном: влияние концентрации полисахарида / // Вестник МГТУ: Труды Мурманского государственного технического университета. 2015. Т. 18. № 1. С. 80—89.
- 8. А. Я. Малкин, А. И. Исаев. Реология: концепции, методы, приложения. СПб. : ЦОП «Профессия», 2010. 560 с.

Влияние магнитного поля на структуру и реологические свойства растворов эфиров целлюлозы

Т.С. Солиман, А.Г. Галяс, С.А. Вшивков

Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

tarek.attia@fsc.bu.edu.eg

Молекулы целлюлозы и её производных имеют жёсткую спиральную конформацию и способны упорядочиваться, образуя в концентрированных растворах жидкие кристаллы холестерического типа. Способность жидких кристаллов изменять структуру под действием магнитного и электрического поля может дать дополнительные возможности управления реологическими свойствами объектов, модифицированных производными целлюлозы.

В последние годы на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского федерального университета проводятся исследования реологических свойств растворов жесткоцепных полимеров, а именно: эфиров целлюлозы [1, 2]. Дополнительная ориентация таких макромолекул, вызванная магнитным полем, приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фаз и дополнительной самоорганизации макромолекул. При этом сведения о влиянии магнитного поля на вязкость растворов полимеров малочисленны.

В этой связи цель настоящей работы — изучить структуру и реологические свойства системы ЭЦ — ДМФА и ГПЦ — этиленгликоль в магнитном поле и в его отсутствие.

Исследовали гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) марки PR производства фирмы Aqualon-Hercules с молекулярной массой $M = 10^5$ и со степенью замещения 3.6, этилцеллюлозу (ACROS, США) с молекулярной массой $M_{\eta} = 2.6 \times 10^4$ и степенью замещения $\alpha = 2.6$. В качестве растворителя использовали диметилформамид (ДМФА) и этиленгликоль, о чистоте которых судили по показателю преломления. Структуру и фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационной фотоэлектрической установки и поляризационного микроскопа OLYMPUS BX-51. Фазовые переходы исследовали методом точек помутнения. Радиусы надмолекулярных частиц в умеренно концентрированных и концентрированных растворах определяли методом спектра мутности в магнитном поле и в его отсутствие. Вязкость растворов определяли с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали два магнита, создающих постоянное магнитное поле с напряженностью 3.7 и 3.6 кЭ с направлением силовых линий перпендикулярно и параллельно оси вращения ротора соответственно. Рабочий узел с раствором при 298 К помещали в магнитном поле, выдерживали 40 минут и определяли вязкость в магнитном поле при увеличении скорости сдвига.

Построены фазовые диаграммы систем ЭЦ — ДМФА и ГПЦ — этиленгликоль. Обнаружено, что в системе ЭЦ – ДМФА анизотропная фаза образуется при массовой доле полимера $\omega_2 > 0.25$, а в системе ГПЦ – этиленгликоль при $\omega_2 > 0.24$.

Определены концентрационные зависимости размеров рассевающих свет частиц в магнитном поле и в его отсутствие. С ростом концентрации полимера наблюдается увеличение размеров надмолекулярных частиц. Магнитное поле вызывает дополнительное увеличение размеров рассеивающих свет частиц, что свидетельствует о дополнительной сборке макромолекул эфиров целлюлозы в растворах.

Были определены зависимости вязкости растворов ГПЦ от скорости сдвига в магнитном поле и в его отсутствие. Обнаружено, что системы ЭЦ — ДМФА и ГПЦ — этиленгликоль являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в уменьшении вязкости при увеличении напряжения сдвига. При наложении магнитного поля вязкость растворов увеличивается в 2—2.5 раза, что обусловлено ориентацией макромолекулы параллельно силовым линиям поля вследствие анизотропии молекулярной диамагнитной восприимчивости и их ассоциацией [1, 2].

Полученные результаты были использованы для построения концентрационной зависимости величины η/η_0 (рис. 1), где η и η_0 — значения вязкости растворов в магнитном поле и без магнитного поля соответственно. При этом были выбраны значения вязкости при малой скорости сдвига, $\gamma = 2.5 \text{ c}^{-1}$, так как только при небольших скоростях сдвига наблюдаются зависимости, типичные для растворов жесткоцепных полимеров. В изученном диапазоне составов значения η/η_0 больше единицы и концентрационные зависимости этой величины описываются кривыми с максимумом. В разбавленных растворах число макромолекул не велико, поэтому влияние поля не значительно. С ростом концентрации полимера в растворе увеличивается число макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле и воздействие поля на свойства системы растет. Однако при больших значениях концентрации увеличивается плотность флуктуационной сетки зацеплений, препятствующей протеканию ориентационных процессов.



Рис. 1. Концентрационные зависимости η/η_0 систем: (а) ГПЦ — этиленгликоль, и (б) ЭЦ — ДМФА. $H_{\parallel} = 3.6$ (1) и $H_{\perp} = 3.7$ кЭ (2). $\gamma = 2.5$ с⁻¹, T = 298 К.

При анализе обнаруженных закономерностей необходимо учитывать следующие факторы.

1. Магнитное поле приводит к дополнительной самоорганизации макромолекул, что должно проявляться в повышении вязкости.

2. Процессы, протекающие при течении растворов в магнитном поле, можно представить с помощью следующих схем, представленных на рис. 2.



Рис.2. Схема течения раствора в магнитном поле с силовыми линиями, направленными перпендикулярно оси вращения ротора (вид сверху) (а) и параллельно оси вращения ротора (вид сбоку) (б).

В случае направления силовых линий перпендикулярно оси вращения ротора ориентация макромолекул в квадрантах I и III совпадает с направлением течения, и вязкость может уменьшаться. В квадрантах II и IV ориентация макромолекул перпендикулярна направлению течения, и вязкость должна увеличиваться. По-видимому, в этом случае вязкость может как уменьшаться, так и увеличиваться. При направлении силовых линий параллельно оси вращения ротора (рис. 2 б) макромолекулы ориентируются длинными осями вдоль оси вращения ротора, т.е. перпендикулярно направлению течения, в результате чего может происходить увеличение вязкости.

- [1] Вшивков С.А., Галяс А.Г.// Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. С. 1892.
- [2] Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. Phase diagrams and rheological properties of cellulose ether solutions in magnetic field // European polymer Journal. 2014. V. 59. P. 326.

* * *

Абатурова Н.А.	105	Идрисов А.Р.	103*	Покидько Б.В. 17, 58*
Аверкин Д.В	41	Ижик А.П.	88	Полякова М.Ю. 12
Аветисян Н.М.	24	Ильин В.Ю.	108*	Проценко П.В. 90*
Авраменко Г.В.	95	Ильин С.О. 9, 12*	, 68, 98	Пышнограй Г.В. 15*
Адамян А.Н.	41	Карпухина Е.А.	12	Пышнограй И.Г. 24*
Акимов Е.В.	91*	Карпушкин Е.А.	39, 40*	Ребров А.В. 21
Алиева М.Р.	88*	Квятковский А.Л	. 102*	Ролдугин В.И. 65*
Андрианова Я.В.	46*	Кербер М.Л.	19	Саков В.Д. 91
Антонов С.В.	98	Кишилов С.М.	68	Саунин Е.Н. 91
Аринина М.П.	9*	Кожевников И.С.	93*	Семаков А.В. 29*,34,37,95
Ахуба Л.О.	64*	Колотова Д.С.	112*	Сергеев В.Г. 32, 39
Бадмаев Б.Б.	27	Коробко Е.В.	82	Сермяжко Е.С. 82*
Бажин П.М.	50, 52	Королев В.В.	91*	Симонов Я.И. 50*
Барташевич М.А.	. 76	Костюк А.В.	98	Сиротин И.С. 19
Баскаков А.А.	68*	Кошелев К.Б.	43	Скворцов И.Ю. 21, 37*
Беркович А.К.	21, 32*	Кузнецов А.Е.	43	Скворцова З.Н. 48*
Бранцева Т.В.	98*	Кузнецова Л.К.	21	Смирнова Н.М. 98
Вагнер С.А.	19*	Куренков В.В.	78*	Соболев А.А. 67
Воронько Н.Г.	115	Куряшов Д.А.	88, 103	Соколан Н.И. 115*
Вшивков С.А.	118	Кухтенкова А.А.	105*	Солиман Т.С. 118*
Вьюхин В.В.	108	Кучин И.В.	73*	Столин А.М. 50, 52
Газизуллин И.Ф.	49*, 50	Кучина Ю.А.	112	Столин П.А. 52
Газина Я.Н.	17	Лапшина М.М.	39*	Толстых М.Ю. 43*
Галяс А.Г.	118	Левин Э.И.	85	Траскин В.Ю. 53*
Гаража Е.В.	107*	Ломовская Н.Ю.	105	Третьяков И.В. 24
Гвоздик Н.А.	32	Ломовской В.А.	91	Тумаев Е.Н. 107
Говоров В.А.	85*	Магсумова А.Ф.	113*	Турганов З.Т. 52*
Голова Л.К.	21	Макаров И.С.	21*	Урьев Н.Б. 67. 73. 88
Горбунова И.Ю.	19	Макарова В.В.	12	Филиппова О.Е. 102
Городнюк Я.А.	95*	Макарова Л.Н.	27*	Флягина И.С. 70*
Лембелова Т.С.	27	Малкин А.Я.	6*	Хайдапова Д.Д. 55
Леркач С.Р.	112.115	Мерзликина Л.А.	15	Харламова И.М. 76*
Емельянов С.В.	67*	Мешерякова Л.М	. 64	Хижняк С.Л. 41. 46
Ерасов В.С.	17*.58	Михеев М.В.	50*	Храмченков М.Г. 60
Ершова Л.И.	64	Молчанов В.С.	102	Храмченков Э.М. 60*
Жевненко С.Н.	91	Новикова З.А.	82	Иепелев В.С. 108
Жиронкина Н.В.	19	Овчинников М.М	41.46	Черпакова Н.А. 15
Зарганаев А З	19	Онучин ЛВ	19	Честнова В В 55*
Затонских П.В.	34*	Павлова Г.А.	19*	Чикова О.А. 108
Зинович С А	24	Патлажан С А	19	Шергин А А 113
Зубов Л.Н	49	Пахомов П М	46.41	Шибаев А В 101
Зуев К В	88*	Пенкина Ю А	95	Шумилин А О 88
Иванова А А	101*	Перевозова Т В	41*	00
Игнатенко В Я	98	Плетнев М Ю	17.58	
	20		.,	