Институт нефтехимического синтеза
имени А. В. Топчиева РАН

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Реологическое общество имени Г.В. Виноградова

V конференция молодых
учёных

РЕОЛОГИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ
МЕХАНИКА
ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМ

19—20 июня 2017 года
Москва

УДК 52 134:541.186/6

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

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

Доклады публикуются в авторской редакции.

СВЕДЕНИЯ О КОНФЕРЕНЦИИ

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

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

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ И РЕГЛАМЕНТ

Конференция проводится по адресу: Москва, Ленинский проспект, дом 29, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Открытие конференции — в 9:30 19 июня 2017 года.

Все выступления устные.

На лекции выделяется 30 минут, на доклады — не более 15 минут, включая ответы на вопросы.

ISBN 978-5-9905815-6-2

9 785990 581562

Компьютерная вёрстка:
Ф.А. Куликов-Костюшко

ОГЛАВЛЕНИЕ

19 ИЮНЯ 2017 ГОДА

09:30-10:00 ЛЕКЦИЯ. В.Г. Куличихин. Реология: базовые принципы и некоторые прикладные аспекты (ИНХС РАН, Москва) 14

10:00-10:30 ЛЕКЦИЯ. А.Я. Малкин. О реологии нефти (ИНХС РАН, Москва) (доклад не включён в сборник)

10:30-10:45 М.В. Миронова, А.Я. Малкин, Э.И. Френкин. Особенности реологического поведения водно-нефтяных эмульсий при течении в длинных капиллярах (ИНХС РАН, Москва) 135

10:45-11:00 И.М. Харламова, Е.В. Коробко, Л.В. Махнач. Синтез на основе сложнооксидных никелатов стронция для применения в составе электрореологических жидкотекучих суспензий (ИТМО НАНБ, Минск) 210

11:00-11:30 *КОФЕ-БРЕЙК*

11:30-11:45 А.Г. Быков, Б.А. Носков. Поверхностная реология монослоев легочных фосфолипидов при больших деформациях (СПбГУ, Санкт-Петербург) 51

11:45-12:00 Л.А. Варфоломеева, И.Ю. Скворцов, П.В. Суриков, В.Г. Куличихин. Исследование реологического поведения растворов полиакрилонитрила с добавками тетраэтоксисилана (ИНХС РАН, Москва) 64

12:00-12:15 М.И. Виноградов, И.С. Макаров, Л.К. Голова, Я.В. Голубев. Растворы целлюлозы и терполимера ПАН в N-метилморфолин-N-оксиде: получение, морфология и реологические свойства (ИНХС РАН, Москва) 69

12:15-12:30 Я.В. Голубев, М.И. Виноградов, А.К. Беркович. Взаимное влияние компонентов на начальных стадиях пиролиза смесевых волокон ПАН-целлюлоза (ИНХС РАН, Москва) 77

12:30-12:45 Е.А. Чумасова, С.В. Котомин, И.Д. Симонов-Емельянов. Реологические свойства расплавов на основе сополимера САН и нанонаполнителей (ИНХС РАН, Москва) 219

12:45-13:00 А.Б. Баранов, И.Д. Симонов-Емельянов. Влияние реологических добавок различной природы на текучесть расплавов полисульфона (МТУ (МИТХТ), Москва) 47

13:00-14:00 *ОБЕД*

14:00-14:30 ЛЕКЦИЯ. Н.М. Задымова. Реология жидкофазных дисперсных систем (МГУ, Москва) 12

14:30-15:00 ЛЕКЦИЯ. Ю.Г. Богданова. Метод смачивания в прогнозировании перспектив использования полимеров и материалов на их основе (МГУ, Москва) 8

15:00-15:15 А.Ю. Воропаев, В.П. Юдин, В.Н. Вережников. Получение противотурбулентной присадки на основе гексена-1 (ВГУ, Воронеж) 73

15:15-15:30 Н.А. Елина, М.Ю. Плетнев, Б.В. Покидько. Реология и устойчивость прямых эмульсий, полученных методом обращения фаз (МТУ (МИТХТ), Москва) 86

15:30-15:45 В.А. Панферова, В.С. Ерасов, М.Ю. Плетнев. Устойчивость пен в присутствии полиакриловых модификаторов реологических свойств (МТУ (МИТХТ), Москва) 90

15:45-16:00 *КОФЕ-БРЕЙК*

16:00-16:15 И.М. Ибатуллин, А.Н. Камалов, С.И. Гафиятуллина. Реологические свойства углеродсодержащих эпоксидных композиций (КНИТУ-КАИ, Казань) 94

16:15-16:30 В.А. Тихомиров, В.В. Куренков, В.А. Герасин. Разработка методик изучения адсорбции ПАВ, полиэлектролитов на слоистых силикатах по содержанию обменных катионов в маточном растворе (ИНХС РАН, Москва) 194

16:30-16:45 Е.Ф. Буканова, Е.В. Еськова, В.В. Корыпаева, С.Т. Яхяева. Реологические свойства эмульсий, содержащих органические стабилизаторы (МТУ (МИТХТ), Москва) 118

16:45-17:00 А.А. Маклакова, Н.Г. Воронько. Реология гелей желатины в присутствии к-каррагинана (МГТУ, Мурманск) 133

17:00-17:15 О.В. Назарова, В.В. Смагина, И.А. Белова, А.П. Дремук. Реологические характеристики полимерной композиции, устойчивой к радиационному облучению (РХТУ, Москва) 142

17:15-17:30 И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова, Н.А. Макаревич. Гидродинамические характеристики лигносульфонатов и хитозана (ФИЦКИА, Архангельск) 146

17:30-17:45 Е.С. Петрунина, В.А. Хафизов, А.Ф. Магсумова. Исследование реологических свойств высоковязких эпоксидных составов (КНИТУ-КАИ, Москва) 155

17:45-18:00 А.Д. Калугина, И.Ю. Скворцов, В.С. Хотимский, А.А. Шабеко. Реологические свойства прядильных растворов поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ИНХС РАН, Москва) 101

18:00-18:15 Т.В. Перевозова, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов. Исследование реологических свойств супрамолекулярного гидрогеля на основе аминокислоты L-цистеин и нитрита серебра (ТвГУ, Тверь) 150

20 ИЮНЯ 2017 ГОДА

09:30-10:00 ЛЕКЦИЯ. Н.Б. Урьев. Физико-химическая динамика дисперсных систем (ИФХЭ РАН, Москва) 22

10:00-10:30 ЛЕКЦИЯ. В.И. Ролдугин. Как действуют и где приложены капиллярные силы (ИФХЭ РАН, Москва) 14

10:30-10:45 Я.В. Андрианова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов. Реологические исследования цистеин-серебряных гидрогелей (ТвГУ, Тверь) .. 27

10:45-11:00 Д.М-К. Артыкова, Б.Б. Тюсюпова, С.М. Тажибаева, К.Б. Мусабеков. Реологические свойства керамических изделий на основе бентонита и каолина (КазНУ, Алматы) 33

11:00-11:30 *КОФЕ-БРЕЙК*

11:30-11:45 С.А. Вагнер, И.В. Кравченко, С.А. Патлажан. Гидродинамика композитной капли с высоковязкой оболочкой при течении простого сдвига в узком канале (ИПХФ РАН, Черноголовка) ... 59

11:45-12:00 А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева. Исследование квазитермодинамических параметров активации вязкого течения многокомпонентных нефтяных дисперсных систем (Горный ун-т, Санкт-Петербург) (доклад не включён в сборник)

12:00-12:15 А.А. Пыхтин, И.Д. Симонов-Емельянов. Реологические свойства эпоксинанокомпозитов с нанонаполнителями разной химической природы (МТУ (МИТХТ), Москва) 158

12:15-12:30 Н.Ю. Быкова, В.Я. Черных. Комплексная оценка реологических свойств зерна ржи, ржаной хлебопекарной муки и ржаного теста (НИИХП, Москва) 55

12:30-12:45 Л.Е. Трофимова. Топологические модели течения структурированных дисперсных систем (ОГАСА, Одесса) 200

12:45-13:00 Н.А. Черпакова, О.А. Кондратьева. Изучение реологических свойств полимерных материалов в режиме больших и малых периодических деформаций (АлтГТУ, Барнаул) 214

13:00-14:00 *ОБЕД*

14:00-14:30 ЛЕКЦИЯ. В.Ю. Траскин. Физико-химическая механика межзеренного смачивания (МГУ, Москва) 18

14:30-15:00 ЛЕКЦИЯ. З.Н. Скворцова. Реология карбонатных отложений (МГУ, Москва) 14

15:00-15:15 В.С. Грачев, З.Н. Скворцова. Механические свойства бактериальной целлюлозы в присутствии водных растворов электролитов (МГУ, Москва) 81

15:15-15:30 А.А. Рязанцева, Н.Н. Лознецова, А.И. Малкин, В.И. Савенко, Ю.П. Топоров, А.А. Ширяев. Влияние режима синтеза и состава технологической среды на характеристики композиционных порошков Al-2B (ИФХЭ РАН, Москва) 162

15:30-15:45 Д.П. Савицкий. Реологические свойства дисперсных систем, стабилизированных наночастицами различной химической природы (РУДН, Москва) 167

15:45-16:00 *КОФЕ-БРЕЙК*

16:00-16:15 В.В. Клюева, Д.Д. Хайдапова. Изучение структурных характеристик почв методом амплитудной развертки на реометре MCR-302 (Почвенный институт, Москва) 105

16:15-16:30 Я.И. Симонов, С.А. Соколов, М.В. Потешнова. Получение и свойства геля карбоната кальция в присутствии оксиэтилиден-дифосфоновой кислоты (МГУ, Москва) 174

16:30-16:45 Д.А. Фархутдинова, В.Ю. Траскин. Образование межзеренных прослоек металла в щелочногалоидных кристаллах (МГУ, Москва) 207

16:45-17:00 И.В. Литвинец, Н.А. Небогина, И.В. Прозорова, А.Д. Мусина. Влияние условий формирования водонефтяных эмульсий на их вязкостно-температурные характеристики (ИХН СО РАН, Томск) 129

17:00-17:15 С.О. Слоболинский, Д.И. Менделеев, М.А. Гусева, М.Е. Миняев, В.А. Герасин. Одностадийный метод получения алюмо-силикатных нанокомпозитов на основе полиолефинов (ИНХС РАН, Москва) 177

17:15-17:30 Б.Б. Тюсюпова, Д.М. Артыкова, С.М. Тажибаева, К.Б. Мусабеков, О.А. Есимова. Структурообразование в пектинсодержащих пищевых системах (КазНУ, Алматы) 204

17:30-17:45 М.К. Шмарова, В.А. Костенко, М.В. Шустов, М.Л. Кербер, И.Ю. Горбунова. Изучение процесса отверждения эпоксиаминного связующего, модифицированного полиариленэфиркетоном (РХТУ, Москва) 228

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

М.В. Алфёрова, Д.С. Колотова, С.Р. Деркач. Реологические свойства эмульсий вода-в-нефти Северного моря (МГТУ, Мурманск) 24

А.В. Антусёва, Г.Г. Печерский, Ю.Р. Кускильдина. Реологические исследования растворов неорганического полимера (полиоксихлорида алюминия) (БелНИПИнефть, Гомель) 31

С.М. Асадов. Динамика межфазной границы раздела процесса кристаллизации в гетерофазной системе (ИКНХ НАНА, Баку) 35

Г.Р. Ахметвалиева, Р.В. Хабибуллина, Д.Р. Салихзянова, Ф.И. Бурганова, Д.В. Ермолаев, Э.Р. Зверева. Изменение реологических свойств тяжелого котельного топлива при добавлении обезвоженного карбонатного шлама (КГЭУ, Казань) 39

Г.Р. Ахметвалиева, Э.Р. Зверева, А.О. Макарова, Д.В. Ермолаев, Ю.К. Монгуш, О.С. Зуева. Улучшение реологических свойств водоугольных суспензий при добавлении углеродных нанотрубок (КГЭУ, Казань) 43

А.Б. Исаева, С.Б. Айдарова, А.А. Шарипова, Г.М. Мадыбекова. Изучение влияния ПАВ на смачивание металлических поверхностей (КазНИТУ, Алматы) 98

И.С. Кожевников, А.В. Богословский, Л.К. Алтунина, Л.А. Стасьева. Изучение кинетики золь-гель перехода в полимерсодержащих гелеобразующих системах (ИХН СО РАН, Томск) 109

Т.А. Козинец, Ю.Н. Шемет, О.Л. Жигалова, О.В. Лукша, О.Н. Опанасенко. Особенности реологического поведения битумных эмульсий в присутствии низкомолекулярного спирта в дисперсионной среде (ИОНХ НАНБ, Минск) 113

Р.А. Кузнецов, Р.В. Январёв, М.С. Чернов, В.В. Крупская, В.Н. Соколов. Влияние строения современных гидротермальных глинистых грунтов на характер их деформирования (МГУ, Москва) 122

Ф.А. Куликов-Костюшко, М.В. Потешнова, Н.М. Задымова. Влияние гидроксипропилцеллюлозы на реологические свойства прямых эмульсий декана, стабилизированных неионогенным ПАВ Твин-80 (МГУ, Москва) 125

М.С. Михайлова, Г.А Симакова. Реологические свойства белкового гидролизата в жидких фазах и на межфазных поверхностях (МТУ (МИТХТ), Москва) . 138

А.Ф. Тымчук, О.В. Саламаха. Исследование вискозиметрических свойств водно-кислых растворов производных целлюлозы (ОНУ, Одесса) 170

Н.И. Соколан, Н.Г. Воронько, Ю.А. Кучина, С.Р. Деркач, Л.К. Куранова. Реология полимерных систем на основе смесей альгинат натрия — желатина (МГТУ, Мурманск) 182

М. Тао, Н.М. Задымова. Влияние температуры на морфологию и реологические свойства эмульсий в системе декан/полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир/вода (МГУ, Москва) 186

Е.П. Тетюкова, О.А. Чикова, Г.А. Ткачук, В.В. Вьюхин. Вязкость расплавов Cu–Ni (УрФУ, Екатеринбург) 190

Ю.Б. Трегубова. Математическое моделирование процесса получения полимерной пленки растворным способом в условиях двуосного растяжения (АлтГТУ, Барнаул) 197

А.Р. Шайхутдинова, А.О. Макарова, Д.В. Ермолаев, О.С. Зуева, Ф.И. Бурганова, Д.Р. Салихзянова, Э.Р. Зверева. Изменение вязкостных свойств водоугольных суспензий при добавлении карбонатного шлама водоочистки (КГЭУ, Казань) 220

А.Р. Шайхутдинова, Э.Р. Зверева, А.О. Макарова, Д.В. Ермолаев, Ю.К. Монгуш, О.С. Зуева. Улучшение реологических свойств тяжелого котельного топлива при добавлении углеродных нанотрубок (КГЭУ, Казань) 224

Н.В. Яковец, О.Н. Опанасенко, Н.П. Крутько, Ю.Н. Шемет. Регулирование реологических свойств тяжелых нефтяных дисперсных систем в присутствии поверхностно-активных добавок (ИОНХ НАНБ, Минск) 230

А.Н. Муранов, А.Б. Семенов, Д.Б. Голодец. Исследование температурной зависимости реологических характеристик MIM-фидстока на основе порошка стали марки 4140 (МГТУ им. Баумана, Москва) 234

Метод смачивания в прогнозировании перспектив использования полимеров и материалов на их основе

Ю.Г. Богданова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, Россия

yulibogd@yandex.ru

Разработка принципов создания полимерных материалов широкого спектра применения является ключевым научным направлением современного материаловедения. Существующие в настоящее время синтетические подходы к полимерному дизайну позволяют создавать макромолекулы сложной архитектуры. Тем не менее, развитие методов макромолекулярного дизайна опережает понимание физико-химических закономерностей влияния структуры полимерной цепи на характеристики полимеров и материалов на их основе. Поэтому в комплексе с созданием новых полимеров всегда требуется систематическое исследование свойств материалов на их основе: прочности конструкционных материалов, адгезионных свойств полимерных пленок, транспортных свойств и селективности полимерных мембран, биосовместимости полимерных материалов. Эти исследования зачастую реализуется с помощью достаточно трудоемких методик. Это обстоятельство обуславливает целесообразность развития простых экспрессных методов, позволяющих оптимизировать выбор полимера для дальнейших детальных исследований свойств материала на его основе при решении конкретных практических задач.

Состояние поверхности полимерных материалов играет ключевую роль в обеспечении и стабильности их функциональных характеристик. Величиной, чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности, является краевой угол. Использование экспериментальных значений краевых углов жидкостей, измеренных в различных условиях (*1) на поверхности полимерных пленок, позволяет рассчитать удельную свободную поверхностную энергию пленок и их межфазную энергию на границах с жидкими средами. Таким образом, энергетические характеристики поверхностей полимеров и материалов на их основе могут служить величинами, на основании которых можно сопоставлять другие макроскопические характеристики полимерных объектов. Возможность расчета энергетических характеристик полимерных поверхностей обеспечивает молекулярная теория смачивания [1]. Существенно, что расчет позволяет оценить вклад не скомпенсированных на границе раздела дисперсионных и полярных взаимодействий структурных единиц в объеме полимерной фазы. Это открывает путь к направленному модифицированию поверхностей полимерных пленок. Следует отметить, что на

сегодняшний день метод смачивания является общепризнанным и востребованным методом определения поверхностной энергии полимеров. Несмотря на существующий ряд пока еще открытых вопросов теории смачивания, результаты метода хорошо согласуются со значениями поверхностной энергии полимеров, полученных с помощью других методов в рамках различных подходов [2]. Для определения межфазной энергии «полимер-жидкость» метод смачивания является единственным.

Идея о возможности использования смачивания в прогностических целях и сам термин «метод смачивания» появились на кафедре коллоидной химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова примерно 30 лет назад. Подходы к исследованию поверхностей твердых тел были сформулированы в работах Б.Д. Сумма, В.Д. Должиковой, Г.И. Деньщиковой [3, 4]. В частности, были показаны возможности расчета и сопоставления адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела «полимер-жидкость», определения критической концентрации мицеллообразования ПАВ (ККМ), разработана методика исследования закономерностей адсорбционного модифицирования поверхностей твердых тел растворами ПАВ, выявлена взаимосвязь величин краевых углов жидкостей с прочностными свойствами гелей, показана возможность определения конформационного состояния и ориентации полимерных клубков в адсорбционных слоях, сформированных на твердых носителях в различных условиях. В данной работе рассмотрены новые аспекты применения метода смачивания для прогнозирования свойств полимеров и материалов на их основе.

Транспортные свойства полимерных мембран. Определены энергетические характеристики поверхностей пленок высокопроницаемых аморфных гидрофобных/ограничено смачивающихся водой полимеров: полинорборненов, полученных путем метатезисной (МПНБ) и аддитивной (АПНБ) полимеризации норборнена и его производных, содержащих триметилсилильные (Me_3Si) группы (*2); тефлонов AF и хайфлонов AD; поли(4-метил-2-пентина)(ПМП) и поли[1-(триметилсилил)-1-пропина (ПТМСП) (*3). Выявлена взаимосвязь между величиной дисперсионной составляющей поверхностной энергии пленок и их газопроницаемостью (рис.1) [5].

Разработан подход к определению концентрации спирта в водных растворах, соответствующей началу набухания сплошных полимерных мембран при нанофильтрации жидкостей (рис. 2) [6]. На примере ПТМСП и ПМП показано, что для каждой изученной системы существует значение межфазной энергии «полимер-жидкость» $\gamma_{SL} \in (5, 6)$ мДж/м^2 для ПТМСП и $\gamma_{SL} \in (24, 26)$ мДж/м^2 для ПМП, обеспечивающее набухание и начало сорбции спирта в мембрану. Это значение не чувствительно к длине углеводородного фрагмента молекулы спирта (в ряду этанол-пропанол-1-бутанол-1).

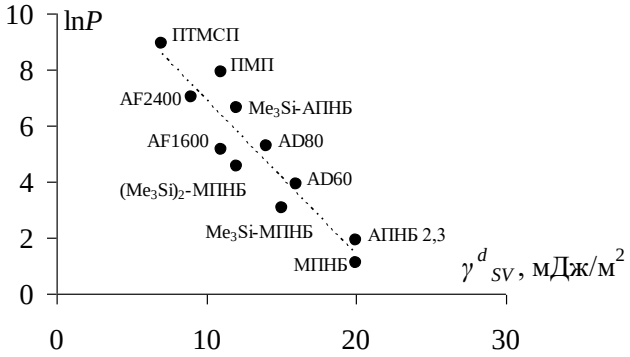


Рис. 1. Взаимосвязь дисперсионной составляющей поверхностной энергии и газопроницаемости (*4) (O_2) полимерных пленок.

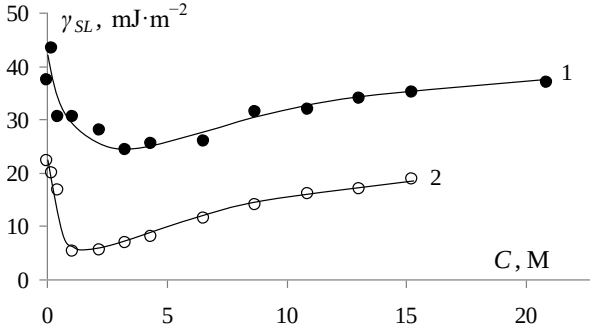


Рис. 2. Зависимость межфазной энергии «полимер-раствор этанола» от концентрации спирта; 1 – ПМП, 2 – ПТМСП.

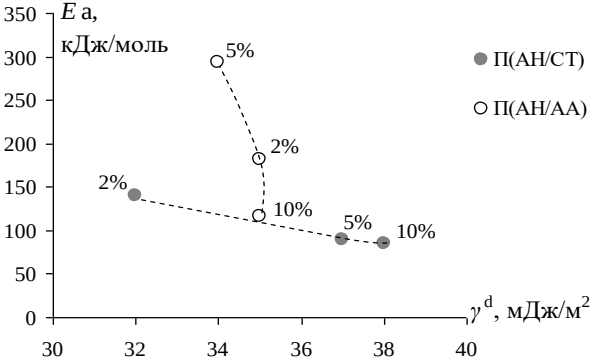


Рис. 3. Взаимосвязь дисперсионной составляющей поверхностной энергии пленок сополимеров на основе АН и величин энергии активации реакции термоциклизации.

Определена удельная свободная поверхностная энергия сополимеров акрилонитрила со стиролом П(АН/СТ), акриламидом П(АН/АА), метилакрилатом П(АН/МА), итаконовой кислотой П(АН/МА/ИК) (*5). Выявлена взаимосвязь величин дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии пленок сополимеров на основе АН с характеристиками реакции их термоциклизации (температура реакции, энергия активации), которая приводит к образованию полисопряженной гетероциклической структуры-предшественника углеродного волокна (рис. 3).

Полученные данные указывают на чувствительность краевых углов к плотности упаковки полимерных цепей в поверхностном слое. Поиск факторов, обеспечивающих эту взаимосвязь, является отдельной фундаментальной проблемой физической химии полимеров.

Прочность адгезионных соединений и прочностные свойства материалов. Предложен новый подход к определению адгезионных свойств полимерных связующих, позволяющий оптимизировать их выбор для полимерных композиционных материалов на основе неорганических волокон. В качестве параметров прогноза используются значения работы адгезии отвержденных связующих к жидкостям, моделирующим полярную и неполярную фазы. Корректность предложенного подхода экспериментально доказана измерениями прочности ПКМ на разрыв [7].

Разработана новая методология исследования влияния микроструктуры цепи и природы растворителя на адгезионные свойства пленок бинарных сополимеров. Исследования включают комплексный анализ величин работы адгезии в модельных системах «полимер-жидкость», результатов механических испытаний и ИК-НПВО спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами (*6). Указанный комплекс исследований успешно реализован для сополимеров стирола с н-бутилакрилатом градиентной микроструктуры (СТ/НБА, 30 мол. % стирола): предсказаны, экспериментально подтверждены и теоретически обоснованы различия адгезионных свойств пленок, сформированных из различных растворителей. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность регулирования энергетических характеристик поверхностей [8] и адгезионных свойств пленок бинарных сополимеров СТ/НБА путем изменения микроструктуры сополимера и термодинамического качества растворителя по отношению к одному из сомономеров.

СНОСКИ

(*1) натекание, отекание, избирательное смачивание

(*2) Благодарим коллег из ИНХС РАН д.х.н. М.Л. Грингольц и д.х.н. Е.Ш. Финкельштейна за предоставленные образцы полимеров.

(*3) Благодарим коллег из ИНХС РАН к.х.н. В.С. Хотимского и к.х.н. А.А. Юшкина за предоставленные образцы полимеров и полимерных пленок.

(*4) Использованы литературные данные по газопроницаемости сплошных полимерных мембран.
(*5) Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 14-03-00142а совместно с проф. химического факультета МГУ, д.х.н. Е.В. Черниковой и асп. А.А. Баскаковым.
(*6) Исследования ИК-НПВО и квантовохимические расчеты выполнены в рамках гранта РФФИ № 14-03-00142а совместно с вед. н. с. ИНХС РАН, к.х.н. Ю.В. Костиной.

ЛИТЕРАТУРА
1. Kloubek J., *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, 1992, **38**, 99–142.
2. Ван Кревелен Д.В., Свойства и химическое строение полимеров, М.: Химия, 1976.
3. Сумм Б.Д., Должикова В.Д., Деньщикова Г.И., Горюнов Ю.В., *Вестн. Моск. ун-та, Сер. 2. Химия*, 1988, **29** (4), 398–404.
4. Сумм Б.Д., Машнина Н.В., Горюнов Ю.В., Измайлова В.Н., *Коллоид. журн.*, 1986, № 3, 580–582.
5. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Грингольц М.Л., Костина Ю.В., Тихонов Н.А., Алентьев А.Ю., *ВМС, Сер. А*, 2013, **55** (8), 1039–1047.
6. Bogdanova Yu., Dolzhikova V., Yishkin A., *Chemical Bull. of Kazakh National University*, 2015, № 3, 50–57.
7. Bogdanova Yu. G., Dolzhikova V.D., Karzov I.M., Alentiev A.Yu., *Molecular Mobility and Order in Polymer System*, Wiley-VCH VerlagGmbH & Co., KGaA. Weinheim, 2012, 63–70.
8. Bogdanova Yu.G., Kostina J.V., Dolzhikova V.D., Chernikova E.V., Plutalova A.V., *Phys. Chem.of Surface Phenomena*, 2015, **89** (13), 203–209.

Реология жидкофазных дисперсных систем

Н.М. Задымова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, (химический факультет), Москва, Россия

zadymova@colloid.chem.msu.ru

Практически нет областей современной техники, технологии или быта, где бы ни использовались разнообразные жидкофазные дисперсные системы (эмульсии). Такие системы находят применение в фармацевтике, медицине, косметологии, пищевой и нефтяной индустриях и т.д., а также являются актуальными объектами исследований в различных областях науки. Как известно, класс эмульсий включает как термодинамически устойчивые самоорганизованные (микроэмульсии, критические эмульсии), так и термодинамически неустойчивые жидкофазные дисперсные системы различного строения, требующие стабилизации для обеспечения их долговременной агрегативной устойчивости.

Приведены результаты комплексного анализа реологических свойств стабилизированных жидкофазных дисперсных систем различной морфологии (прямых, обратных, двойных и множественных) как необходимой составляющей новых коллоидно-химических концепций применения эмульсий:

— при создании ультрамикрогетерогенных полимерных пленок для регулируемой доставки гидрофильных биологически активных веществ к поверхности кожи без потери их ферментативной активности [1, 2];

— в качестве основы микрогетерогенных полимерных матриц для пролонгированной трансдермальной доставки липофильных лекарственных веществ, повышающей их биодоступность [3–5];

— для решения задач снижения содержания воды в тяжелых нефтях и уменьшения их вязкости до значений, гарантирующих эффективную перекачку по трубопроводам [6–8].

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 15-08-04546а и №15-19-00072).

ЛИТЕРАТУРА

1. Zadymova N.M., Yampolskaya G.P., Poteshnova M.V., Kulichikhin V.G. Emulsion Approach to Production of Polymer Films used as Carriers of Lysozyme. Colloid Journal, 2011, V.73, № 5, P. 635-645

2. Zadymova N.M., Poteshnova M.V., Kulichikhin V.G. Properties of Oil_1/Water/Oil_2 Double Emulsions Containing Lipophilic Acrylic Polymer. Colloid Journal, 2012, V.74, № 5, P. 541-552

3. Задымова Н.М., Аршакян Г.А., Куличихин В.Г. Обратные и двойные эмульсии как основа микрогетерогенных матриц для трансдермальной доставки липофильных лекарств. Известия Академии наук. Серия химическая, 2013, Т. 62, № 3, С. 801–814

4. Задымова Н.М. Коллоидно–химические аспекты трансдермальной доставки лекарств (обзор). Коллоидный журнал, 2013, Т. 75, № 5, С. 543–556.

5. Arshakyan G. A., Zadymova N. M. The Effect of a Lipophilic Drug, Felodipine, on the Formation of Nanoemulsions upon Phase Inversion Induced by Temperature Variation. Colloid Journal, 2017, V. 79, № 1, P. 1–12.

6. Задымова Н.М., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Ямпольская Г.П., Миронова М.В., Куличихин В.Г., Малкин А.Я. Нефть как эмульсия: состав, структура и реологические свойства (обзор). Коллоидный журнал, 2016, Т. 78, № 6, С. 675–686.

7. Malkin A.Ya., Zadymova N.M., Skvortsova Z.N., Traskine V.Yu., Kulichikhin V.G. Formation of concentrated emulsions in heavy oil. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, V. 504, P. 343–349.

8. Zadymova N.M., Skvortsova Z.N., Traskine V.Yu., Kulikov-Kostyushko F.A., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. Rheological properties of heavy oil emulsions with different morphologies. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, V. 149, P. 522–530.

Реология: базовые принципы и некоторые прикладные аспекты

В.Г. Куличихин

Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН, Москва, Россия

klch@ips.ac.ru

В лекции рассматриваются основы реологии как науки, вышедшей из механики сплошной среды. В числе затрагиваемых проблем: идеализированные жидкости и твердые тела, вязкоупругие системы, к которым относятся полимерные и коллоидные объекты, методы измерения реологических характеристик в условиях деформации сдвига и одноосного растяжения, а также некоторые прикладные задачи, среди которых главной будет реология формования волокон из растворов полимеров.

Как действуют и где приложены капиллярные силы

В. И. Ролдугин[1,2]

1 Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
2 Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, Россия

roldugin@phyche.ac.ru

Обсуждается механизм действия капиллярных сил. Основное внимание уделено вопросу о месте их приложения. Показано, что общепринятые трактовки механизма действия капиллярных сил во многих случаях являются противоречивыми. На базе молекулярно-кинетического подхода выявлены области приложения капиллярных сил и механизм их действия.

Реология карбонатных отложений

З.Н. Скворцова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, Россия

zskvor@yahoo.com

Интерес к процессам формирования и постседиментационных изменений карбонатных отложений мотивируется их практической значимостью как коллекторов углеводородов, водоносных комплексов, инженерно-геологической среды, возможного геологического пространства для захоронения антропогенной двуокиси углерода или экологически

опасных отходов. Во всех этих случаях ключевыми технологическими характеристиками породы служат ее пористость и проницаемость. В связи с этим изучение механизмов деформирования карбонатных пород, приводящего к эволюции порового пространства в ходе осадконакопления, диагенеза и вторичных изменений привлекают всё большее внимание исследователей. Основными механизмами диагенеза карбонатных отложений принято считать механический, биологический и химический, или их сочетание. Биологические факторы могут играть важную роль при накоплении карбонатных осадков; последующие этапы диагенеза контролируются сочетанием разнообразных процессов, протекающих в поле напряжений в условиях интенсивных физико-химических взаимодействий, сосредоточенных главным образом на межфазных границах раздела. Натурные наблюдения и лабораторные эксперименты подтверждают, что развивающаяся во времени деформация и компакция водорастворимых пород под действием небольших напряжений наблюдается только в присутствии жидкой фазы [1]. Механизм процесса деформации осадков и осадочных пород сводится к следующему. По мере накопления осадка в нем появляются геостатические напряжения, вызывающие повышение химического потенциала твердой фазы и, как следствие, возрастание растворимости напряженных участков в контактирующей с ними жидкости (pressure solution). Вследствие возникшего локального пересыщения возникает диффузионный поток растворенного материала вдоль градиента концентрации через жидкие межзеренные прослойки и рекристаллизация материала в ненапряженных участках [2]. Кинетика процесса рекристаллизационной ползучести (РП) определяется величинами и соотношением скоростей растворения, массопереноса и осаждения.

Предположение о возможной роли рекристаллизационной ползучести в геологических процессах было впервые высказано еще в XIX веке [3], который в результате изучения микроскопической структуры различных пород пришел к выводу, что «многие факты объясняются прямой корреляцией механических сил, кристаллизации и растворения». Неопровержимым доказательством возможности совместного участия напряжений и флюидов в формировании текстур горных пород служат характерные для карбонатов стилолиты — выступы породы, глубоко проникающие в ее соседний слой. Одной из причин образования стилолитов служат возникающие в процессе механического уплотнения осадочных пород зоны микродробления, которые обладают повышенным (иногда на десятки кДж/моль) химическим потенциалом, обусловленным остаточными напряжениями и высокой дисперсностью. Массоперенос в сторону зон меньшего химического потенциала сопровождается переотложением [4] Важно подчеркнуть, что водные растворы в этом случае не только играют роль растворителя и среды массопереноса, но

и облегчают дробление породы. Действительно, адсорбционное понижение прочности многих пород (особенно карбонатных и эвапоритовых) под действием воды [5, 6] — известный пример яркого проявления эффекта Ребиндера (именно на кальците этот эффект был открыт [7]).

Деформация по механизму РП приводит к изменению структуры и объема порового пространства. Лабораторные эксперименты показывают, что при прессовании порошков в отсутствие жидкой фазы, как правило, пористость уменьшается вплоть до 30%. Вместе с тем, натурные наблюдения показывают, что пористость в осадочных бассейнах на глубине около 1 км составляет несколько процентов и приближается к нулю на б***о***льших глубинах [8]. Таким образом, изучение деталей механизма компактирования карбонатных пород в присутствии жидких сред позволит предсказывать изменение их пористости в процессе диагенеза, а также оценивать возможность залечивания трещин в известняках.

Следуя общепринятым представлениям о механизме РП [2, 9], можно выделить ряд факторов, определяющих скорость процесса деформации. К ним в первую очередь относятся водонасыщенность породы, ее пористость, химический состав твердой и жидкой фаз, характер напряженного состояния и цикличность его изменения.

Изучение влияния физико-химических и механических условий испытаний на деформационное поведение синтетических и природных образцов кальцита в лабораторных условиях позволило придти к следующим выводам.

Анализ деформационных кривых, получаемых как при деформации единичного контакта (например, при вдавливании индентора в моно- или поликристалл кальцита), так и при прессовании порошка, дает представление о последовательности процессов, происходящих при нагружении кальцита в инертных и в растворяющих средах, и позволяет установить этап, на котором обязательным условием деформации становится растворение. На первом этапе происходит пластическая деформация на контакте и (в случае компактирования порошка) за счет проскальзывания и частичного разрушения зерен. По мере развития пластической деформации напряжения на контакте падают, и при достижении предела текучести образцы деформируются только в присутствии насыщенного водного раствора карбоната кальция, в то время как в нерастворяющих жидкостях (силиконовое масло, гексан, декан, осушенная нефть) деформации не происходит. Вытеснение углеводорода водным раствором приводит к постепенному увеличению скорости деформации [10, 11].

Лимитирующая стадия процесса РП может изменяться в ходе деформации: по мере компакции карбонатных отложений уменьшается пористость и увеличивается диффузионный путь массопереноса, вследствие чего режим ползучести может измениться с кинетического на диффузионный [11].

Изменение состава жидкой фазы кардинально меняет скорость РП [12]. Уменьшение pH раствора может значительно повысить скорость деформации; ускорение достигает больших величин, если процесс идет в открытой системе. Эффект следует учитывать при секвестировании в карбонатных пластах антропогенной двуокиси углерода [13, 14]. Присутствие в водном растворе примесей, даже в малых количествах (солей магния, фосфатов, некоторых органических веществ), может значительно замедлить деформацию. При исследовании влияния фосфоновых кислот и других синтетических лигандов на скорость РП карбоната кальция была показана связь между влиянием примесей на скорость деформации под напряжением и на скорость растворения (или осаждения) твердой фазы в отсутствие механических воздействий [15].

При переходе от статического к циклическому режиму нагружения наблюдается эффект резкого увеличения скорости рекристаллизационной ползучести; при возвращении к статическому режиму скорость оказывается близкой к первоначальной. При испытаниях образцов в нерастворяющих средах эффект отсутствует. Показана зависимость степени ускорения от частоты циклических воздействий. Предложен механизм эффекта [16], согласно которому на стадии разгрузки вследствие расширения межзеренных прослоек жидкости происходит быстрое снятие пересыщения в контактной зоне, при этом напряженный материал оказывается в контакте с относительно ненасыщенным раствором, за счет чего скорость растворения в начале каждой стадии нагружения резко возрастает. Механизм объясняет высказанное в работе [17] предположение о временном повышении скорости РП в горных породах в периоды сейсмической активности. Вероятно также, что известный эффект увеличения нефтеотдачи при приложении циклических нагрузок [18] может быть связан с различием в изменениях структуры водонасыщенных и нефтенасыщенных капиллярных каналов во вмещающих карбонатных пластах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ahr W.M. Geology of carbonate reservoirs. The Identification, Description, and Characterization of Hydrocarbon Reservoirs in Carbonate Rocks WILEY & SONS. 2008
2. Raj R.// Journal of Geophysical Research 1982. V.87. P. 4731.
3. Sorby H.C. // Proceedings of the Royal Society 1864. V. 47. P. 97.
4. Остапенко Г.Т. Термодинамика негидростатических систем и ее применение в теории метаморфизма. Киев: Наукова думка, 1977.
5. Вакар Н.Г., Иванова Н.И., Перцов Н.В. // Вестник Московского университета, Химия. 1986. Т. 27. С. 198..
6. Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Перцов Н.В., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А., Адсорбционное понижение прочности кристаллов щелочных галогенидов.// ДАН СССР. 1970, Т. 191. С.876.
7. Ребиндер П.А. // В сб. “VI съезд русских физиков”. М., ОГИЗ, 1928. С.29.

8. Croize D., Renard F., Gratier J.-P. // Advances in Geophysics, 2013 V. 54 P. 183.
9. Urai J.L., Spiers C.J., Zwart H.J., Lister G.S. // Nature. 1986. V. 324. P. 554.
10. Zhang X. , C.J. Spiers // Interna. Journ. Rock Mechanics & Mining Sciences 2005. V.42. P. 950.
11. Газизуллин И. Ф., Симонов Я. И., Скворцова З. Н., Траскин В. Ю. // Коллоидн. журн. 2015. Т. 77. СС. 588.
12. Traskine V., Skvortsova Z., Muralev A. // Material Science and Engineering A, 2008. V. 495. P. 132..
13. E. Liteanu, A. Niemeijer, C. J. Spiers, C. J. Peach, J. H. P. de Bresser // Journ. Geophysical Research. 2012. V. 117. B03211.
14. Le Guen Y., Renard. F., Hellmann. R., et al. // Journ. of Geophysical Research—Solid Earth. 2007. V. 112 (B5). B05421.
15. Симонов Я.И., Газизуллин И.Ф., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю. // Известия Уфимского научного центра Российской академии наук 2014.Т. 3. С. 57.
16. Traskine V., Skvortsova Z., Muralev A., Zubov D. // Mineralogy and Petrology. 2009. V.97. P. 265.
17. Jordan G., Aldushin K., Lohkaemper T., Schmahl W. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. Suppl.: A314.
18. Kurlenya M.V., Serdyukov S.V. // J. Mining Sci. 1999. V. 35. P. 113.

Физико-химическая механика межзеренного смачивания

В.Ю. Траскин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, Россия

traskine@yahoo.com

1. Термодинамические предпосылки межзеренного смачивания и их экспериментальное подтверждение. Самопроизвольное внедрение поверхностно-активных жидкостей по границам зерен в поликристаллические твердые тела можно рассматривать как одну из форм эффекта Ребиндера. Это явление наблюдается в случаях, когда межфазная энергия на границе твердое тело — жидкость мала и для внедрения жидкой фазы достаточно тех микронапряжений, которые всегда существуют на межзеренных границах вследствие разориентировки соседних кристаллитов.

Условие образования и относительной устойчивости жидких прослоек впервые сформулировал Гиббс и использовал Смит для объяснения межзеренного внедрения металлических расплавов. Оно состоит в уменьшении свободной энергии при замене границы между зернами двумя поверхностями жидкость – твердое тело:

$$\sigma(\text{ГЗ}) > \sigma(\text{Т}_1\text{Ж}) + \sigma(\text{Т}_2\text{Ж}) \qquad (1.1)$$

Если зерна Т(1) и Т(2) различаются только разориентировкой, то разницей межфазных энергий по обе стороны жидкой прослойки во многих случаях можно пренебречь, так как анизотропия межфазной энергии σ (ТЖ), как правило, выражена слабее, чем анизотропия межзеренной энергии $\sigma_{ГЗ}$. Тогда условие Гиббса – Смита записывается в виде:

$$\sigma\,(ГЗ) > 2\sigma\,(ТЖ) \qquad (1.2)$$

Несмотря на очевидность этого условия, его непосредственное использование затруднено из-за сложности определения точных значений свободной энергии межфазной поверхности и индивидуальных границ зерен в поликристалле, а также из-за роли кинетических факторов, затрудняющих достижение равновесной конфигурации в твердофазных системах. В связи с этим, первостепенную важность приобретает выяснение вопроса о том, какие экспериментально определяемые параметры пригодны для достаточно надежного прогнозирования межзеренного смачивания. С этой целью были проведены два ряда экспериментов: проницаемость межзеренных границ сопоставлялась с углом разориентировки смежных зерен $\Delta\phi$ [1] и с относительными значениями межзеренных энергий по двугранным углам α в тройных стыках [2]. Исследовались системы, в которых межзеренное смачивание ярко выражено и смоченные границы легко отличимы от несмоченных (Zn/Ga, $NaCl/H_2O$ и др.).

Результаты этих работ подтверждают применимость условия Гиббса — Смита и дают представление о некотором пороге (специфическом для каждой пары Т/Ж и методики эксперимента), разделяющем низко- и высокоэнергетические межзеренные границы по их проницаемости.

2. Статистические аспекты смачивания межзеренных границ в поликристаллах. Такое условное деление межзеренных границ на низко- и высокоэнергетические, не учитывающее различий в степени их смачивания (например, наличия «предсмачивания» [3]), наряду с предположением о незначительной анизотропии величины σ (ТЖ), позволяет оценить статистические параметры распределения σ (ГЗ) исходя из экспериментальных данных о распределении значений $\Delta\phi$ или α. Эти параметры позволяют оценить относительное количество смоченных границ зерен (при условии, что среднее значение межзеренной энергии известно) как площадь под гауссианой, или иной кривой распределения σ (ГЗ), правее точки 2 σ (ТЖ). Сопоставление такого рода предсказаний с результатами экспериментов может позволить проникнуть в механизм смачивания, в частности, установить, в какой степени процесс действительно контролируется значениями межфазных энергий. Для уже упомянутых систем $NaCl/H_2O$ и Zn/Ga совпадение расчетных и измеренных параметров с точностью ~10% многократно подтверждалось. Так, измерение углов в тройных стыках поликристаллов хлористого натрия показало, что распределение σ (ГЗ) может быть приближенно описано

нормальным законом с величиной стандартного отклонения ~25 мДж/м^2 [4]. Рассчитываемое в этом случае относительное число смоченных границ (около 30%) находится в хорошем согласии с измеряемыми величинами. Подобная же процедура может быть использована и для получения энергетического спектра других элементов структуры поликристаллов (тройных стыков ГЗ и вершин зерен) и оценки вероятности их смачивания.

3. Применение теории перколяции для описания зернограничных ансамблей. Информация о характере распределения величины σ (ГЗ) позволяет оценивать связность жидкой фазы в гетерофазных поликристаллах – важнейший фактор, определяющий их транспортные, механические и реологические свойства. Такая оценка может быть проведена с помощью аппарата теории перколяции [5,6]. Величина порога перколяции p_c для поликристаллического ансамбля определяется только топологическими особенностями поликристалла, а именно координационным числом Z рассматриваемого элемента (индивидуальной межзеренной границы). Монотонный характер убывания p_c для регулярных кристаллографических решеток с возрастанием Z позволяет определить, что в случае межзеренного смачивания порог может изменяться в пределах 0,14 — 0,18 (или 0,20 — 0,24, при пренебрежении связностью через вершины зерен). При известных параметрах спектра межзеренных энергий можно определить критическое значение межфазной энергии жидкость – твердое тело σ (ТЖ), отнесенное к усредненному значению σ (ГЗ), ниже которого доля проницаемых границ превышает величину p_c и возникает их связная сеть. Эта величина лежит в пределах около 0,5 – 0,7 в зависимости от ширины распределения σ (ГЗ) в предположении о его нормальном характере. Особый случай представляет поликристаллическая фольга, зерна в которой проходят через всю ее толщину. Здесь возможна только связность через ребра. Несмотря на нерегулярный характер распределения формы зерен, в среднем в двумерном поликристалле они имеют гексагональную форму. Поэтому каждое ребро удобно отождествить со связью на сотовой решетке (Z = 3), т.е. сформулировать задачу как задачу связей на сотовой решетке (p_c = 0,653). Нерегулярный характер решетки обычно не сильно меняет величину порога. Легко видеть, что жидкость будет распространяться на сколь угодно большие расстояния в такой квазидвумерной сетке при условии, что σ (ТЖ) не превышает половины среднего значения σ (ГЗ), практически при любой ширине спектра σ (ГЗ).

4. Влияние напряженного состояния на смачиваемость межзеренных границ. Многочисленные работы посвящены изучению действия растягивающих напряжений на межзеренное смачивание, в результате которого часто происходит разрушение материала. Сжимающие облегчения, напротив, тормозят проникновение жидкой фазы [7]. Одним из

примеров систематического исследования влияния вида и интенсивности напряженного состояния на смачиваемость ГЗ может служить работа [8]. Поликристаллический крупнозернистый диск NaCl, погруженный в насыщенный водный раствор, подвергался сжатию вдоль диаметра («бразильский метод»), что позволяло рассчитать касательные и нормальные (сжимающие или растягивающие) компоненты напряжений на каждой отдельной ГЗ. Максимальное растягивающее напряжение составляло 0,3 МПа — на порядок меньше прочности увлажненного NaCl. Результаты эксперимента в сочетании с результатами численного моделирования позволили оценить вероятность смачивания ГЗ в горных породах в природных условиях, если известна глубина залегания и имеются хотя бы ориентировочные данные о σ (ТЖ) и σ (ГЗ).

5. Механические свойства поликристаллов, содержащих смоченные межзеренные границы.

Образование связной сети жидких межзеренных прослоек в поликристалле приводит к радикальному изменению реологических свойств образующегося гетерофазного материала. Под воздействием негидростатических напряжений поликристалл деформируется по механизму «растворения – переосаждения», или «рекристаллизационной ползучести» (РП). Механизм деформации состоит в ускоренном массопереносе молекул или ионов твердого тела через жидкие прослойки вдоль возникшего градиента концентраций с последующим переотложением в ненапряженных участках. Лабораторные эксперименты показывают, что разность эффективной вязкости сухих и водосодержащих поликристаллов хлорида натрия достигают 10 порядков величины; подобный же эффект наблюдается при механических воздействиях на поликристаллический цинк, содержащий межзеренные прослойки жидкого галлия.

Если влияние проникновения жидкостей по межзеренным границам на прочностные и реологические свойства твердых тел изучены достаточно подробно, то их воздействие на изменение упругих свойств практически не исследовалось, несмотря на исключительную важность таких данных для интерпретации результатов глубинного сейсмического зондирования земной коры и верхней мантии. Из немногих работ, посвященных влиянию проникновения жидкой фазы в изначально сплошные поликристаллы на скорости прохождения упругих волн можно назвать работы [9,10]. Ультразвуковые измерения скоростей продольных и поперечных волн (Vp и Vs), проведенные на частотах порядка нескольких МГц как при атмосферных условиях, так и в камере высокого давления (в диапазоне давлений до 20 кбар), показали, что появление жидкости на ГЗ ведет к понижению отношения Vp / Vs, что является одним из давно известных краткосрочных предвестников землетрясений. Продолжение исследований обнаруженных эффектов, наряду с

ярко выраженным влиянием циклического нагружения на скорость рекристаллизационной ползучести [11], может способствовать количественных разработке представлений (ставших уже общепринятыми) о связи сейсмических событий с флюидным режимом литосферы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
1. Traskine V., Skvortsova Z., Priester L., Barreau G. // Abstracts of the 7th International Conference “Intergranular and interphase boundaries in materials”, Lisboa, Portugal, June 26-29, 1995.
2. Volovitch P., Traskine V., Barralier L. // Zeitschrift für Metallkunde. 1995. V.95. P.3383.
3. Страумал Б.Б. // Фазовые переходы на границах зерен. Жидкофазное и твердофазное смачивание, предсмачивание, предплавление. М.: МИСиС, 2004.
4. Volovitch P., Traskine V., Baudin T., Barrallier L.// 2002. Surface Science. V.10. P.303.
5. Traskine V., Protsenko P., Skvortsova Z., Volovitch P. // 2000. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. V.166. P.261.
6. Traskine V., Volovitch P., Protsenko P., Kucherinenko Y., Botchenkov S.// 2001. Transactions of JWRI. V.30. P.21.
7. Перцов А.В., Погосян Л.А., Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. // 1974. Коллоидн. журн. Т.36. С.99.
8. Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Породенко Е.В., Перцов А.В.// 2007. В сб.: «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии», ч. 1.Изд-во НАН Украины. Т.5. С. 53.
9. Левыкин А., Насимов Р., Перцов Н., Траскин В., Фарберов А. // 1980. В сб.: «Физико-химические свойства горных пород при высоких температурах и давлениях». М., Наука. С. 24.
10. Takei Y. // 2000. J. Geophys. Res.B7. V.105. P. 16 665.
11. Traskine V., Skvortsova Z., Muralev A., Zubov D. // 2009. Mineralogy and Petrology. V.97. P.265.

Физико-химическая динамика дисперсных систем

Н.Б. Урьев

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

uriev@phyche.ac.ru

Физико-химическая динамика, раздел физической химии дисперсных систем, изучающий механизм образования и разрыва межмолекулярных связей в контактах между частицами в образуемых ими структурах в динамических условиях. Создана в 1980-2013 во взаимосвязи с физико-химической механикой, гидродинамикой и механохимией.

Главные проблемы физико-химической динамики: изучение динамики контактных взаимодействий, кинетики и стадийности структурообразования в дисперсных системах в динамических условиях в присутствии добавок ПАВ, обоснование и разработка методов достижения их максимальной (сверхскоростной) текучести при устранении слоистости, разрывов сплошности и полном дезагрегировании структуры как основы интенсификации химико-технологических процессов в структурированных дисперсных системах и получения из них дисперсных (в том числе нанодисперсных) материалов. Еще одна важная задача физико-химической динамики – обоснование оптимальных параметров различных видов механических (преимущественно вибрационных) воздействий в сочетании с введением добавок ПАВ для достижения сверхвысокой текучести при многократном снижении энергоемкости процессов в структурированных дисперсных системах.

Физико-химическая динамика нашла применение в технологии получения новых видов высокопрочных и долговечных цементных и асфальтовых бетонов, абразивных и других материалов, в пищевой промышленности, в технологии приготовления и трубопроводного гидротранспорта высококонцентрированных водно-угольных суспензий для прямого сжигания в топках ГРЭС. Физико-химическая динамика позволяет объяснить механизм таких природных явлений, как оползни, сдвиги почв при землетрясениях. Развивается теория динамики контактных взаимодействий в структурированных дисперсных системах, их моделирование, действия ПАВ и их смесей в динамических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П.А., Избранные труды. М.: Наука, 1979, Т.2, 384 с.
2. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988, 256 с.
3. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992, 256 с.
4. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. Долгопрудный, Изд-во «Интеллект», 2013, 230 с.
5. Кучин И.В., Урьев Н.Б. Моделирование структурно-механических характеристик дисперсных систем в условиях динамических воздействий // Коллоидный журнал, 2013, Т. 75, № 5, С. 596–610.
6. Uriev N.B. Technology of Dispersed Systems and Materials. Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2017, 181 p.

Реологические свойства эмульсий вода-в-нефти Северного моря

М.В. Алфёрова, Д.С. Колотова, С.Р. Деркач

Мурманский государственный технический университет,
Мурманск, Россия

m3-m5@mail.ru

Образование водонефтяных эмульсий начинается при движении нефти к устью скважины и продолжается при дальнейшем прохождении по промысловым коммуникациям, т. е. образование эмульсий происходит в результате непрерывного перемешивания нефти и воды. Интенсивность образования эмульсий в скважине во многом зависит от способа добычи нефти, которая, в свою очередь, определяется характером месторождения, периодом его эксплуатации и физико-химическими свойствами самой нефти. Кроме того, свойства нефти определяют тип эмульсии, образующейся на её основе. Тяжелые нефти с высокими значениями вязкости имеют тенденцию к образованию устойчивых эмульсий типа вода-в-нефти, которые стабилизированы природными компонентами — асфальтенами, содержащимися в сырой нефти и обладающими поверхностно-активными свойствами.

Для правильного выбора технологических режимов процессов добычи, переработки и транспорта нефти необходимо знание реологических свойств водонефтяных эмульсий. В связи с этим важным этапом предварительных исследований при реализации того или иного технологического процесса является проведение специальных реологических испытаний этих систем.

В работе использовали тяжелую нефть Северного моря [1]. Экспериментальные данные, полученные методом ротационной реометрии, могут быть использованы для прогнозирования транспортных характеристик нефти и эмульсий типа «вода-в-нефти», полученных на ее основе. Актуальность работы определяется получением новых знаний о текучести подобных систем при их транспортировке в условиях Арктики при пониженных температурах.

Эмульсии «вода-в-нефти» получали методом диспергирования объемных соотношений водной и масляной фаз на диспергаторе ULTRA TURRAX T16 Digital (IKA, Германия) со скоростью перемешивания 8000 об/мин в течение 5 минут. В качестве водной фазы использовали дистиллированную воду, в качестве масляной – нефть Северного моря. Готовили эмульсии с концентрацией дисперсной фазы (воды) φ от 1 до 30 %.

Реологические свойства эмульсий «вода-в-нефти» исследовали методом ротационной реометрии на модульном реометре Physica MCR 302 (Anton Paar, Австрия). Измерения проводили в диапазоне скоростей сдвига

от 0,01 до 100 $с^{-1}$. Динамические испытания проводили в диапазоне частот 0,001 до 100 $с^{-1}$. Измерения проводили в диапазоне температур от 0 до 30 °С.

Получены кривые течения нефти (рис. 1) и обратных водонефтяных эмульсий (рис. 2) в широком диапазоне температур и скоростей сдвига.

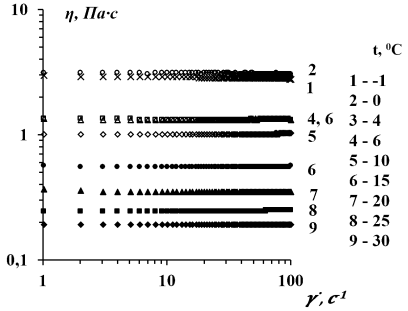


Рис. 1. Кривые вязкости нефти Северного моря при различных температурах

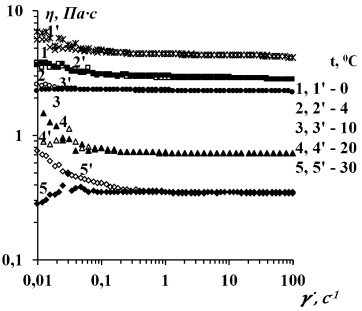


Рис. 2. Кривые вязкости эмульсий вода-в-нефти (φ=20 %) при различных температурах (1, 2, 3, 4, 5 – прямой ход кривой, 1′, 2′, 3′, 4′, 5′ – обратный ход кривой)

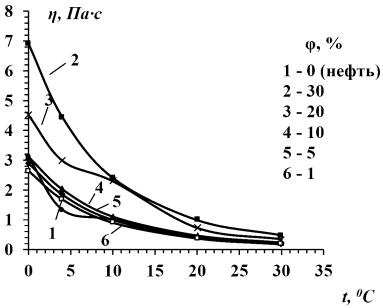


Рис. 3. Зависимость вязкости нефти (1) и эмульсий вода-в-нефти (2—6) с разной концентрацией дисперсной фазы (φ) от температуры, γ = 1,0 $с^{-1}$

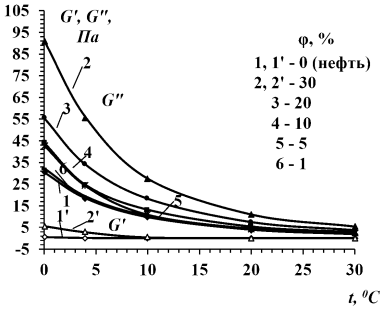


Рис. 4. Зависимость модуля упругости (G′) и модуля потерь (G″) от температуры для эмульсий вода-в-нефти разных концентраций (1, 2, 3, 4, 5, 6 — G″;1′, 2′ — G′), ω=10 $с^{-1}$

Нефть Северного моря проявляет ньютоновский характер течения при сдвиге (рис. 1). Эмульсии вода-в-нефти проявляют неньютоновские свойства, в области низких скоростей сдвига вязкость не является постоянной величиной (рис. 2).

Определены зависимости вязкости эмульсий (рис. 3) и динамических модулей G′ и G″ (рис. 4, 5) от концентрации дисперсной фазы и температуры.

При увеличении температуры вязкость эмульсий вода-в-нефти уменьшается (рис. 3). Зависимость можно описать экспоненциальным уравнением. Так, для эмульсии с концентрацией дисперсной фазы 30 % уравнение имеет вид:

$$\eta = 6{,}2 \cdot e^{-0{,}09t}.$$

При увеличении концентрации дисперсной фазы вязкость эмульсий увеличивается (рис. 3).

Из температурных зависимостей динамических модулей (рис. 4) видно, что с ростом температуры происходит уменьшение значения модуля потерь (G″) для всех концентраций дисперсной фазы, а модуль накопления (G′) практически не зависит от температуры (рис. 4). Кроме того, значения динамических модулей эмульсий с низким содержанием дисперсной фазы φ от 1 до 5%, имеют близкие значения к значениям модуля накопления и модуля потерь сырой нефти при динамических испытаниях.

Анализ концентрационных зависимостей динамических модулей показал, что с ростом концентрации водной фазы значение модуля потерь существенно увеличивается (рис.5), что согласуется с результатами, полученными при измерении вязкости при постоянной скорости сдвига (рис. 3). При этом величина модуля сохранения также растет, однако это изменение не столь существенно.

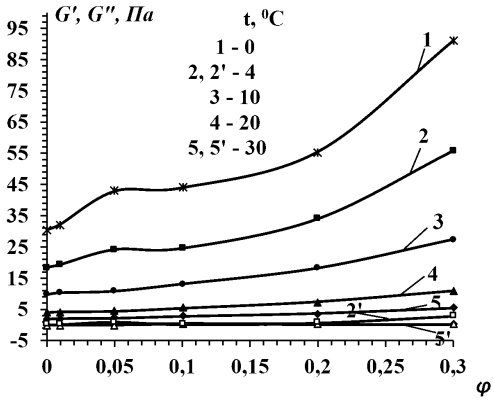


Рис. 5. Зависимость модуля упругости (G′) и модуля потерь (G″) от концентрации для эмульсий вода-в-нефти (1, 2, 3, 4, 5 — G″; 2′, 5′ — G′), ω = 10 с-1

Таким образом, показано, что эмульсии вода-в-нефти Северного моря проявляют неньютоновские свойства, которые увеличиваются с увеличением концентрации водной фазы φ до 20—30 %. Понижение температуры в диапазоне от 30 до 0 °C вызывает резкое увеличение вязкости обратных водонефтяных эмульсий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-58-20008.

1. Rodionova G., Pettersen B., Keleşoğlu S., Sjöblom J. Preparation and characterization of reference fluid mimicking behavior of North Sea heavy crude oil // Fuel. Col 135 (2014) P. 308–314.

Реологические исследования цистеин-серебряных гидрогелей

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

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

nuri-chan-87@mail.ru

Структурирование в молекулярных растворах с небольшим содержанием растворенных веществ — явление редкое и недостаточно изученное. Гидрогель представляет уникальную модельную систему для изучения процессов самоорганизации в разбавленном водном растворе (концентрация 0,1 % и ниже), а наличие в составе системы нитрата серебра делает возможным ее применение в медицинской практике [1]. Кроме того, исходные компоненты системы (L-цистеин и ионы серебра) придают раствору биоактивные свойства, поэтому цистеин-серебряный раствор (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, а на микроуровне — метод динамического светорассеяния (ДСР) и электронная спектроскопия. В результате ранних исследований был сделан вывод, что после смешения компонентов в растворе запускаются процессы, приводящие к формированию супрамолекулярного ансамбля. Цель работы: изучить процессы самоорганизации в ЦСР с помощью методов ДСР, электронной спектроскопии и вибрационной вискозиметрии; провести оценку прочностных характеристик и вязкости системы в процессе формирования пространственной сетки гидрогеля и сопоставить эти характеристики со структурными перестройками на молекулярном уровне; провести измерения электропроводности в системе для более подробного изучения гидрогеля как биполярной системы.

Гидрогели в данной работе получали на основе водного раствора L-цистеина и нитрата серебра путем введения инициатора гелеобразования (хлориды и сульфаты металлов) с систему ЦСР при определенном молярном соотношении (1 : 1,27 — 1 : 1,29). Процесс самоорганизации в ЦСР на молекулярном уровне исследовали методами УФ спектроскопии (Evolution Array фирмы Thermo Scientific) и ДСР (Zetasizer Nano фирмы Malvern). Вязкость гидрогелей измеряли на вибрационном лепестковом вискозиметре SV-10, а также путем оценки прочностных свойств гидрогелей по пятибалльной шкале [2]. Данные по измерению электропроводности гелей и ЦСР получали на кондуктометре фирмы Mettler Toledo. Для получения гидрогеля в качестве инициатора использовали водные растворы солей металлов (Al^{+3}, Co^{+2}, Cu^{+2}, Mg^{+2}, Mn^{+2}, Na^{+}, Ni^{+2}). Установлено, что при добавлении в ЦСР электролита образуется тиксотропный гидрогель. С помощью предложенной пятибалльной

шкалы для оценки вязкости удалось оценить прочностные свойства гидрогелей с разными инициаторами и определить наиболее подходящие концентрации компонентов. Большинство изученных нами хлоридов металлов образуют наиболее прочные гели, в диапазоне от 2,5 до 3,8 мМ. Но существуют и некоторые исключения такие как, например, хлориды марганца и меди, обладающие такими же прочностными параметрами в диапазоне от 0,8 до 1,5 мМ. Методом вибрационной вискозиметрии проведены количественные измерения вязкости указанных гидрогелей. О наличии и свойствах пространственной гель-сетки в данной системе можно судить по изменению вязкости, т.к. именно непрерывный каркас слабо связанных частиц дисперсной фазы придает прочностные свойства гелю. При этом изучали зависимость вязкости от времени стояния раствора, а также определяли, как быстро образец разрушается под действием вибрации. Установлено соответствие между прочностными и реологическими свойствами системы, а именно увеличение вязкости гидрогеля в процессе взаимодействия с определенными хлоридами металлами, и проведена сравнительная зависимость влияния металлов-инициаторов гелеобразования. 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. Также проведены измерения дзета-потенциала и изменения электропроводности в ходе гелеобразования, что позволило изучить процессы самоорганизации в гидрогелях как в заряженных системах. Установлено, что изменение электропроводности напрямую зависит от количества внесенного электролита в систему ЦСР. Так, при увеличении объёма вводимого электролита, значение электропроводности уменьшается. Также происходит и в ходе созревания ЦСР: в течение 200 мин. значение электропроводности изменилось от 1310 до 551 мкСм/см (рис.1.). Что свидетельствует о взаимодействии L-цистеина и $AgNO_3$ (образовании молекул меркаптида серебра). А при добавлении электролита (рис.2), при постепенном увеличении его концентрации, на первых пяти измерениях происходит резкое уменьшение значений электропроводности, что указывает на образование «зародышей» гель-сетки, затрудняющей движение ионов (катионов и анионов электролита) в растворе, уже при введении мин. количества электролита (0,005 мл), когда визуальных признаков гелеобразования не наблюдается. Такая же зависимость просматривается и при добавлении однозарядного электролита NaCl. Однако, исходная электропроводность системы была немного выше, чем для хлорида меди, и значения изменения электропроводности для разных концентраций находились каждый в своем диапазоне и не перекликались между собой (рис. 3.).

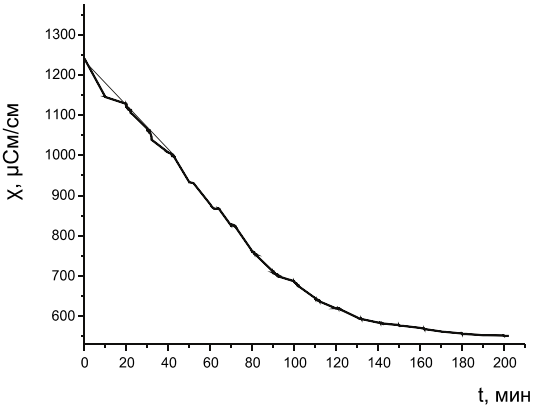


Рис. 1. Изменение удельной электропроводности ЦСР в процессе его созревания при комнатных условиях, $C_{ЦСР}$=0,03 М, C_{Cys}=3,0 мМ, C_{AgNO3}=3,75 мМ

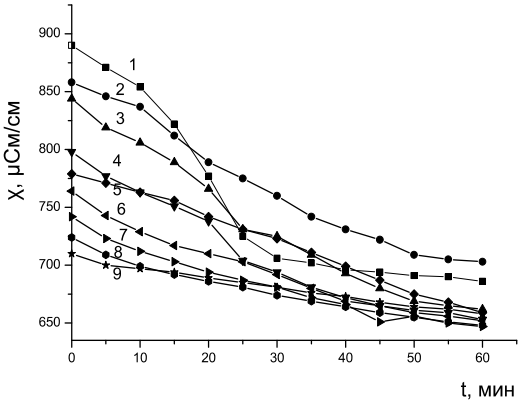


Рис. 2. Изменение удельной электропроводности в созревшем ЦСР во времени при комнатных условиях и добавлении $CuCl_2$ в концентрации: $1{,}99\cdot10^{-5}$ (1), $3{,}99\cdot10^{-5}$ (2), $5{,}98\cdot10^{-5}$ (3), $7{,}97\cdot10^{-5}$ (4), $9{,}95\cdot10^{-5}$ (5), $11{,}93\cdot10^{-5}$ (6), $13{,}9\cdot10^{-5}$ (7), $15{,}87\cdot10^{-5}$ (8) и $19{,}8\cdot10^{-5}$ (9) моль/л.

Кроме того, проведена сравнительная характеристика между кондуктометрическими и вискозиметрическими измерениями для одинаковых концентраций. Установлено соответствие между процессами самоорганизации, приводящими к гелеобразованию, и падением значений электропроводности в системе. При добавлении $1{,}99\cdot10^{-5}$ моль/л электролита происходит незначительное увеличение вязкости (рис. 4), но с каждым последующим увеличением концентрации значение вязкости начинает возрастать, а, в случае с $NiCl_2$, при увеличении концентрации до $9{,}95\cdot10^{-5}$ происходит резкий скачок значений вязкости ~ с 11 до 13 мПа·с, с последующим возрастанием, что свидетельствует о структурировании пространственной гель-сетки в ходе процесса гелеобразования. Процесс встраивания электролита в структуру гидрогеля также объясняет и уменьшение значений электропроводности в системе, т.к. показания электропроводности обусловлено перемещением свободных ионов

электролита в растворе.

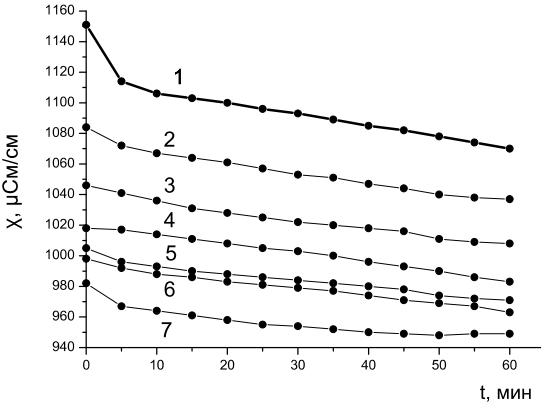


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности в созревшем ЦСР во времени при комнатной температуре с NaCl в конц.: $1{,}99\cdot10^{-5}$ (1), $3{,}99\cdot10^{-5}$ (2), $5{,}98\cdot10^{-5}$ (3), $7{,}97\cdot10^{-5}$ (4), $9{,}95\cdot10^{-5}$ (5), $11{,}93\cdot10^{-5}$ (6), $13{,}9\cdot10^{-5}$ (7) моль/л

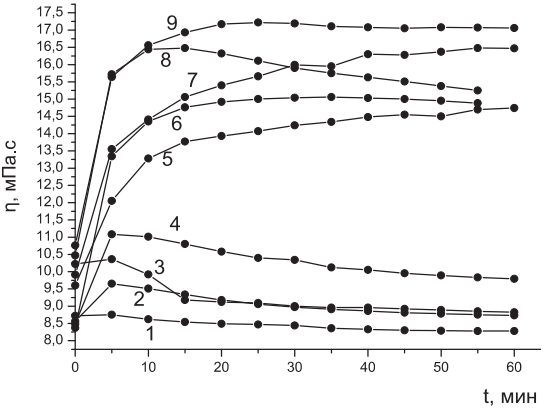


Рис. 4. Изменение вязкости гидрогелей с ЦСР и NiCl2 в разных концентрациях: $1{,}99\cdot10^{-5}$ (1), $3{,}99\cdot10^{-5}$ (2), $5{,}98\cdot10^{-5}$ (3), $7{,}97\cdot10^{-5}$ (4), $9{,}95\cdot10^{-5}$ (5), $11{,}93\cdot10^{-5}$ (6), $13{,}9\cdot10^{-5}$ (7), $15{,}87\cdot10^{-5}$ (8), $19{,}8\cdot10^{-5}$ (9) моль/л

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки РФ в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4. 1325. 2014/К), Государственного задания «Обеспечение проведения научных исследований» на базе ЦКП Тверского государственного университета и программы У.М.Н.И.К. (гос. контракт №5334ГУ1/2014 от 24.03.15).

ЛИТЕРАТУРА

1. П.М. Пахомов, М.М. Овчинников, С.Д. Хижняк, М.В. Лавриенко, W. Nierling, M.D. Lechner // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 1. С.73—79.
2. П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров. Супрамолекулярные гели. Тверь, 2011. С. 272.

Реологические исследования растворов неорганического полимера (полиоксихлорида алюминия)

А.В. Антусёва, Г.Г. Печерский, Ю.Р. Кускильдина

БелНИПИнефть, Гомель, Белоруссия

a.antuseva@beloil.by

В нефтегазодобывающей промышленности среди физико-химических методов интенсификации добычи нефти из низкопроницаемых пластов (карбонатный коллектор) прогрессивным способом увеличения охвата заводнением является обработка их потокоотклоняющими гелеобразующими композиционными материалами на основе водных растворов хлорида или гидроксохлорида алюминия. Определяющее значение для эффективного применения таких композиций имеют их реологические свойства. Исследование посвящено изучению физико-химических свойств водных растворов хлорида или гидроксохлорида алюминия.

С целью разработки гелеобразующей технологии с использованием недефицитных и недорогих химических реагентов, постоянно ведется мониторинг номенклатуры химических реагентов, выпускаемых промышленностью Республики Беларусь. Особый интерес вызывает полиоксихлорид алюминия — продукт, производство которого налажено в г. Гомель, Республика Беларусь.

В качестве компонента для гелеобразующей композиции исследовали образцы двух реагентов — источников хлористых солей алюминия:

— образец алюминий полиоксихлорид жидкий, марка А (ТУ BY 400258949.007-2011 с изм. № 1);

— образец алюминий полиоксихлорид жидкий, марка Б (ТУ BY 400258949.007-2011 с изм. № 1).

Реологическое поведение растворов реагента исследовали на реометре PhysicaMCR 301 (AntonPaar, Австрия), оснащенном измерительной системой CP75 (типа «конус-плоскость», диаметр 75 мм). Определяли изменение эффективной вязкости растворов в диапазоне скорости сдвига 1—1000 $с^{-1}$ при 20 °С, сравнивая между собой марки А и Б.

Результаты реологических исследований товарных растворов полиоксихлорид алюминия марок А и Б представлены на рисунке, из которого видно, что при скоростях сдвига $\gamma < 100$ $с^{-1}$ эффективная вязкость раствора марки А имеет постоянную величину и не зависит от величины сдвиговых деформаций, ее значение составило 5 мПа·с, то есть является ньютоновской жидкостью. Раствор полиоксихлорида марки Б более вязкий, то есть имеет улучшенные реологические характеристики, чем раствор марки А и обладает выраженной псевдопластичностью. Будучи

закачанным в нефтяной пласт, раствор марки Б за счет повышенной вязкости будет снижать подвижность нагнетаемой воды в большей степени, способствуя эффективному извлечению остаточных запасов нефти. Как видно из рисунка в области низких сдвиговых нагрузок, соответствующих скорости движения флюида в пласте (1—10 $с^{-1}$), эффективная вязкость раствора варьирует от 139 до 143 мПа·с. В области высоких сдвиговых нагрузок (10—1000 $с^{-1}$) наблюдалось отклонение зависимости $\eta = f(\gamma)$ от линейного закона. Эффективная вязкость растворов с увеличением скорости сдвига в указанном интервале снижалась с 139 до 102 мПа·с.

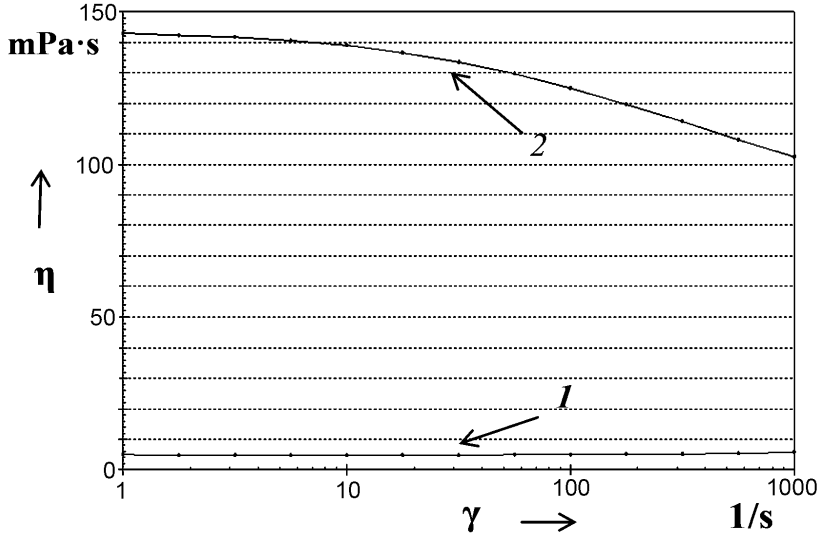


Рисунок. Зависимость эффективной вязкости товарных растворов полиоксихлорид алюминия марок А (*1*) и Б (*2*) от скорости сдвига при 20 ºС

В целом, вязкость растворов полиоксихлорида алюминия как марки А, так и марки Б — технологически приемлема и не создаст сложностей при закачке растворов в пласт.

Таким образом, с целью увеличения добычи нефти и сдерживания темпов обводнения продукции добывающих скважин перспективным может явиться внедрение технологии повышения нефтеотдачи пластов посредством закачки через нагнетальную скважину, эксплуатирующую карбонатный коллектор, водного раствора полиоксихлорида алюминия. Для этих целей может быть рекомендован реагент марки Б, водные растворы которого обладают гомогенностью, обеспечивающей хорошую фильтруемость в поровом пространстве коллекторов, улучшенными реологическими характеристиками.

Реологические свойства керамических изделий на основе бентонита и каолина

Д.М-К. Артыкова, Б.Б. Тюсюпова, С.М. Тажибаева, К.Б. Мусабеков

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

dana_artykova@kaznu.kz · dmk260482@gmail.com

Полезные ископаемые имеют огромные значение для народного хозяйства. Многие Казахстанские месторождения глин сейчас считается узнаваемым, например, как Тагансий бентонит, потому как Таганский бентонит является монодисперсным. И в этой связи Таганский бентонит на сегодняшний день изучены в достаточной мере [1–3]. О каолинитовых глинах Коскудыкского месторождения имеются мало сведений, хотя Коскудыкский каолинит является тонкодисперсным и имеет несколько преимуществ, например, минерал имеет природный терракотовый цвет, также здесь не менее важным считается чистота минерала, после обжига приобретает твердость камня. Так основную массу Коскудыкской каолинитовой глины составляет около 80 % каолинита. Так, для отрасли керамических изделий считается экономически выгодным, если сырая глина не требует дополнительных глубоких обработок в стадиях производства керамических изделий. Не смотря на это разные виды глин не всегда соответствуют требованиям производства керамических изделий и требованиям физико-химической механики.

При производстве облицовочного кирпича и керамических плит из глинистых минералов важную роль играет формуемость глинистого теста. [4–7]. Она устанавливается на основе детального анализа всех структурно-реологических характеристик теста. Однако, формование керамических изделий и предметов художественного промысла из пасты глины в керамических заводах ведется в основном эмпирически без научного обоснования. Изменением структурно-механических свойств и типа можно устранить многие дефекты керамической пасты. Весьма распространенным, особенно в технике, методом регулирования свойств глинистых паст является механическая обработка. В результате такой обработки можно достичь таких результатов, как изменение образования и количества контактов в сплошной структуры, тем самым можно будет достичь изменения в структуре структурно-механических свойств. На данный момент регулирование структурно-механических свойств с помощью механических обработок и исследование влияния определенных компонентов на процесс структурообразования глин может дать важные результаты в развитии науки в области реологических свойств гидросуспензии глинистых минералов. А также подобные результаты также могут способствовать развитию научных направлений

как разработка буровых растворов из глин и регулирование их реологических свойств, получение органоглин, разработка изготовления керамических масс, получение минеральных адсорбентов из глин и т.п. Изменяя структурно-механические свойства глидросуспензии представляется возможным получить новые материалы из глин с заданными свойствами. В связи с этим, целью работы является исследование и регулирование структурно-механических свойств высококонцентрированной глинистой суспензии.

В работе исследованы два вида глины — Коскудыкский каолинит и Таганский бентонит. Определены структурно-механические каолинитовой и бентонитовой глины для определения деформационных характеристик глины на приборе Вейлера-Ребиндера [7].

Нами экспериментально установлено, что водно-глинистая паста Коскудыкского месторождения в естественном виде имеет деформационные величины: $\gamma'_0 = 58\%$, $\gamma'_1 = 22{,}5\%$, $\gamma'_{пл} = 19{,}5\%$ и относится к *нулевому структурно-механическому типу.* Это указывает на плохую формуемость керамических масс из естественной Коскудыкской глины.

Также водно-глинистая суспензия Таганского бентонита по характеру развития деформаций относится к пятому типу, и имеет деформационные величины: $\gamma'_0 = 0{,}04\%$, $\gamma'_1 = 0{,}06\%$, $\gamma'_{пл} = 99{,}9\%$ и относится *к пятому структурно-механическому типу*. В суспензиях преобладающее развитие быстрых эластических деформаций (нулевой и третий типы) указывает на большую устойчивость глинистых суспензий, что делает их весьма пригодными для приготовления буровых растворов и на плохую формуемость керамических масс [7]. Значительное развитие пластических деформаций (пятый, четвертый типы) свидетельствует о хорошей текучести суспензий. Массы, относящие к этим типам, легко деформируются и проявляет склонность к пластическому разрушению, т.е. к свилеобразованию в керамическом производстве.

Также рассмотрены особенности адсорбции катионных поверхностно-активных веществ — цетилтриметиламмония бромида, цетилпиридиния бромида и тетрабутиламмония йодида на поверхности глинистых частиц Таганского месторождения. Показано, что кислотоактивированный Таганский бентонит обладает относительно высокой сорбционной способностью и сравнительно высокими значениями удельной поверхности, чем обогащенный и термоактивированный виды Таганского бентонита. Результаты ИК-спектроскопии и сканирующего электронного микроскопа подтверждают модификацию поверхности глинистых частиц катионными поверхностно-активными веществами. Показана возможность модификации частиц кислотоактивированного Таганского бентонита четвертичными аммониевыми солями за счет катионобмена и электростатических сил взаимодействия.

Таким образом, рассмотрены структурно-механические свойства и структурно-механические типы водных суспензий глин Таганского и

Коскудыкского месторождений. Данные водноглинистые пасты Коскудыкского и Таганского месторождения не удовлетворяет этим критериям. Согласно теории [2] качественные керамические массы должны характеризоваться определенными критериями, например эластичностью $\lambda < 0{,}5$—$0{,}6$; пластичностью $\Pi \leq (6—8)\cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$; периодом релаксации $\theta \geq 400$—450 с и должны лежать в области второго структурно-механического типа. Водорастворимые полимеры адсорбируясь, изменяет толщину гидратных пленок, характер контактов и преобразуя кристаллическую структуру глинистых минералов. Преобразование кристаллической структуры минерала в свою очередь приводит к изменению как дисперсности частиц и толщины гидратных пленок, так и типов контактов и их пространственного размещения. Таким способом, изменяя характер структурообразования, имеется возможность управления и регулирования деформационными свойствами керамических паст.

ЛИТЕРАТУРА
1. ТОО «Таганский бентонит». Паспорт предприятия. http://businessnavigator.kz/ru/branch/TOO_TAGANSKIY_BENTONIT_2972/
2. Таганский бентонит // БЭНГ. http://www.ngpedia.ru/id190012p1.html
3. Цэрна В.В., Юрьев П.О., Костин И. В., Рассказова Е. В. Исследование влияния механоактивированных слоистых минералов на основные технологические свойства ПГС.
4. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. — Киев: Вища школа, 1977. Т. 1. 268 с.
5. Ничипоренко С.Н. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. — Киев: Наукова думка, 1968. 147 с.
6. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики (практикум). Киев: Вища школа, 1977. Ч. 3. 141 с.
7. Артыкова Д.М-К., Мусабеков К.Б. Структурообразование в суспензии каолинитовой глины Коскудыкского месторождения // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2008. Т. 49, № 1. С.197—202.

Динамика межфазной границы раздела процесса кристаллизации в гетерофазной системе

С.М. Асадов

Институт катализа и неорганической химии НАНА,
Баку, Азербайджан

salim7777@gmail.com

Ниже рассмотрим явление растворимости примесей и ее влияние на стабильность межфазной границы раздела жидкость — твердое тело в процессе роста монокристаллов. В процессе кристаллизации также как и в процессе очистки, как правило, имеется большая разница в растворимости примесей между расплавом и кристаллом. Примесные

частицы имеют тенденцию диффундировать преимущественно в жидкость. При росте кристалла примеси могут отделяться от твердой фазы и транспортироваться от межфазной границы раздела в расплав. Это проявляется в образовании веществ, содержащих растворенные примеси, которые обогащают межфазную границу раздела вблизи фронта кристаллизации. Количественно это различие в растворимости в межфазной границе определяется коэффициентом распределения, который представляет собой в нашем случае степень отторжения растворенных веществ (примесей) из твердого состояния в жидкость. Процесс кристаллизации протекает при условии, что растворенное вещество распределяется между двумя фазами в зависимости от величины этого коэффициента и массовых коэффициентов диффузии каждой отдельной примеси. Скорость изменения фронта кристаллизации определяет степень диффузии пограничного слоя на межфазной границе раздела. При малых скоростях профиль концентрации в расплаве равномерен по всей выборке, в то время как при больших скоростях растворенное вещество будет накапливаться близко к фронту. Часто низкие скорости кристаллизации гарантируют равновесное поведение многокомпонентных систем и при этом коэффициент распределения соответствует фазовой диаграмме этой системы.

Степень граничной толщины слоя (δ) на межфазной границе раздела, зависящая от скорости движения (V) фронта кристаллизации и диффузии в жидкости (D_L) растворенного вещества без учета влияния конвекции, определяется как $\delta = D_L/V$. Для данного коэффициента диффузии D_L большие скорости в межфазной границе раздела, как правило, создают «ловушки» для растворенного вещества в небольшой области вплоть до границы раздела. Формирование примесного слоя на границе жидкость — твердое тело отрицательно сказывается на процесс роста. Это может привести к крутым градиентам концентрации, которые вызывают морфологические нестабильности, т.е. происходит рост дендритов . Включение примесей в формированный кристалл приводит к образованию дефектов, которые вызывают рекомбинацию и снижают эффективность изготовленных образцов.

С учетом выше указанных цель работы — в рамках законов физико-химической механики выбор модель неустойчивости фронта кристаллизации для дальнейшего моделирования процесса кристаллизации химического соединения.

Процесс, необходимый для поддержания стабильного фронта кристаллизации, когда она подвергается произвольному синусоидальному возмущению вида $I(x, t) = \delta(t) \sin(\omega t)$, представим в рамках динамической теории устойчивости межфазной границы в виде схемы (рисунок).

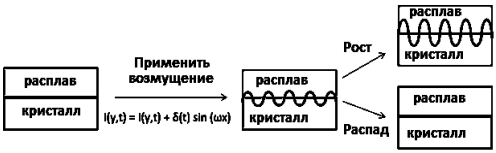


Рисунок. Схема для анализа неустойчивости фронта кристаллизации вблизи межфазной границы раздела.

Предположим, что в процессе кристаллизации расплава поверхностное натяжение и температурные градиенты на каждой стороне межфазной границы обеспечивают стабильность и способствуют затуханию возмущения. С другой стороны концентрационный градиент расплава (жидкости) вблизи межфазной границы раздела, вызванный плохой растворимостью вещества (примеси), способствует росту возмущения.

Физико-химическое объяснение этого явления заключается в следующем: при учете возмущения плоской поверхности межфазной границы тепловые и концентрационные поля также находятся в возмущенном состоянии. Холмы или впадины синусоидальной волны впереди или позади остальной части поверхности оказываются в термически неблагоприятной ситуации. Если кончик твердого тела, кристаллизующегося из жидкости, окружена доменом, который находится при более высокой температуре (выше температуры плавления), то тепло будет поступать из жидкости в твердое тело для уравновешивания теплового профиля. Температурные градиенты, проявляющиеся в виде теплового потока, затем являются стабилизирующей силой.

Стабилизирующий эффект поверхностного натяжения определяется тем, что оно всегда стремится минимизировать площадь поверхности межфазной границы раздела системы. Следовательно, низкая свободная энергия плоской морфологии межфазной границы является предпочтительной по сравнению с высокой свободной энергией изогнутой поверхности. С другой стороны, градиенты концентрации являются дестабилизирующим процессом при кристаллизации расплава, содержащего примесь. Из экспериментов известно, что градиенты концентрации могут преодолеть стабилизирующие действие тепловых градиентов и межфазной свободной энергии.

Дестабилизирующий эффект в межфазной границе раздела можно представить следующим образом: эффект точки плавления впадины синусоидальной волны из-за наличия растворенных веществ создает концентрационное переохлаждение близко к переднему краю границы раздела. Т.е. в результате перераспределения примеси в расплаве перед фронтом кристаллизации образуется некий слой, в пределах которого расплав оказывается переохлаждённым. При высоком переохлаждении жидкости её кончик выступает в расплав и может не быть немедленно окружен областью более высокой температуры, так как переохлаждение понижает температуру вокруг этого кончика и действует в качестве противодействующей силой к потоку тепла, поступающего из жидкости. Если переохлажденный кончик жидкости преодолевает тепловой поток и поверхностное натяжение, то морфология поверхности в межфазной границе раздела процесса кристаллизации меняется от планарной к ячеистой структуре, и степень гладкости плоскости поверхности раздела нарушается. Формирующиеся клеточные образования, например при росте металлов и сплавов, являются предшественниками дендритной

структуры в литейных процессах. Образование таких дендритов, например для полупроводниковых систем, вредно, так как обычно стремятся получить кристаллы с морфологически гладкой поверхностью.

Рассмотрим условие устойчивости межфазной границы раздела и оценим, как стабильность зависит от массы и энергии переноса с учетом свойства материала. Представим систему, содержащую фазы жидкость -твердое тело, находящуюся в стационарном состоянии с постоянной скоростью кристаллизации на границе раздела фаз. Например, это эквивалентно тому, что в установке для выращивания монокристалла вещества печь движется со скоростью V относительно этого вещества. С учетом этих условий и динамической теории устойчивости [1] рассмотрим аналитическое выражение для роста или убывания возмущения. Условия устойчивости учитывают зависимое отношение частот между возмущением градиента скорости замораживания фронта кристаллизации относительно возмущения к его скорости, так что

$$F(\omega)=\frac{V\omega\left\{-2T_M\Gamma\omega^2\left[\omega^*-\left(\frac{V}{D_l}\right)p\right]-\left(G'+G\right)\left[\omega^*-\left(\frac{V}{D_l}\right)p\right]\right\}+2mG_c\left[\omega^*-\left(\frac{V}{D_l}\right)p\right]}{\left(G'-G\right)\left[\omega^*-\left(\frac{V}{D_l}\right)p\right]+2\omega mG_c} \qquad (1)$$

где $F(\omega) = \dot{\delta}/\delta$, ω — угловая частота, V — скорость изменения поверхности, T_M — температура плавления, Γ — капиллярная постоянная, D_l — коэффициент диффузии растворенного вещества в жидкости, G' и G — градиенты температуры кристалла и расплава на межфазной границе раздела, соответственно, умножаются на среднюю проводимость $\bar{k} = 0.5\times(k_s + k_l)$, m — наклон линии ликвидуса на фазовой диаграмме изучаемой бинарной системы, G_c — градиент концентрации на границе раздела, $p = 1 - k_{seg}$, k_{seg} — коэффициент распределения (сегрегации). Здесь принимается, что плоская поверхность устойчива, если $F(\omega) < 0$ для всех $\omega > 0$. В заключение можем записать

$$\omega^*=\frac{V}{2D_l}+\left[\left(\frac{V}{2D_l}\right)^2+\omega^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (2)$$

Исходя из полученных данных и указанной математической модели выполнили анализ устойчивости процесса кристаллизации, которая включает переходные эффекты, переменные поверхностные скорости и конечную область. Для этого определили условия, обеспечивающие адекватное описание переходных процессов и динамику массопереноса в обеих фазах

системы жидкость — твердое тело. Уравнения были аппроксимированы с помощью метода конечных разностей [2] и решены с помощью программы MATLAB. Значения параметров и свойств, используемых при моделировании, были согласованы с тестируемыми данными для кремния.

В качестве примера использовали углерод как единственную примесь, присутствующую в расплаве сульфида галлия с концентрацией 40 частей на миллион [3], что является характерным содержанием в бинарном сульфиде галлия. Была проведена аппроксимация тепловых и концентрационных профилей в результате кристаллизации слоистого соединения типа $A^{III}B^{VI}$ на примере сульфида галлия. В частности, определена зависимость изменения скорости движения межфазной границы раздела от толщины межфазной границы при активном охлаждении.

ЛИТЕРАТУРА
1. Mullins W.W., Sekerka R.F. Stability of a Planar Interface during Solidification of a Dilute Binary Allow. Journal of Applied Physics, 35:444–451, 1964.
2. Ozisik N.M. Finite Difference Methods in Heat Transfer. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1994.
3. Чурбанов М.Ф., Вельмужов А.П., Суханов М.В. Способ получения особо чистых сульфидов *p*-элементов III группы периодической системы. C01G1/12, C01G15/00, C01F7/70. Патент РФ №2513930. 2014.

Изменение реологических свойств тяжелого котельного топлива при добавлении обезвоженного карбонатного шлама

Г.Р. Ахметвалиева[1], Р.В. Хабибуллина[1], Д.Р. Салихзянова[1], Ф.И. Бурганова[1], Д.В. Ермолаев[2], Э.Р. Зверева[1]

[1] Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия
[2] Исследовательский центр проблем энергетики КазНЦ РАН, Казань, Россия

gu_94@mail.ru

Качество топочного мазута, применяемого как аварийное, резервное и растопочное топливо на электростанциях и в котельных, является определяющим фактором эффективности работы теплоэнергетических установок. Наблюдаемое в настоящее время снижение качества котельного топлива за счет увеличения в таком топливе доли тяжелых остаточных фракций из-за более глубокой переработки нефти, в частности, ухудшение его вязкостно-температурных характеристик, приводит к значительным энергетическим и экономическим затратам при его использовании. Необходимость улучшения качества топочного мазута и

уменьшения выбросов вредных веществ в атмосферу требует изыскания эффективных и недорогих способов, одним из которых является добавление в топливо специальных веществ — присадок [1-4], разрушающих пространственную структуру смолисто-асфальтеновых веществ мазута, за счет чего улучшаются однородность топлива, его реологические характеристики и повышается качество распыливания. В качестве присадок к топливу обычно применяют органические вещества различной структуры, а в последнее время также используют наночастицы металлов, оксидов, карбидов, нитридов.

В данной работе нами было проведено изучение возможностей добавления к мазуту присадки из обезвоженного карбонатного шлама, являющегося отходом процесса химводоочистки тепловых электростанций. Карбонатный шлам обладает комплексом специфических физико-химических свойств, среди которых следует отметить разнообразный химический состав (карбонаты кальция, гидрооксиды магния и железа, соединения алюминия и т.д.), а также обусловленную его нано- и микроразмерной структурой высокую дисперсность и поверхностную активность. В наших предыдущих работах [1,2] было показано, что добавление карбонатного шлама в концентрациях до 0.5 мас.% заметно улучшает реологические характеристики топочного мазута. Однако наряду с наблюдаемыми положительными эффектами при добавлении к мазуту присадок минерального характера увеличивается его зольность. Исследования показали, что при использовании карбонатного шлама в концентрации 0.1 мас. % зольность увеличивается в 3 раза, а для концентраций 0.5 мас. % — уже в 10 раз [5]. Поэтому в данной работе рассмотрено воздействие карбонатного шлама в концентрации 0.1 мас. % на вязкостные характеристики котельного топлива. Кроме того, проведенные на базе котлоагрегата ТГМ-84Б ст. № 7 Набережно-Челнинской ТЭЦ ОАО «Генерирующая компания» промышленные испытания показали, что присадка в виде обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки в количестве 0.1 мас. % позволяет химически связывать серу, содержащуюся в мазуте, которая обычно выделяется в атмосферу в процессе его сгорания. За счет этого снижаются выбросы оксидов серы в атмосферу. Результаты промышленных испытаний показали снижение выбрасываемых оксидов серы на 36.5 мас. % при сернистости топлива 3.5 мас. % [5].

Для исследований были взяты образцы высокосернистого топочного мазута марки М100 производства Нижнекамского НПЗ, используемого на ТЭЦ г. Казани в качестве аварийного и резервного топлива. Состав топочного мазута марки М100 представлен в основном парафиновыми (49,2 %) и ароматическими (42,6 %) углеводородами. Подготовленные пробы мазута и мазута с присадкой на его основе были исследованы с помощью ротационного вискозиметра Rheomat RM 100 для нахождения значений динамической вязкости при различных скоростях сдвига. Динамическая вязкость пропорциональна напряжению сдвига, возникающему в изучаемом образце мазута, помещенном в узкий зазор

между вращающимся и неподвижным коаксиальными цилиндрами. При проведении исследований угловая скорость вращения цилиндра варьировалась в широких пределах — от 2 до 300 $с^{-1}$. Определялся вращающий момент, пропорциональный тангенциальному напряжению в кольцевом зазоре, который преобразовывался в электрический сигнал. Значения вязкости вычислялись при помощи встроенного микропроцессора, анализирующего изменения крутящего момента и скорости сдвига. Измерения вязкости мазута производились при двух температурах (65°С и 70°С) и различных скоростях сдвига. Работа вискозиметра управлялась с персонального компьютера через программное обеспечение VISCO-RM SOFT. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Вязкость исследованных в настоящей работе образцов чистого мазута имеет небольшие значения, что говорит о его высоком качестве. При 65 °С (рис.1, слева) вязкость остается практически постоянной в течение всего эксперимента, т.е. мазут ведет себя как ньютоновская жидкость, а значит, представляет собой почти свободнодисперсную систему. Это бывает в том случае, когда достаточно большие ассоциаты молекул высокомолекулярных алканов или смолисто-асфальтеновых компонентов не связаны между собой, поскольку разделены частицами мелкодисперсной фракции. Сплошная структурная сетка в объеме образца не образована, а течение носит слоистый характер.

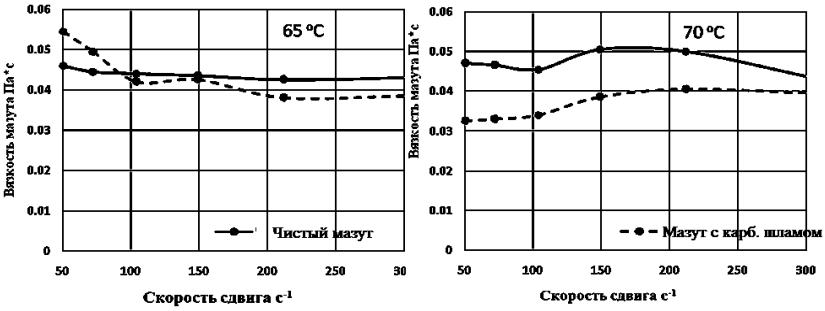


Рис. 1. Зависимость динамических вязкостей проб чистого мазута и мазута с добавлением 0.1 мас. % карбонатного шлама от скорости сдвига при температурах 65 °С и 70 °С

Известно, что мазуты характеризуются аномальным поведением вязкостных характеристик. При повышении температуры до 70 °С (рис. 1, справа) характер зависимости изменяется: вязкость чистого мазута сначала уменьшается на определенном участке кривой до 105 $с^{-1}$, а затем растет, достигая максимума при приближении скорости сдвига значения в 170-180 $с^{-1}$, и вновь происходит уменьшение вязкости, начиная с 200-210 $с^{-1}$.Это означает усиление взаимодействия между

крупными ассоциатами молекул или их увеличение. Такое поведение объясняется присутствием в топочном мазуте высокомолекулярных алканов и смолисто-асфальтеновых компонентов, образующих пространственную структуру, и ее разрушением в результате механического воздействия.

Добавление присадки — карбонатного шлама в мазут приводит к уменьшению вязкости мазута при температуре 65 °С (рис.1, слева), начиная со 100 $с^{-1}$ как по отношению к значениям, характерным для чистого мазута, так и в зависимости от градиента скорости перемещения слоев, что связано с тем, что частицы карбонатного шлама адсорбируются на поверхности парафинов и других структурных соединениях мазута и не дают образовываться прочным пространственным структурам.

При повышении температуры до 70 °С (рис. 1, справа) характер зависимости изменяется: вязкость мазута с присадкой, имея меньшие значения по сравнению с вязкостью чистого мазута, в зависимости от градиента скорости перемещения слоев растет на протяжении почти всей кривой, достигая максимума при приближении скорости сдвига значений 210—220 $с^{-1}$. Это означает, что при повышении температуры происходит усиление взаимодействия между ассоциатами молекул. Наблюдаются процессы, приводящие к возникновению препятствующих движению связей между слоями и. как следствие, к увеличению вязкости даже при высоких температурах. Кроме того, определенную роль играет тот факт, что нано- и микрочастицы карбонатного шлама могут выступать в роли структурообразующих центров, вокруг которых под действием избыточной поверхностной энергии наночастиц образуются упорядоченные слои компонентов материала матрицы [6,7]. Косвенно эта концепция подтверждается увеличением плотности образцов топлива с присадкой карбонатного шлама с концентрацией 0.1 мас. % [5].

Проведенные исследования реологических свойств образцов чистого мазута и мазута с присадкой карбонатного шлама с концентрацией 0.1 мас. % показали снижение вязкости при различных температурах (65 °С и 70 °С) и различных скоростях сдвига (50—300 $с^{-1}$). Таким образом, использование карбонатного шлама приводит к снижению вязкости топлива при небольшом увеличении зольности мазута, происходящее наряду с уменьшением коррозионной активности топлива и при значительном снижении выбросов оксидов серы в атмосферу [5]. Полученные результаты позволяют предполагать значительную экономическую эффективность использования карбонатного шлама в качестве присадки к котельному топливу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-00731-а).

ЛИТЕРАТУРА
1. Зверева Э.Р., Мингалеева Г.Р., Хабибуллина Р.В., Ахметвалиева Г.Р. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 73-75.
2. Zvereva E.R. Zueva O.S., Khabibullina R.V. //Materials Science Forum. 2016. Vol. 870. P. 666–670.
3. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В., Мингалеева Г.Р., Ахметвалиева Г.Р., Салихзянова Д.Р., Хатмуллина З.Ф. //Химия и технология топлив и масел. 2016. № 5. С. 15–19.
4. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В., Хатмуллина З.Ф., Дремичева Е.С. // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 1–2. С. 28–36.
5. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Дремичева Е.С., Хабибуллина Р.В., Идиятуллин Б.З., Макарова А.О., Ахметвалиева Г.Р., Салихзянова Д.Р., Хатмуллина З.Ф. Улучшение эксплуатационных и экологических характеристик жидких органических котельных топлив добавками, включающими углеродные нанотрубки // Отчет за 2016 г. по гранту РФФИ № 16-08-00731. 81 с.
6. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. Влияние углеродных наноматериалов на реологические характеристики гетерогенных систем / Сборник статей XXIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» — Москва: ИФХЭ РАН, 2016. С. 279-288
7. Zvereva E.R. Zueva O.S., Khabibullina R.V., Makarova A.O. // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11. P. 2950-2954.

Улучшение реологических свойств водоугольных суспензий при добавлении углеродных нанотрубок

Г.Р. Ахметвалиева[1], Э.Р. Зверева[1], А.О. Макарова[1], Д.В.Ермолаев[2], Ю.К. Монгуш[1], О.С. Зуева[1]

[1] Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия
[2] Исследовательский центр проблем энергетики КазНЦ РАН, Казань, Россия

gu_94@mail.ru

Промышленные запасы угля значительно больше и равномернее распространены по земному шару, чем совокупные запасы нефти и газа, а в энергетическом эквиваленте многократно их превосходят. Именно поэтому в последние годы в России и в других странах возрос интерес к использованию в малой и средней энергетике угля и приготовленного на его основе водоугольного топлива (ВУТ) — жидкого композиционного топлива на основе измельченного угля и воды. К преимуществам водоугольного топлива следует отнести: экологическую безопасность, а также пожаро- и взрывобезопасность на всех стадиях его производства, транспортирования и использования; снижение вредных выбросов в ат-

мосферу. Основной проблемой при использовании ВУТ является высокая вязкость суспензии при необходимой концентрации измельченного угля [1]. Разработка методов управления вязкостными характеристиками за счет изменения состава ВУТ является весьма актуальной задачей [2–5]. Целью данного исследования явилось изучение влияния на вязкостные свойства ВУТ добавок углеродного наноматериала.

В качестве добавок были использованы многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) углеродного наноматериала «Таунит» (http://www.nanotc.ru), диспергированные в водной дисперсии додецилсульфата натрия (ДСН, анионный ПАВ) с концентрацией 100 мМ и в дипроксамине (хорошо растворимый в маслах неионогенный ПАВ, http://www.kazanorgsintez.ru). Выбор указанных ПАВ диктовался их распространенностью и имеющимся у авторов опытом работы с ними [6–8]. Предварительные опыты по исследованию реологических свойств ВУТ с добавлением нанотрубок заставили нас отказаться от использования дипроксамина, который давал неплохое результаты в случае топливных мазутов, но достаточно сильно увеличивал вязкость ВУТ [2,3,9]. Напротив, добавление УНТ, диспергированных в водных дисперсиях ДСН привело к замечательным результатам, приведенным на рис. 1, слева, где наблюдалось снижение динамической вязкости ВУТ примерно в 2 раза. К сожалению, наблюдаемые для ВУТ результаты очень сильно зависят не только от концентрации наночастиц и среды их диспергирования, но и от химического и фракционного состава угольной пыли топливной суспензии, и поэтому не всегда могут быть воспроизводимыми. В данной работе мы попытались изучить зависимость вязкости ВУТ от концентрации наночастиц УНТ для образцов ВУТ, различающихся своим фракционным составом.

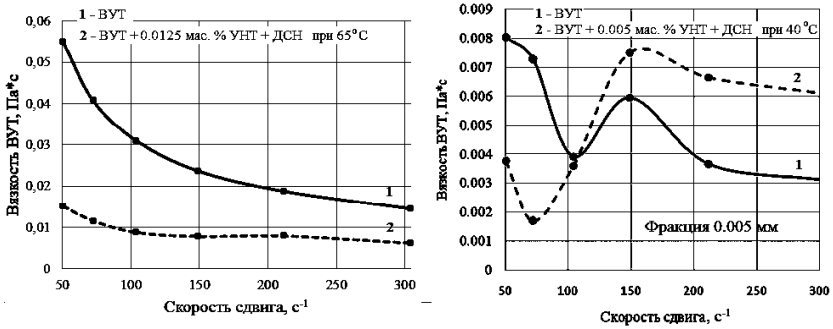


Рис. 1. Динамическая вязкость образцов ВУТ в зависимости от скорости сдвига в присутствии углеродных нанотрубок и без них. Слева: ВУТ без разделения на фракции при 65 °С; справа: ВУТ, приготовленное на основе фракции частиц угля размером 0.005 мм при 40 °С

Пробы водоугольного топлива были сделаны на основе тощего угля Кузнецкого месторождения. Приготовление образцов водоугольной суспензии проводилось следующим образом: дробленый уголь из бункера направлялся на измельчение в вибрационную мельницу. Из полученной угольной пыли были взяты пробы, которые подвергались ситовому анализу на виброустановке и последующему фракционированию. Частицы с определенными размерами взвешивались и подавались в смеситель, в который дозировалась дистиллированная вода из мерной емкости и готовилась водоугольная суспензия путем перемешивания компонентов. В данной работе были изучены водоугольные суспензии с размерами частиц угля 0.05 мм и 0.005 мм. Доля угля в суспензии составляла 30%. Концентрация углеродного наноматериала в суспензии варьировалась от нуля до 0.0125 мас. %.

Исследование концентрационных зависимостей условной вязкости при различных температурах (рис. 2), проведенное на вискозиметре Энглера ВУ-М-ПХП позволило в некоторой степени изучить особенности структурообразования, происходящего в присутствии наночастиц и выявить наиболее оптимальные концентрации углеродного наноматериала, при которых снижение условной вязкости будет наибольшим. Выяснилось, что в случае обеих исследованных фракций в диапазоне рассмотренных температур минимум условной вязкости наблюдается вблизи концентрации 0.005 мас. % УНТ.

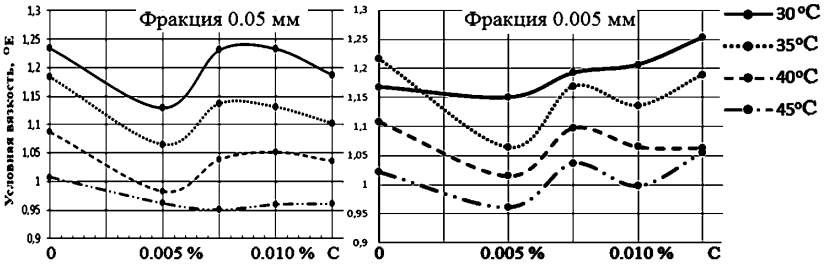


Рис. 2. Зависимость условной вязкости проб ВУТ, приготовленных на основе фракций частиц угля с размерами 0.05 мм и 0.005 мм от концентрации УНТ для температур 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C

Поскольку основной задачей является снижение вязкости ВУТ при его прохождении по трубопроводам, нами также была исследована динамическая вязкость образцов приготовленных водоугольных суспензий при различных скоростях сдвига с помощью ротационного вискозиметра Rheomat RM 100. Измерения вязкости водоугольного топлива производились при тех же температурах (30 °C, 35 °C, 40 °C и 45 °C) и

различных скоростях сдвига до 300 $с^{-1}$. Работа вискозиметра управлялась с персонального компьютера через программное обеспечение VISCO-RM SOFT. Результаты экспериментов для одного из образцов (фракция 0.005 мм, температура 40°С) представлены на рис. 1, справа. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для других образцов при других температурах имеет примерно такой же характер. Наблюдалось значительное снижение вязкости на малых скоростях сдвига (особенно до 70 $с^{-1}$), далее вязкость образцов с нанотрубками начинает расти, но вплоть до скорости 100 $с^{-1}$ она все же остается меньшей, чем вязкость чистого ВУТ, а затем наблюдается заметное увеличение динамической вязкости примерно до 150 $с^{-1}$, а потом опять наблюдается снижение вязкости по мере увеличения скорости течения жидкости. Такое поведение указывает на возникновение дополнительного структурообразования во всем объеме образца, которое наблюдается как в отсутствие УНТ, так и при их наличии, на что указывает то, что на рис. 1, справа, кривые 1 и 2 имеют принципиально одинаковый характер. Однако следует отметить, что наличие углеродных нанотрубок ускоряет процесс структурообразования, на что указывает смещение минимума в область меньших скоростей сдвига.

В целом, предложенная ранее и развитая нами концепция образования гетеросфер [9], на наш взгляд, позволяет в значительной степени объяснить аномальное реологическое поведение многокомпонентных систем в присутствии наночастиц. В рамках этого представления наночастицы выступают в роли структурообразующих центров, вокруг которых под действием избыточной поверхностной энергии наночастиц образуются упорядоченные слои компонентов материала матрицы, т.е. возникают надмолекулярные образования. При малых концентрациях наночастиц упорядоченные (и, вероятно, более плотные) образования, размер которых обуславливается как дисперсионной средой, так и видом наночастиц и может доходить до 1 мкм, на вязкость среды не влияют. В этом случае вязкость по-прежнему определяется дисперсионной средой. Увеличение концентрации наночастиц приводит к почти полному структурированию в объеме образца, при которой гетеросферы становятся разделенными тонкими прослойками менее плотной части дисперсионной среды. При этом плоскость скольжения от приложенной деформации будет приходиться, в основном, именно на эту прослойку, приводя к возникновению послойного сдвигового течения. Последующее увеличение концентрации наночастиц приводит к сцеплению гетеросфер и увеличению вязкости до первоначальных, а в некоторых случаях и до больших значений.

Воздействие напряжения сдвига при исследовании динамической вязкости в области сцепления гетеросфер должно приводить сначала к частичному разрушению гетеросфер, а при больших скоростях сдвига

— к их полному разрушению. Этот процесс должен сопровождаться уменьшением вязкости. Несмотря на то, что анизотропная форма наночастиц (в первую очередь это касается УНТ, длина которых в наших образцах в среднем варьирует от 50 до 500 нм при среднем диаметре нанотрубок 15—20 нм [6]) может приводить к образованиям не идеально сферической формы, возможен разворот надмолекулярных образований и их ориентация в направлении действия сил, что не мешает послойному сдвиговому течению.

Таким образом, проведенные исследования вязкости образцов ВУТ показали возможность значительного уменьшения вязкости ВУТ при малых скоростях сдвига (до 100 $с^{-1}$) при введении присадки — углеродного наноматериала в концентрации 0.005 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-00731-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Наноматериалы и нанотехнологии в энергетике / Под редакцией Шамсутдинова Е.В. и Зуевой О.С. — Казань, изд-во Каз. гос. энерг. ун-та. В 2 томах.
2. Zvereva E.R., et al. // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11. P. 2950–2954.
3. Zvereva E.R., et al. // IJPT. 2016. Vol. 8 (4). P. 26744–26752.
4. Zvereva E.R., et al. //Material Science Forum. 2016. Vol. 870. P. 666-670.
5. Зверева Э.Р. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 5 (597). С. 15–19.
6. Губайдуллин А.Т. и др. //Известия АН. Сер. химическая. 2016. № 1. С. 158–166.
7. A.O. Borovskaya, B.Z. Idiatullin, O.S. Zueva // J. Phys. Conf. Ser., 2016. Vol. 690. № 012030.
8. Зуева О.С. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 5. С. 1–7.
9. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. Влияние углеродных наноматериалов на реологические характеристики гетерогенных систем / Сборник статей XXIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» — Москва: ИФХЭ РАН, 2016. С. 279–288.

Влияние реологических добавок различной природы на текучесть расплавов полисульфона

А.Б. Баранов, И.Д. Симонов-Емельянов

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

qsefdesx@gmail.com

В настоящее время широко используются теплостойкие полимерные материалы на основе полисульфона. Обладая высокими теплофизическими, диэлектрическими и физико-механическими свойствами их используют в электротехнике, медицине и машиностроении. Одна из

основных проблем при переработки полисульфона является высокая вязкость расплава. Повышение температуры снижает вязкость расплава, однако возникает вероятность возникновения термоокислительной деструкции полимера и как результат ухудшение эксплуатационных характеристик и внешнего вида изделий. В связи с этим для снижения вязкости используют процессинговые добавки различной природы. В данной работе приведены результаты исследований влияние процессинговых добавок и их содержания на реологические свойства расплавов полисульфонов.

В качестве объектов исследования были выбраны: отечественный ПСФ марки ПСФ-190 (АО «Институт пластмасс») и процессинговые добавки разной химической природы и строения молекулярной цепи - олигомерный силсесквиоксан (ОСС), полиметилсилоксан (ПМС) и фторсодержащая добавка (ФД).

Процессинговые добавки вводили в ПФС-190 на двушнековом экструдере английской фирмы «Baker Perkins» марки MP-2015 при температуре рабочей зоны цилиндра 290—292 °С, головки — 275—280 °С, скорость вращения шнеков составляла 35—40 об/мин.

Исследование влияние концентрации процессинговых добавок на вязкость расплавов полисульфона снимали на капиллярном вискозиметре «Dynisco» LCR-7000 (США) в широком диапазоне скоростей, напряжений сдвига в изотермическом режиме, при различных температурах (290—320 °С).

На рис. 1 и 2 представлены кривые течения для ПСФ-190 и композиций с процессинговыми добавками ОСС, ПМС и ФД в интервале температур переработки.

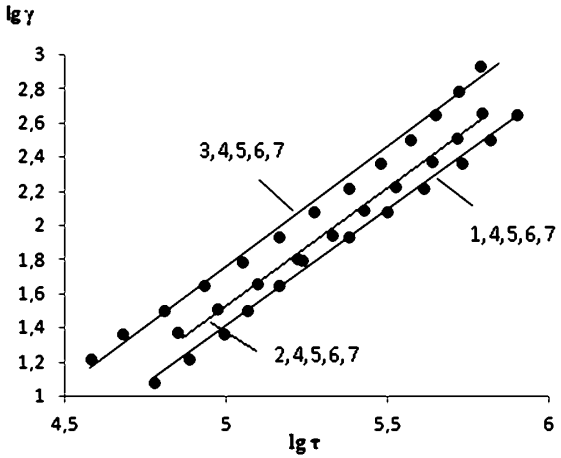


Рис. 1. Кривые течения для ПСФ-190 (1-3) и композиций на его основе с модифицирующими добавками фторсодержащей (4,5) и полиметилсилоксановой (6,7) при их содержании 0,1 масс. % (4) и 1,0 масс. % (5) при разных температурах: 290 °С (1,4,5,6,7), 300 °С (2,4,5,6,7) и 320 °С (3,4,5,6,7).

Из данных, приведенных на рис. 1 следует, что введение реологических добавок ПМС и ФД в различных концентрациях в полимерную матрицу ПСФ-190 практически не оказывает существенного влияния на текучесть расплава в интервале температур 290-320ºС. При этом вязкость расплава практически не изменяется и не наблюдается эффекта скольжения, которое характерно при введении несовместимых смазок и разделении компонентов при течении. Вероятно, это связано с тем, что при высоких температурах 290-320ºС происходит растворение малых количеств (0,1—1,0 масс. %) фторорганической и полиметилсилоксановой добавок в полисульфоне.

На рис. 2. представлены кривые течения для ПСФ марки ПСФ-190 модифицированные олигомерной силсесквиоксаной добавкой (ОСС).

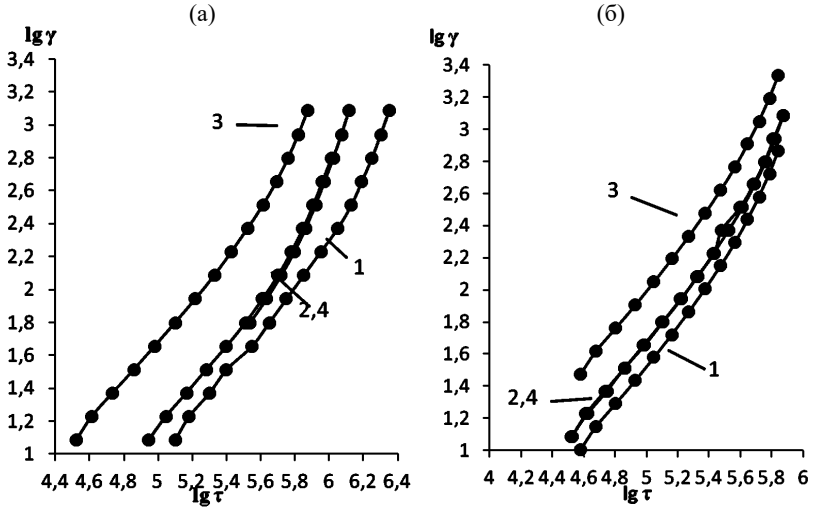


Рис. 2. Кривые течения для ПСФ-190 (1) модифицированные реологической добавкой ОСС при ее концентрации 1 масс. % (2), 2,5 масс. % (3), 5масс.% (4) при температурах 290 °С (а) и 320 °С (б).

Из рис. 2 видно, что наибольший эффект снижения вязкости расплава ПСФ-190 наблюдается при введении 2,5 масс. % олигомерного силсесквиоксана (ОСС). Дальнейшее увеличение содержания этой добавки до 5масс. % приводит к снижению текучести композиций. Аналогичные результаты были получены в работе [4], в которой было показано, что увеличение концентрации силсесквиоксана до 10 масс. % не приводит к снижению вязкости расплава ПСФ.

На рис. 3 приведены зависимости вязкости композиций на основе ПСФ-190 от содержания ОСС при постоянной скорости сдвига (630 $с^{-1}$).

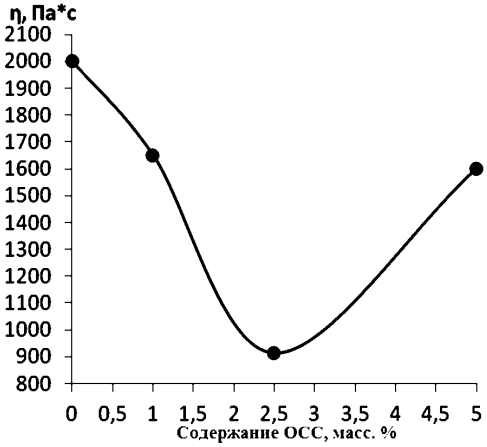


Рис. 3. Зависимость вязкости при 290 °С ПСФ-190 от содержания олигомерной силсеквиаксановой добавки ОСС.

Из рис. 3 следует, что при введении ОСС в ПСФ марки ПФС-190 в количестве 2,5 масс. % наблюдается резкое снижение вязкости в ~ 2,5 раза (с 2000 до 850 Па · с) и улучшение его переработки в изделия. Дальнейшее увеличение содержания ОСС до 5 масс. % приводит к повышению вязкости до 1600 Па с. Вероятно, повышение вязкости при введении 5—10 масс. %[4] ОСС связано с достижением уже при содержании 2,5 масс. % предела растворимости ОСС в ПСФ-190 при 290 °С. Известно [5], что при фазовом разделении, в области, лежащей между бинодалью и спинодалью диаграммы фазового состояния бинарной системы, формируется стабильная микроэмульсия ОСС в полимере. Микроэмульсии подобного типа обладают экстремальными свойствами, в том числе, наблюдается эффект резкого снижения вязкости.

Таким образом показано, что химическая природа процессинговой добавки и ее содержание существено влияет на термодинамическую совместимость с ПСФ-190 в области высоких температур переработки (290—320 °С)

Определено оптимальное содержание ОСС добавки (2,5 масс. %) в ПСФ-190, при которой вязкость расплава полимера снижается в ~ 2,5—3 раза (с 2000 до 850 Па · с) в зависимости от температуры, скоростей и напряжений сдвига.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные добавки. Справочник. Цвайфель Х. и др Перевод с англ. под. ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011, с. 1139-1146

2. Оценка эффективности действия и выбор реологических добавок для переработки полимерных материалов. И. Д. Симонов-Емельянов, П. В. Суриков, А. А. Юркин. М. МИТХТ. 2016г.,№9 с. 56-61

3. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. // Сб. «Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов». М.: МИТХТ, 2014. С. 75
4. Paul J. Jones, Robert D. Cook, et al. POSS Nanocomposite. New Delhi. 2010.
5. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров М.: Химия, 1979, 279 с.

Поверхностная реология монослоев легочных фосфолипидов при больших деформациях

А.Г. Быков, Б.А. Носков

Санкт-Петербургский государственный университет

ag-bikov@mail.ru

Работа легких в организме человека и разрушение пен в результате коалесценции пузырьков связаны с деформациями межфазной границы, содержащей поверхностно-активные вещества (ПАВ). Отклик межфазной границы на малые деформации, который выражается в изменении поверхностного натяжения, определяется динамической поверхностной упругостью. Несмотря на то, что в реальных условиях относительные деформации могут быть значительными, практически все исследования динамических поверхностных свойств ограничиваются малыми деформациями, для которых отклик системы оказывается линейным. Существующие методы обработки нелинейного отклика для поверхностной реологии позволяют определять только степень отклонения от линейного поведения. Поверхностная упругость при этом рассчитывалась только из данных основной гармоники, вклад высших гармоник при этом не учитывался.

В случае сдвиговой объемной реологии для анализа нелинейного отклика системы на большие деформации использовался метод разложения напряжений, который позволял разделить сигнал на упругую и вязкую составляющие. Основное отличие дилатационной от сдвиговой реологии заключается в том, что значительный вклад в нелинейный отклик вносят как четные, так и нечетные гармоники. Это происходит из-за того, что при деформациях сдвига состояние системы не зависит от направления деформации, в то время как при деформациях сжатия/растяжения оно сильно меняется. Недавно было показано, что для описания нелинейного отклика в поверхностной реологии необходимо пользоваться обобщенным методом разложения напряжений, который учитывает наличие четных высших гармоник (1). В этом случае сигнал разделяется на упругую, вязкую и две вязкоупругие составляющие. С помощью данного метода разложения напряжений удалось не только оценить степень нелинейности, но и определить величину динамической

поверхностной упругости при больших деформациях. При этом упругость при сжатии отличалась от упругости при растяжении.

В данной работе для проверки получаемых с помощью этого метода результатов, обобщенный метод разложения напряжений использовали для нанесенных (нерастворимых) монослоев октадецилдиметилфосфиноксида (ОДФО) с хорошо известной зависимостью упругости от поверхностной концентрации. Сравнение результатов, полученных для больших и малых деформаций, показали, что с увеличением деформации динамическая поверхностная упругость начинала заметно меняться. В результате измерения при разных степенях деформации удалось получить зависимость поверхностной упругости не только от поверхностного давления (концентрации), но и от величины деформации (Рисунок 1).

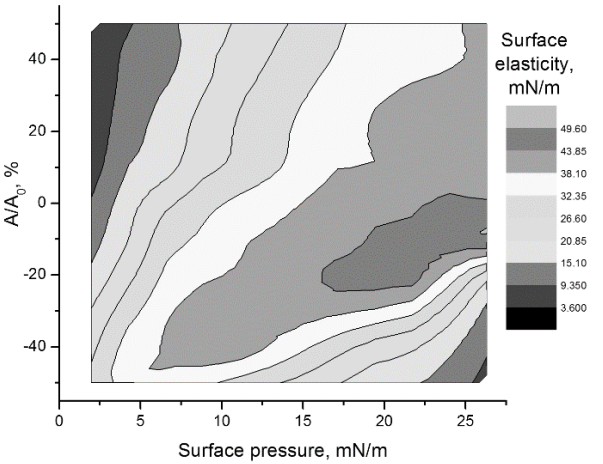


Рисунок 1. Зависимость динамической поверхностной упругости от поверхностного давления и величины деформации для нанесенных монослоев фосфиноксида.

Таким образом, метод разложения напряжений позволяет определить поверхностную упругость для больших деформаций и при нелинейном отклике системы. Недавно для объемной сдвиговой реологии был предложен подход, позволяющий вычитать из общего отклика системы данные от малых деформаций, т.е. выделять отклик системы соответствующий определенной степени деформации (2). Такой же подход может быть использован для поверхностной дилатационной реологии. В этом случае метод разложения напряжений использовался для анализа сигналов, полученных для двух деформаций, например, 40 и 50%. Затем, амплитуда отклика, соответствующая меньшим деформациям, вычитались из амплитуды отклика для больших деформаций (Рисунок 2А). На основе такого модифицированного метода разложения напряжений уда-

лось определить величину поверхностной упругости, которая характеризовала состояние поверхностного слоя непосредственно в точке максимальной деформации. Эти результаты хорошо согласовывались с результатами для линейного поведения системы при малых деформациях (Рисунок 2В), кроме того этот метод позволил определить упругость вблизи коллапса поверхностного слоя (поверхностное давление 32,5 мН/м).

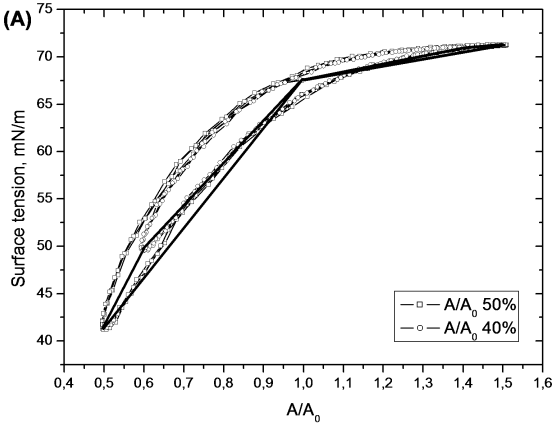


Рисунок 2А. Зависимости поверхностного натяжения от площади поверхности для ОДФО в форме фигур Лиссажу.

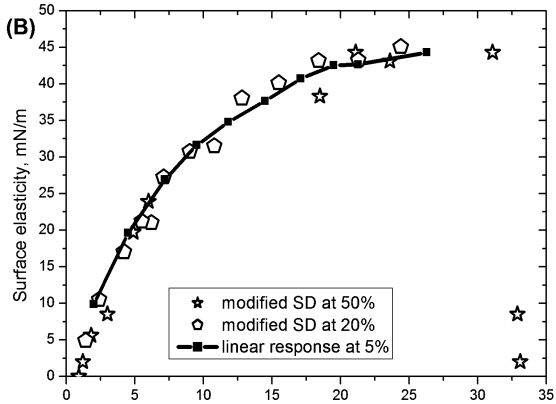


Рисунок 2В. Зависимость динамической поверхностной упругости от поверхностного давления при малых и больших деформациях (определенные с помощью модифицированного метода разложения напряжений).

Таким образом, в отсутствии релаксационных процессов вся нелинейность отклика на большие деформации связана с изменением состояния поверхностного слоя из-за изменений концентрации ПАВ, а не с влиянием памяти системы. Кроме того, в этом случае можно пытаться определить величину отклика поверхностного слоя при больших деформациях, опираясь на данные зависимости поверхностной упругости от поверхностной концентрации (поверхностного давления) при малых деформациях (Рисунок 3).

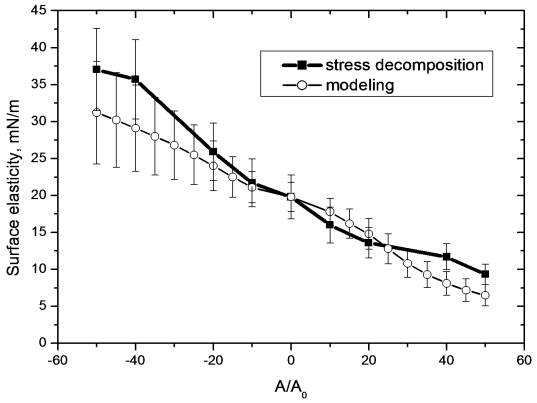


Рисунок 3. Зависимость динамической поверхностной упругости от величины деформации измереная в ходе эксперимента и смоделированная на основе данных для линейного отклика.

Применение модифицированного метода разложения напряжений для исследования нанесенных монослоев ДПФХ (дипальмитоилфосфатидилхолин) позволило впервые определить дилатационную поверхностную упругость в динамических условиях при крайне низких значениях поверхностного натяжения межфазной границы (до 1 мН/м) (Рисунок 4А). Также была проведена оценка влияния добавок холестерина и ДПЭА (дипальмитоилфосфатиэтаноламин) на поверхностную упругость в этих условиях. Оказалось, что наличие других компоненнтов приводит к увеличению поверхностной упругости, однако, величина минимального поверхностного натяжения, которое достигается при сжатии смешанного монослоя, также увеличивалась. Кроме того, удалось определить отклик системы на большие деформации в условиях близких к физиологическим (Рисунок 4В).

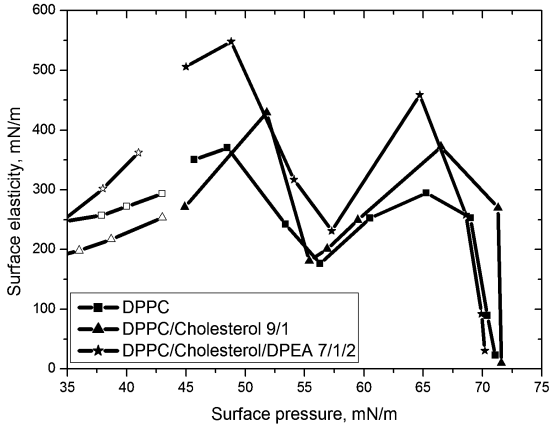


Рисунок 4А. Зависимость динамической поверхностной упругости от поверхностного давления для нанесенных чистых монослоев ДПФХ и смешанных с холестерином и ДПЭА.

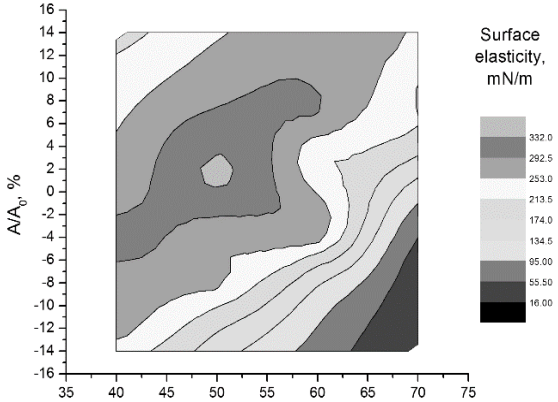


Рисунок 4В. Зависимость динамической поверхностной упругости от поверхностного давления и величины деформации для нанесенных монослоев ДПФХ.

Таким образом, в ходе данной работы впервые удалось определить динамические поверхностные свойства модельной системы легочных фосфолипидов в условиях близких к физиологическим.

ЛИТЕРАТУРА
1. A.G. Bykov, L.Liggieri , B.A.Noskov , P.Pandolfini , F.Ravera , G.Loglio. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 222, 110-118.
2. S. O. Ilyin, A. Ya. Malkin, V. G. Kulichikhin Application of Large Amplitude Oscillatory Shear for the Analysis of Polymer Material Properties in the Nonlinear Mechanical BehaviorPolymer Science, Ser. A, 2014, Vol. 56, No. 1, pp. 98–110.

Комплексная оценка реологических свойств зерна ржи, ржаной хлебопекарной муки и ржаного теста

Н.Ю. Быкова[1], В.Я. Черных[2]

[1] ООО «СНК», Москва, Россия
[2] Центр реологии пищевых сред НИИХП, Москва, Россия

polybiotest@rambler.ru · aquamarine-neo@mail.ru

При существующей нестабильности технологических свойств ржаной муки, поступающей на хлебопекарные предприятия, формирование современных принципов управления качеством ржаного хлеба, с учетом действующей системы «НАССР» и способов приготовления полуфабрикатов, должно быть связано с созданием многопараметрических критериев определения физико-химических, в том числе реологических параметров зерна ржи и ржаной муки.

Это позволит объективно классифицировать потенциальные возможности перерабатываемого сырья и дифференцированно выдавать рекомендации по управлению стадиями процесса производства ржаных видов хлеба.

Поэтому целью настоящей работы является формирование методологии определения технологических свойств ржи и ржаной муки на основе создания современных многопараметрических методов контроля их физико-химических, в том числе реологических характеристик, позволяющих объективно оценивать и эффективно использовать внутренние ресурсы сырья.

Анализ научно-технической литературы и совокупности накопленных экспериментальных данных позволили сформулировать некоторые принципы управления качеством ржаного хлеба:

— разработка многопараметрических, в том числе и инструментальных методов контроля технологических свойств ржи и продуктов ее переработки;

— установление критических точек физико-химических характеристик зерна ржи и ржаной муки;

— управление хлебопекарными свойствами ржаной муки, с учетом установленных критических точек её физико-химических характеристик;

— управление режимами протекания технологических операций процесса производства ржаного хлеба, с учетом установленных критических точек реологических и биотехнологических параметров полуфабрикатов;

— разработка современных инструментальных методов контроля показателей текстуры мякиша ржаного хлеба.

Одними из объективных и оперативных параметров, отражающих технологические свойства зерна ржи являются показатели его твердозерности — это характеристики, которые отражают структурно-механические или реологические свойства зерна, например, при его измельчении [1, 2, 3].

В ходе работы были исследованы физико-химические характеристики зерна ржи 6 регионов РФ (Алтайский край (*АК*), Волгоградская (*ВО*), Курская (*КО*), Омская (*ОО*), Новосибирская (*НО*) и Пензенская (*ПО*) области) и полученной из него ржаной обойной муки и осуществлен поиск корреляционной взаимосвязи между контролируемыми параметрами.

Определение показателей твердозерности исследуемой ржи проводили с применением информационно-измерительной системы (ИИС) на базе прибора Do-Corder C3 с измельчающим устройством, которая позволила установить следующие параметры [2]:

— максимальное значение крутящего момента ($M_{кр.}$, Н·м) на приводе конического вальца измельчающего устройства;

— количество удельной механической энергии ($S_{уд.}$, кДж/кг·на СВ), затраченное на измельчение зерна с учетом его влажности;

— индекс прочности ($I_{пр.}$, Н·м/%·на СВ) — отношение величины максимального крутящего момента ($M^{max}_{кр.}$, Н·м) к выходу муки ($B_{м.}$, %), полученной при просеивании шрота через сито с определенным размером ячеек.

Для более объективной оценки твердозерности зерна ржи нами был выбран интегральный показатель «индекс прочности». В ходе работы была выявлена корреляционная взаимосвязь между показателем твердозерности — индексом прочности ($I_{пр.}$) и содержанием белка ($G_{бел.}$) (рис. 1) [2]. Коэффициент корреляции составил $r = +0{,}95$.

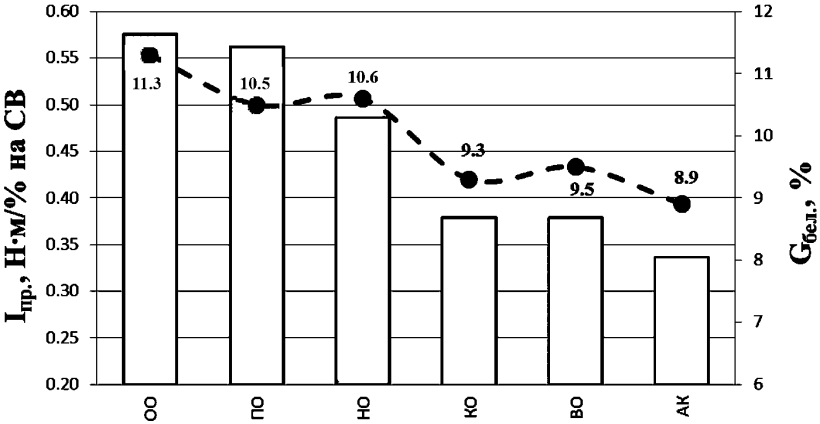


Рисунок 1. «Индекс прочности» проб зерна ржи (Iпр.,Н·м/%·на СВ) и массовая доля белка (Gбел.,%) вырабатываемой из него ржаной обойной муки

Для всеобъемлющей оценки технологических свойств ржаной муки был разработан многопараметрического метод контроля. Принципиальным его отличием является то, что в нем дополнительно к оценке реологического поведения клейстеризованной суспензии — «числу падения» привлекаются и реологические параметры ржаного теста, которые по аналогии с «силой» пшеничной муки будут давать интегральную оценку состояния всех биополимеров ржаной муки, обусловливающих её хлебопекарные свойства.

Основную роль здесь играют параметры замеса ржаного теста, которые с одной стороны отражают хлебопекарные свойства муки (начиная с процесса ее гидратации и заканчивая образованием коагуляционной структуры теста), а с другой — дают информацию для расчета рациональной влажности теста при замесе и продолжительности смешения рецептурных ингредиентов.

Оценка реологического поведения полученных проб ржаной обойной муки осуществлялась по параметру прессования [4]. Установлено, чем больше величина среднего эквивалентного диаметра частиц муки, тем меньше величина её сжатия при прессовании.

Данная корреляционная взаимосвязь (r = +0,91) между средним эквивалентным диаметром частиц муки, который определялся с помощью прибора «ГИУ-1» и параметром прессования, который контролировали с помощью прибора «Структурометр СТ-2», в перспективе позволяет последний использовать для оценки крупности помола зерновых культур.

В ходе работы нами было установлено, что оптимальное значение среднего эквивалентного диаметра частиц ржаной обойной муки (критическая точка) находится в пределах 100—120 мкм.

Интегральной же оценкой технологических свойств зерна и муки является совокупность органолептических и физико-химических показателей качества готовых изделий, полученных после проведения пробной лабораторной выпечки [1, 4]. По результатам проведенных выпечек пробы ржаного хлеба, изготовленного из муки, полученной из зерна ржи, поступившей из двух регионов – Волгоградская область и Алтайский край, в совокупности имели лучшие физико-химические и органолептические показатели качества. Данные пробы муки, имеющие вязкость ржаного теста в среднем 277,0 ± 2,0 кПа·с, по своему химическому составу отличались меньшим содержанием белка (8,9 – 9,5%) по сравнению с другими пробами (рис. 2) [4].

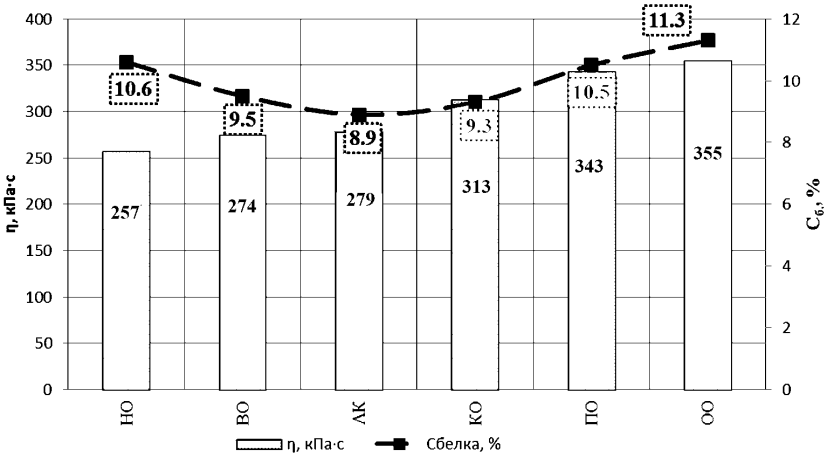


Рисунок 2. Значения вязкости ржаного теста после замеса, приготовленного из проб ржаной обойной муки, с учетом массовой доли белка в муке

Показатель «индекс прочности» для ржи из данных регионов в среднем составил 0,36±0,02 Н·м/(%·с.в.).

Таким образом, на основании проведенных исследований для комплексной оценки хлебопекарных свойств зерна ржи и ржаной обойной муки установлены необходимые физико-химические характеристики и их рациональные значения — предварительные критические точки.

Такое увеличение количества контролируемых физико-химических показателей качества зерна ржи и ржаной муки позволит более объективно оценивать технологические свойства перерабатываемой партии муки и, затем, выдавать рекомендации по корректировке её хлебопекарных свойств и управлению стадиями процесса производства ржаного хлеба.

ЛИТЕРАТУРА
1. Л.Я. Ауэрман. Технология хлебопекарного производства. СПб: Профессия, 2002. 415 с.
2. Н.Ю. Быкова, В.Я. Черных, А.В. Осипова, А.Д. Терехов. Оценка технологических свойств зерна ржи и продуктов его переработки // Хлебопродукты. 2016. № 6. С. 42.
3. Г.А. Егоров. Управление технологическими свойствами зерна. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2000. 348 с.
4. В.Я. Черных, Н.Ю. Быкова. Многопараметрический метод контроля технологических свойств ржаной хлебопекарной муки // Хлебопродукты. 2015. № 12. – С. 44.

Гидродинамика композитной капли с высоковязкой оболочкой при течении простого сдвига в узком канале

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

[1] Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
[2] Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

vagnerserge@gmail.com

Механическая переработка эмульсий и полимерных смесей, сопровождается деформацией и распадом дисперсной фазы [1–3]. Таким образом, детальное понимание этих процессов является принципиально важной фундаментальной задачей. Установлено, что при сдвиговом течении в широком канале высоковязкие вязкие капли не разрушаются даже при очень больших значениях капиллярного числа[4]. Однако, такие капли могут разрушаться в узком канале при относительно небольших капиллярных числах [5,6]. Использование капель в качестве микро-

контейнеров и микрореакторов [7,8] приводит к задачам о гидродинамическом поведении композитной капли. В простейшем случае такие капли включают в себя одиночное жидкое ядро, окруженное оболочкой из другой жидкости. Очевидно, что такое включения должно влиять на картину деформации и условия разрушения капли. В данной работе исследуется гидродинамическое поведение композитной капли с маловязким ядром и высоковязкой оболочкой при сдвиговом течении в узком канале между параллельными пластинками.

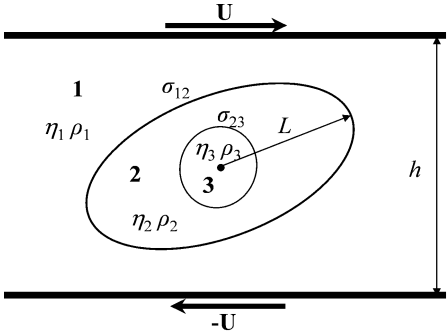


Рисунок 1. Расчетная область

Рассматривается сдвиговое течение вязкой среды, содержащую 3D однородную или композитную капли, между параллельными твердыми стенками, движущимися в противоположных направлениях с одинаковой скоростью U (рис. 1). Базовая скорость сдвига равна $\dot{\gamma} = 2U/h$. Расстояние между стенками канала равно h, а радиусы невозмущенной капли и ядра равны a и b, соответственно. Вязкость ядра η_3 композитной капли предполагается равной вязкости η_1 сплошной среды, тогда как вязкость оболочки η_2 существенно больше. Плотности ρ_1, ρ_2 и ρ_3 всех компонентов среды приняты равными друг другу. Межфазные натяжения между жидкими компонентами равны σ_{12}, σ_{23} и σ_{13}.

Гидродинамическое поведение рассматриваемых капель определяется величиной отношения вязкостей $m = \eta_2/\eta_1$, капиллярным числом $Ca = \eta_1 a\dot{\gamma}/\sigma_{12}$, отношением внутреннего и внешнего радиусов капли $R = b/a = 0.6$ и параметром конфайнмента $n = 2a/h$. Относительное удлинение определялось отношением L/a (рис.1). Течение рассматриваемой системы описывается уравнениями Навье-Стокса и условиями несжимаемости:

$$\rho_i\left(\frac{\partial \boldsymbol{u}_i}{\partial t} + (\boldsymbol{u}_i \cdot \nabla)\boldsymbol{u}_i\right) = -\nabla p_i + \nabla\left[\eta_i\left(\nabla \boldsymbol{u}_i + \left(\nabla \boldsymbol{u}_i\right)^T\right)\right] + \boldsymbol{F}_{ij} \qquad (1)$$

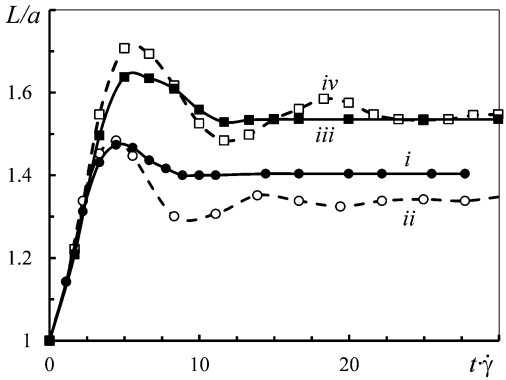
$$\nabla \cdot \boldsymbol{u}_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3)$$

где $\boldsymbol{u}_i$ — вектор скорости, p — давление, F_{ij} — объемная сила, учитывающее капиллярное давление Лапласа и сосредоточенная на межфазных границах. Уравнение (1) решается численно методом конечных объемов, реализованного на базе пакета OpenFOAM [9]. Уравнение для давления

получается с помощью алгоритма PISO. Положение межфазной границы вычисляется с использованием метода объемов жидкости VOF (Volume of fluid) [10].

Рисунок 2. (а) Эволюция относительного удлинения однородной (сплошная линия) и композитной (пунктирная линия) капель во времени при течении сдвига в канале с $n = 0.4$ при $Ca = 0.4$ (i, ii) и 0.6 (iii, iv), соответственно. (б) Формы однородной и композитной капель, соответствующие их стационарному и предельному удлинениям.

(а)

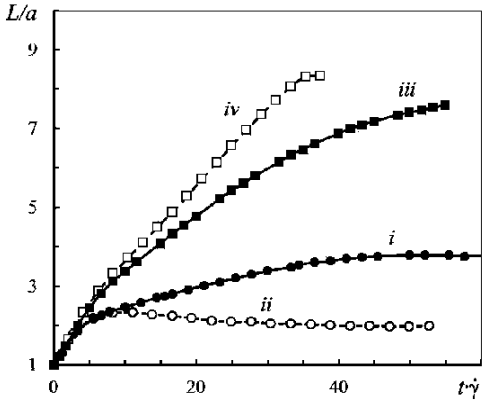


(б)

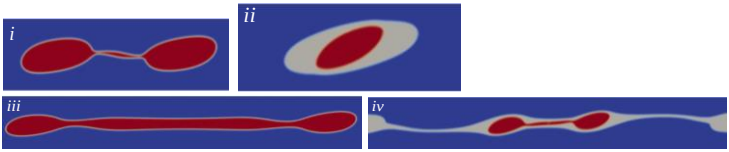
Рассматривается композитная капля с отношением вязкостей $m = \eta_2/\eta_1 = 5$ и отношением радиусов капли $R = b/a = 0.6$. Такое же отношение вязкостей принималось и для однородной капли. На рисунке 2а представлены рассчитанные кривые изменения относительного удлинения однородной и композитной капли во времени в процессе течения простого сдвига в достаточно широком канале ($n = 0.4$) при капиллярных числах $Ca = 0.4$ и 0.6. Видно, что однородная и композитная капля не разрушаются и достигают стационарных деформаций. Важно отметить, что наличие маловязкого ядра приводит к осцилляциям полного удлинения композитной капли при рассмотренных значениях капиллярных чисел. В то же время, растяжение однородных капель проходит через выраженный максимум и быстро приходит к стационарному значению. На рисунке 2б показаны соответствующие стационарные формы однородной капли (i, iii) и композитной капель (ii, iv). Сравнения показывает, что при $Ca = 0.4$ удлинение композитной капли меньше, чем однородной. Увеличение капиллярного числа до 0.6 приводит к заметной деформации и продольной ориентации маловязкого ядра.

Рисунок 3. (а) Эволюция относительного удлинения однородной (сплошная линия) и композитной (пунктирная линия) капель во времени при течении сдвига в канале с $n = 0.8$ при $Ca = 0.4$ (i, ii) и 0.6 (iii, iv), соответственно. (б) Формы однородной и композитной капель, соответствующие их стационарному и предельному удлинениям.

(а)



(б)



В узком канале ($n = 0.8$) распад однородной капли происходит при меньшем значении капиллярного числа $Ca = 0.4$ (рис. 3б, i), тогда как композитная капля не разрушается и достигает стационарного состояния (рис. 3б, ii). В то же время при $Ca = 0.6$ разрушаются обе капли (рис. 3б, iii and iv). Любопытно отметить, что распад композитной капли заданного состава происходит путем отделения крайних частей оболочки, тогда как маловязкое ядро локализуется в оставшейся средней части, распадаясь в ней на три части. При этом скорость ее растяжения выше скорости деформации однородной капли (рис. 3а, кривые iii and iv).

Таким образом, распад композитной капли происходит при бОльших значениях критического капиллярного числа, чем у соответствующей однородной капли. На рисунке 4 представлена зависимость удлинения однородной и композитной капель от параметра конфайнмента n при разных значениях капиллярных чисел. Предельные деформации перед разрывом обозначены звездочкой. Видно, что при малых значениях n деформация однородной и композитной капель мала и практически не зависит от капиллярного числа. Однако, увеличение n приводит к резкому росту относительного удлинения обоих капель, которое заканчивается их распадом. Разрушение капель с увеличением капиллярного числа происходит при меньших значениях параметра конфайнмента. Сравнение полученных результатов показывает, что при прочих равных

условиях разрушение композитной капли возникает в более узких каналах, чем у однородных. Таким образом, можно сделать вывод о стабилизирующем воздействии маловязкого ядра.

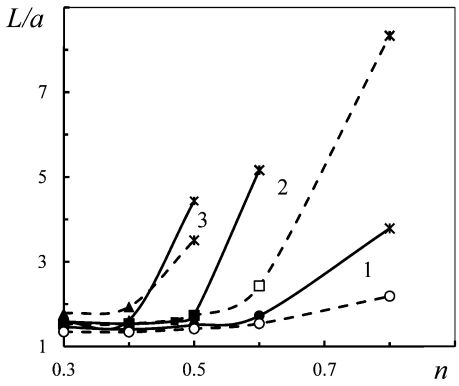


Рисунок 4. Зависимость стационарных и предельных деформаций однородной (сплошная линия) и композитной капель (пунктирная линия) от параметра конфайнмента n при разных капиллярных числах $Ca = 0.4$ (1), 0.6 (2) и 0.8 (3).

Исследовано влияние маловязкого ядра на процессы деформации и разрушения композитной капли с высоковязкой оболочкой при течении простого сдвига в условиях конфайнмента. Расчеты показали, что при рассмотренных капиллярных числах в широком канале высоковязкая однородная и композитная капли не разрушаются. Сужение канала, напротив, способствует распаду как однородной, так и композитной капель. При этом, увеличение параметра конфайнмента приводит к снижению критического капиллярного числа. Маловязкое ядро деформируется и распадается вместе с высоковязкой оболочкой. Такой характер процесса деформации приводит к стабилизации композитной капли, а ее распад происходит при бóльших значениях капиллярного числа, чем у высоковязкой однородной капли.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Tucker C L and Moldenaers P 2002 Annu. Rev. Fluid Mech. 34 177–210
[2] Stone H A 1994 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **26** 65-102
[3] Puyvelde P V, Velankar S and Moldenaers P 2001 Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 6 457 – 463
[4] Grace H P 1982 Chem. Eng. Commun. **14** 225-277
[5] Janssen P J A, Vanaroye A, Van Puyvelde P, Moldenaers P and Anderson P D 2010 *J. Rheol.* **54** 1047-1060
[6] Ioannou N, Liu H, Oliviera M and Zhang Y 2017 *Micromachines* **8** 57
[7] Teh S-Y, Lin R, Hung L-H and Lee A P 2008 *Lab. Chip* **8** 198-220
[8] Guo M T, Rotem A, Heyman J A and Weitz D A 2012 *Lab. Chip* **2**, 2146–2155
[9] Weller H G, Tabor G, Jasak H and Fureby C 1998 *Comput. Phys.* **12** 620–63
[10] Hirt C W and Nichols B D 1981 J. Comp. Phys. 39 221–225

Исследование реологического поведения растворов полиакрилонитрила с добавками тетраэтоксисилана

Л.А. Варфоломеева[1], И.Ю Скворцов[2], П.В. Суриков[1] В.Г. Куличихин[2]

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

[2] Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

varfolomeeva.lidia@mail.ru

Углеродные и карбидокремниевые волокна используются для армирования композиционных материалов, применяемых в различных сферах промышленности, таких как аэрокосмическая, атомная и др. Свойства композиционных материалов, армированных волокном, определяются его свойствами и напрямую зависят от адгезии волокна к матрице. Получение гибридных углерод-карбидокремниевых волокон позволит влиять на ряд параметров волокна, такие как адгезия волокна к связующему, коэффициент линейного термического расширения, тепло- и электропроводность, а также термостойкость.

В литературе исследован ряд способов получения гибридных волокон с добавлением карбида кремния: получение гибридных карбид-кремниевых волокон в процессе формования путем добавления золя ТЭОС/ТГФ в раствор ПАН [1], синтез ПАН в среде образовавшегося золя ТЭОС [2], пропитка ПАН волокна кремнийорганикой с последующей карбонизацией [3]. В то же время, метод синтеза частиц оксида кремния из кремнийорганических соединений в растворе ПАН и формование волокон из гетерофазных растворов с последующим его восстановлением в карбид кремния при термолизе, до сих пор не был исследован.

Данная работа является первым этапом разработки нового способа введения кремнийсодержащих добавок в волокна ПАН для получения гибридных углерод-карбидокремниевых волокон и основная цель данного этапа — получение растворов ПАН с добавками ТЭОС и исследование их реологического поведения. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: 1. Приготовление растворов ПАН-ДМСО с различным содержанием ТЭОС. 2. Определение растворимости ТЭОС в ДМСО и растворе ПАН в ДМСО рефрактометрическим и интерферометрическим методами. 3. Изучение реологического поведения полученных систем на ротационных реометрах в стационарном и динамическом режимах.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования использовали: раствор терполимера акрилонитрила (нитрил акриловой кислоты 93%, метилакрилат 5,7%, итаконовая кислота 1,3% масс.) в

ДМСО с массовой концентрацией 15% и кремнийсодержащую добавку — тетраэтоксисилан $(C_2H_5O)_4Si$ марки ХЧ, (Sigma Aldrich). Осадительные составы готовили на основе ДМСО марки ХЧ и дистиллированной воды.

Экспериментальная часть. Исследуемые системы готовили последовательным добавлением компонентов в герметично закрывающиеся баночки. Массу раствора ПАН и соответствующую ей массу добавки определяли на аналитических весах OHAUS Pioneer. Были приготовлены смеси следующего состава: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 2; 5; 10; 15; 30% ТЭОС. После приготовления навесок полученные системы были смешаны на магнитной мешалке C-MAG-HS7 при температуре 50°С в течение 10 ч. Температура смешения была выбрана таким образом, чтобы, с одной стороны, снизилась вязкость раствора, обеспечив лучшее качество смешения, а с другой – нагрев был бы недостаточным для инициирования начала протекания реакции гидролитической поликонденсации ТЭОС.

Показатели преломления растворов были определены в соответствии с ГОСТ 18995.2-73 на приборе «Рефрактометр ИРФ-22» (Рис. 1а). Интерферограммы были получены на лабораторном интерферометре, позволяющем визуально наблюдать за кинетикой совмещения раствора ПАН с ТЭОС, регистрируя растворимость и направление диффузионных потоков при различных температурах. Изменение интерференционных полос во времени позволило оценить кинетику взаиморастворимости компонентов (Рис. 1б).

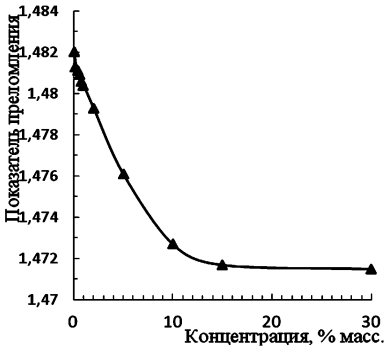
Значение показателя преломления приготовленных систем отражает концентрацию растворенного ТЭОС в системе ПАН—ДМСО—ТЭОС. Полученная зависимость показывает, что максимальная концентрация ТЭОС в растворе достигается при его введении в количестве 9% масс., а затем он выделяется в отдельную фазу, происходит расслаивание системы — показатель преломления перестает изменяться.

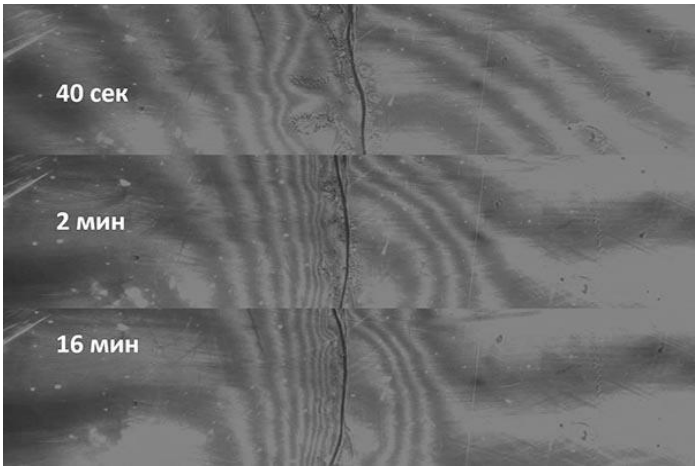
Интерферометрические картины показывают, что загибы полос наблюдаются с обеих сторон от фазовой границы, что свидетельствует о взаимном ограниченном проникновении компонентов друг в друга, это подтверждается рефрактометрическими данными.

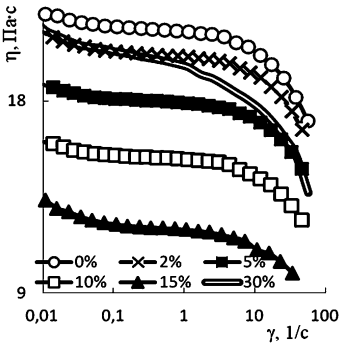
Реологические свойства растворов ПАН в ДМСО в присутствии ТЭОС были изучены на ротационных реометрах AntonPaar MCR 301 и Haake RheoStress RS600 при температуре 25 °С с использованием различных геометрий рабочего узла конус-плоскость.

На первом этапе были проведены измерения зависимостей эффективной вязкости от скорости сдвига в режиме сканирования по скорости в диапазоне 10^{-2}—10^{2} $с^{-1}$ (время сканирования одной точки 30 с, шаг сканирования 7 точек на десятичный порядок). Кривые течения для различных концентраций ТЭОС приведены на рис. 2, а концентрационные зависимости вязкости — на рис. 3.

Рис. 1. Зависимость значений показателей преломления приготовленных раствором от содержания ТЭОС %масс (а). Интерференционная картина взаимодействия ТЭОС с раствором ПАН при 25°С (б).







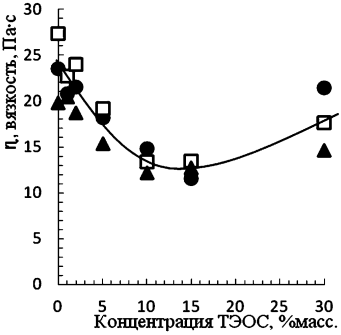


Рис. 2. Кривые течения для исследуемых образцов с различной концентрацией ТЭОС.
Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости от концентрации.

Введение до 10—15% ТЭОС в раствор ПАН приводит к монотонному снижению вязкости системы во всей области скоростей сдвига. При 30% содержании ТЭОС, система расслаивается и ее поведение качественно изменяется — вязкость снижается с повышением скорости сдвига, что характерно для эмульсий с деформируемыми каплями дисперсной фазы. При этом эффективная вязкость существенно возрастает, приближаясь к вязкости исходного раствора ПАН в ДМСО.

Анализ поведения растворов в режиме малоамплитудных колебаний, отвечающем области линейного вязкоупругого поведения, показал, что добавление ТЭОС приводит к снижению компонент комплексного модуля, модуль потерь всегда остается выше модуля упругости (рис. 4).

В области малых частот частотные зависимости модулей описываются степенными зависимостями с показателями степени, близкими к 2 (для модуля упругости) и 1 (для модуля потерь). Точка пересечения частотных зависимостей модулей с повышением содержания ТЭОС смещается в область более высоких частот, что свидетельствует о снижении структурированности раствора при малых добавках маловязкого ТЭОС. Однако при содержании ТЭОС выше 15% происходит снижение точки кроссовера, что характерно для эмульсий (рис. 4б).

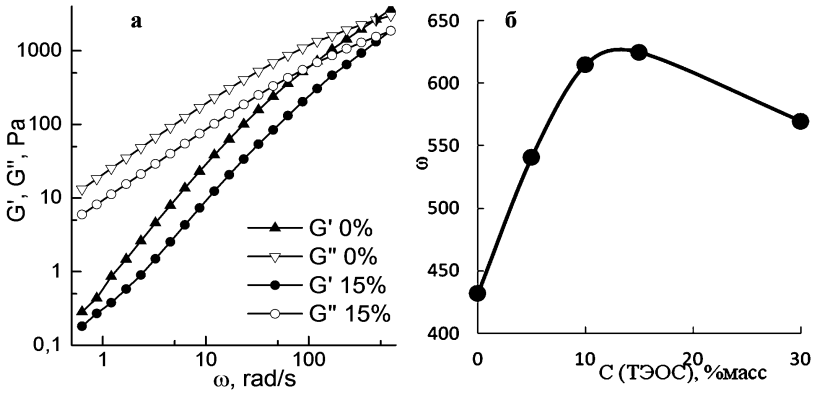


Рис. 4а. Зависимость упругой и диссипативной компонент модуля от угловой частоты; 4б — зависимость частоты, отвечающей точке кроссовера (G′ = G″) от концентрации ТЭОС.

Одной из особенностей абсолютных реологических измерений является инвариантность полученного результата от используемого метода. В области линейной вязкоупругости такую инвариантность описывает правило Кокса-Мерца, декларирующее равенство эффективной вязкости при данной скорости сдвига и комплексной вязкости при той же угловой

частоте. Кроме того, выполнение или невыполнение этого правила позволяет оценить влияние больших непрерывных деформаций на образец в сравнении с малоамплитудным неразрушающим воздействием. (Рис. 5.)

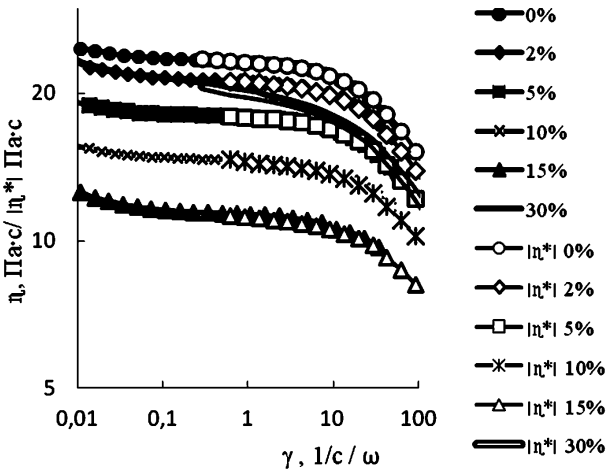


Рис. 5. Зависимости вязкости, полученной в стационарном сдвиговом деформировании, и динамической вязкости, полученной в условиях гармонических знакопеременных деформаций от скорости сдвига и частоты.

Как видно из рисунка, данные, полученные в результате сдвигового воздействия практически совпадают с данными динамических измерений как для однофазного раствора, так и для эмульсий, что говорит об отсутствии деструктивного влияния высоких скоростей сдвига на структуру исследуемых систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wei, Y., Yang, D. and Tang, L. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1993, 14: 273–278.
2. Song, QS., Shi, TJ. & Ma, HH. Polym. Bull., 2008, 61: 473.
3. C.W. Heo, S.J. Cha, D.J. Lee, et al. ICCM-18 Jeju Island, S. Korea, August 21-26, 2011.

Растворы целлюлозы и терполимера ПАН в N-метилморфолин-N-оксиде: получение, морфология и реологические свойства.

М.И. Виноградов[1], И.С. Макаров[1], Л.К. Голова[1], Я.В. Голубев[2]

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

[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, Россия

makarov@ips.ac.ru

Целлюлоза и сополимеры полиакрилонитрила (ПАН) широко используются для получения прекурсоров углеродных волокон (УВ). Поскольку ни целлюлоза, ни ПАН не плавятся, процесс формирования прекурсоров сопряжен с получением растворов этих полимеров и формованием волокон сухо-мокрым или мокрым способами. В качестве растворителя ПАН наибольшее распространение получили апротонные растворители, в особенности ДМСО. Что касается целлюлозы, то здесь наиболее популярным становится т.н. ММО-метод, который базируется на использовании прямого растворителя целлюлозы — N-метилморфолин-N-оксида (ММО). ММО существует в трех термодинамически равновесных кристаллогидратных формах, обладающих различной растворяющей способностью по отношению к целлюлозе и различной температурой плавления. Для растворения целлюлозы широко используется моногидрат ММО, имеющий T_m=76°C при содержании 13.3% воды, однако его применение в качестве растворителя целлюлозы не позволяет получать высококонцентрированные растворы. Разработка принципиально нового твердофазного способа растворения целлюлозы в ММО сделала возможным использовать наиболее реакционноспособные высокоплавкие гидраты ММО с точкой плавления 120-140°C и получать высококонцентрированные целлюлозные гомогенные растворы, содержащие до 25% целлюлозы [1]. Твердофазным способом растворения впервые получены растворы ПАН в ММО с концентрацией полимера до 55% [2].

Высокая растворимость целлюлозы и ПАН в ММО позволила получить смесевые растворы в ММО и определить оптимальные общие концентрации полимеров в смесевых растворах, которые лежат в диапазоне 18—25%.

Объекты и методы. В работе использовали целлюлозу Байкальского ЦБК, Россия, со степенью полимеризации 600 и содержанием альфа-целлюлозы ~ 96%, высокоплавкий ММО фирмы Demochem, Китай, с содержанием воды 8—10% и T_m = 120—140 °C, терполимер ПАН

следующего состава: акрилонитрил 97%, метакрилат 2%, итаконовая кислота 1% с M_w = 218 и M_n = 54 г/моль.

Исследование морфологии растворов проводилось на поляризационных микроскопах Boetius (VEB Kombinat Nadema, ГДР) и Биомед-М (Россия).

Реологические свойства растворов изучали на ротационном реометре Physica MCR 301 (Anton Paar, Австрия, рабочий узел конус - плоскость, в диапазоне напряжении сдвига τ 10 – 10^6 Па). Испытания проводили при температурах 120 и 135 °С.

Результаты и их обсуждение. Во всем исследуемом интервале составов 18% смесевые растворы целлюлозы в ММО, содержащие до 25% сополимера ПАН, двухфазны и представляют собой эмульсии с каплями дисперсной фазы раствора ПАН, причем степень дисперсности капель и их форма зависит от состава и предыстории смесевого раствора. Так, при содержании ПАН до 5% мелкодисперсные капли раствора ПАН, средний размер которых варьируется от 1 до 5 мкм, имеют сферическую форму и равномерно распределены в объеме дисперсионной целлюлозной среды. При увеличении содержания ПАН мелкие капли-трансформируются в более крупные, в результате чего реализуется система с достаточно широким распределением капель дисперсной фазы по размерам. Более того, образующиеся эмульсии с содержанием ПАН более чем 15%, имеют сложный характер, типа «капля в капле», т.е. раствор целлюлозы является не только дисперсионной средой, но одновременно образует мелкие капли в каплях раствора ПАН.

При этом, капли раствора ПАН приобретают оранжево-коричневую окраску, что вызвано, как показано в нашей предыдущей работе [3], превращением нитрильной группы макромолекул ПАН в двойную связь C=N, т.е. возникновение в макромолекулах ПАН участков сопряжения C=N−C=N. При содержании ПАН в смесевом растворе, равном 25%, капли дисперсной фазы становятся крупнее и при сдвиге покровного стекла трансформируются в эллипсоиды. При этом внутри эллипсоидов заметно формирование фибрилл целлюлозной фазы. При 30% содержании дисперсной фазы ПАН морфология раствора меняется кардинальным образом, трансформируясь из крупнокапельной в биконтинуальную.

В отличие от капельно-матричной морфологии смесевых растворов целлюлозы с дисперсной фазой раствора ПАН, в более концентрированных по ПАН системах, возможно, происходит инверсия фаз и непрерывной становится раствор ПАН. В этих условиях дисперсная фаза раствора целлюлозы образует взаимопроникающие плоские образования, легко трансформирующиеся при приложении сдвиговых напряжений в фибриллярные. Регулярность фибрилл возрастает с увеличением содержания ПАН в растворе и достигает максимальной степени упорядочения при его 30%-ном содержании. Удаление ПАН селективным растворителем (ДМФА) подтвердило целлюлозную природу фибриллярной фазы.

Были исследованы реологические свойства 18% и 25% смесевых растворов разного состава в условиях стационарного деформирования.

Кривые течения (рис.1а,б) 18%- растворов целлюлозы с различным содержанием дисперсной фазы ПАН являются типичными для неньютоновских жидкостей, т.е. после участка постоянства или небольшого снижения вязкости при низких скоростях сдвига следует ее резкое падение. По характеру снижения вязкости при обеих температурах можно полагать, что при напряжении выше $10^{3,5}$ Па происходит срыв потока в результате перехода системы в вынужденное высокоэластическое состояние. Важно отметить, что с повышением содержания ПАН в растворе вязкость изменяется не монотонно как при 120, так и при 135°С. Это особенно хорошо видно из концентрационных зависимостей вязкости, представленных на рис. 1в.

Такой характер зависимости можно объяснить влиянием двух факторов: морфологией и химическими превращениями ПАН, протекающими при высоких температурах (реакции циклизации). По-видимому, при содержании ПАН до 15% превалирует первый фактор, а при более высоких концентрациях - второй.

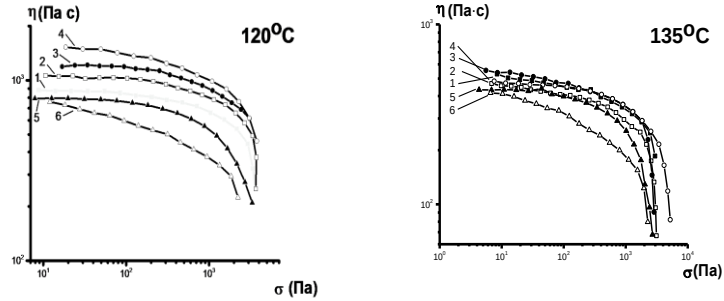
Кривые течения 25%-ных растворов ПАН и смесевых растворов с целлюлозной дисперсной фазой представлены на рис.2 (а, б).

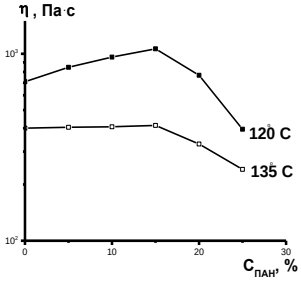
При 120 °С для раствора ПАН и смесевых растворов можно выявить область наибольшей ньютоновской вязкости при низких напряжениях сдвига. При высоком содержании целлюлозы эта область исчезает, смесевые растворы демонстрируют резкое падение вязкости с ростом напряжения. Гораздо сложнее происходит эволюция формы и местоположения кривых течения при 135 °С. В области средних содержаний целлюлозы (10—50)% наибольшую ньютоновскую вязкость не удается выявить, тогда как при 60 и 70% содержании она появляется снова.

С повышением концентрации целлюлозы вязкость закономерно возрастает при обеих температурах, хотя, как видно из хода концентрационной зависимости вязкости (рис.2в) в темпе роста вязкости наблюдаются определенные отличия. Как и для 18% смесевых растворов, изменение реологических свойств определяется суперпозицией двух факторов: морфологии и химических превращений ПАН.

Из полученных смесевых растворов сухо-мокрым методом при осаждении в водную осадительную ванну были сформованы волокна. Исследование механических свойств полученных композитных волокон показало, что введение в целлюлозную матрицу ПАН приводит к возрастанию их деформационных свойств. В композитных волокнах с матричной фазой ПАН при введении целлюлозы наблюдается увеличение модуля упругости в 1,5-2 раза при неизменных значениях прочности.

(а) (б)

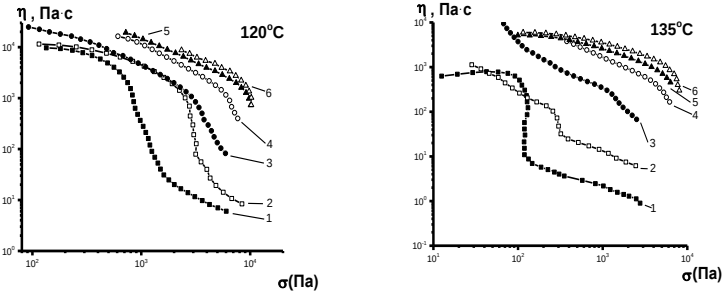


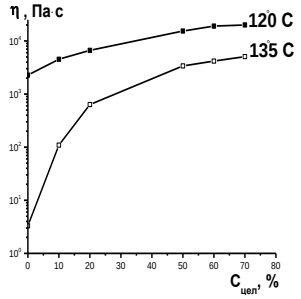


(в)

Рис. 1. Кривые течения (а, б) и концентрационные зависимости вязкости (в) 18% смесевых растворов целлюлозы с различным содержанием дисперсной фазы ПАН (1– 0%; 2 – 5%; 3– 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 –25%) при температуре 120 и 135 °С

(а) (б)





(в)

Рис. 2. Кривые течения (а, б) и концентрационные зависимости вязкости (в) 25%-ных смесевых растворов ПАН с различным содержанием целлюлозы (1 – 0%; 2 – 10%; 3 – 20%; 4 – 50%; 5 – 60%; 6 – 70%) при температуре 120 и 135 °С.

Авторы работы выражают благодарность Кузнецовой Л.К. за активное участие в работе.

1. L.K. Golova, O.E. Borodina, L.K. Kuznetsova, T.A. Lyubova, T.B. Krylova. // The solid-phase MMO process. // Fibre Chemistry. 2000, V. 32, № 4, P. 243–251.
2. Патент РФ 2541473. Способ получения растворов сополимеров на основе акрилонитрила в N-метилморфолин- N-оксиде. 2015.
3. Kulichikhin V.G., Golova L.K., Makarov I.S., Bondarenko G.N., Berkovich A.K., Ilyin S.O., Cellulose – co-Polyacrylonitrile Blends: Properties of Combined Solutions in N-Metylmorpholine-N-oxide and the Formation and Thermolysis of Composite Fibers, Polymer Science Series C. 2016, V. 58, № 1, P. 81-92.

Получение противотурбулентной присадки на основе гексена-1

А.Ю. Воропаев[1], В.П. Юдин[2], В.Н. Вережников[1]

[1] Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
[2] НИИ синтетического каучука имени С. В. Лебедева (Воронежский филиал), Воронеж, Россия

faaaakel@mail.ru

Одной из основных проблем, возникающих в процессе транспортировки нефти по трубопроводам, является гидравлическое сопротивление жидкости условиях турбулентного течения, что ограничивает пропускную способность трубопровода. Применение противотурбулентных присадок (ПТП) в количестве 10-40 ppm позволяет существенно увеличить пропускную способность.

Производство суспензионных противотурбулентных присадок в нашей стране отсутствует. Разработка технологического процесса и создание в РФ производства суспензионных противотурбулентных присадок является актуальной задачей.

В основе способов получения современных суспензионных ПТП лежит полимеризация высших альфа-олефинов (преимущественно гексена или смеси гомологов олефинового ряда) в массе или в растворителе.

Целью данной работы является получение данных, необходимых для создания (и последующего внедрения) технологии производства на основе гексена-1 суспензионной присадки к углеводородам для снижения гидродинамического сопротивления при их транспортировке в условиях турбулентного течения.

Главными факторами, оказывающими влияние на эффективность полимера как противотурбулентной присадки, являются:

1) Молекулярная масса. Оптимальная молекулярная масса должна составлять 5—25 млн, при этом рабочая концентрация макромолекул в потоке нефти может составлять менее 10 ppm. При меньших значениях

Мм снижение гидродинамического сопротивления практически не наблюдается);

2) Полимер должен медленно и при этом полностью растворяться в углеводороде (это свойство именуют «устойчивостью к растворению», оно способствует увеличению продолжительности действия присадки в углеводороде). «Устойчивость к растворению» в известной степени зависит от размера частиц полимера (степени дисперсности полимера в суспензии). Присадка суспензионного типа должна содержать тонкоизмельченный полимер, иначе процесс растворения полимера в нефтепроводе будет чересчур продолжительным, что скажется на результирующей эффективности ПТП.

3) Важный фактор – устойчивость полимера к механической деструкции, сохранение оптимального молекулярно-массового распределения на различных этапах изготовления ПТП, при транспортировке и других производственных операциях.

Получение ПТП на основе гексена-1 осуществляли путем выполнения следующих известных стадий:

I. Проведение полимеризация мономера.

II. Получение крошки полимера для изготовления суспензии.

III.Выпуск товарной формы.

IV. Оценка эффективности продукта для снижения гидродинамического сопротивления.

Для проведения полимеризации использовали комплексный металлоорганический катализатор Циглера-Натта — каталитическую систему, до настоящего времени остающуюся единственной для получения полипропилена и для полимеризации высших олефиновых углеводородов. Такой катализатор позволяет получать стереорегулярные полимеры с высокой молекулярной массой (преимущественно изотактической структуры).

По результатам оценки молекулярно-массового распределения (рис.1) можно заключить, что при полимеризации в растворе содержание «рабочей— части молекулярной массы полимера больше на 10-15%, чем в случае блочной полимеризации

Для получения из полимера суспензии нами были использованы два варианта выделения полимера из

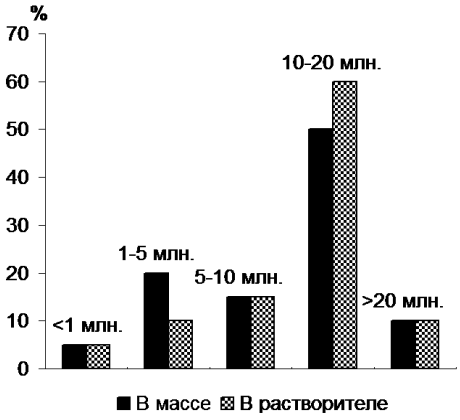


Рис.1. Молекулярно-массовое распределение полимеров, полученных в массе и в растворителе.

раствора (безводная дегазация и водная дегазация), также получение полимера блочной полимеризацией.

В качестве альтернативы различным видам дегазации для получения крошки был также использован метод блочной полимеризации до глубокой (близкой к 100%) конверсии мономера с последующим механическим низкотемпературным дроблением полимера (при минусовых температурах) до состояния крошки. Для выполнения этих условий нами была предложена и использована дисперсионная среда, представляющая собой смесь высших альфа-спиртов и двухатомных спиртов. В качестве стабилизаторов дисперсии использовали соли стеариновых кислот.Проведена оценка эффективности полученной присадки, мерой которой служит величина относительного снижения гидродинамического сопротивления (DR, %), характеризующая величину снижения энергетических затрат на перекачку жидкости при добавлении полимера.

Определили зависимость величины DR от концентрации полимеров (ppm), полученных разными способами, в углеводородном растворителе нефрас С-2.

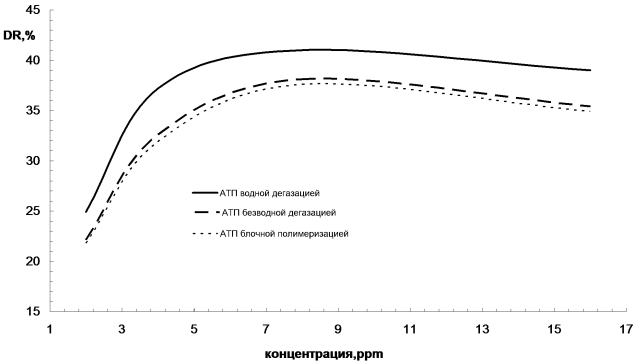


Рис.2. Эффективность ПТП зависимости от их концентрации.

Мы произвели сравнение эффективности полученной нами ПТП с импортными аналогами под торговой маркой CANOCO и BAKER (рис. 3).

Найдено, что максимальные значения DR для всех присадок примерно одинаковы и наблюдаются в районе 4 ppm. Таким образом присадка, разработанная нами, не уступает импортным аналогам ни по показателю эффективности, ни по расходу (и даже сколько превосходит по эффективности продукт фирмы CANOCO).

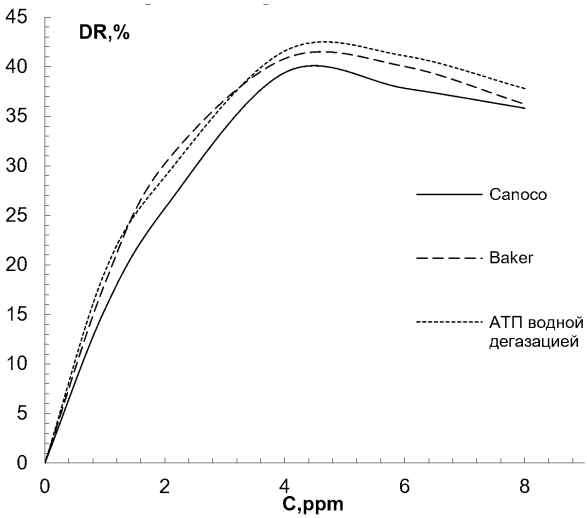


Рис.3. Зависимость эффективности ПТП различных марок от концентрации в углеводородах.

Заключение. С целью создания суспензионной противотурбулентной присадки для транспортировки углеводородов (нефти) по трубопроводам изучена полимеризация гексена-1 в блоке и в растворе в присутствии катализатора Циглера-Натта. Найдено, что при полимеризации в растворе содержание фракции полимера необходимой высокой молекулярной массы (10—20 млн) на 10—15% больше, чем в случае блочной полимеризации. Установлены условия получения крошки полимера для изготовления суспензии, отвечающие требованиям в отношении допустимой деструкции полимера, «устойчивости к растворению» в углеводородах, дисперсности и концентрации. Эти условия — выделение полимера методом водной дегазации, оптимальный размер частиц 300-500 мкм, содержание крошки полимера в дисперсии не более ~35%. Для приготовления товарной формы предложена и использована дисперсионная среда, представляющая собой смесь высших альфа-спиртов и двухатомных спиртов в присутствии солей стеариновых кислот в качестве стабилизаторов. Показано, что полученная нами присадка, не уступает импортным аналогам ни по показателю эффективности, ни по расходу (и даже сколько превосходит по эффективности продукт фирмы CANOCO).

Взаимное влияние компонентов на начальных стадиях пиролиза смесевых волокон ПАН-целлюлоза

Я.В. Голубев[1], М.И. Виноградов[2], А.К. Беркович[1]

[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, Россия
[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

yagolubev@gmail.com

Высокая востребованность в прочных и легких композиционных материалах для различных областей высокотехнологической промышленности способствует постоянному поиску новых и совершенствованию уже известных объектов. Высокую конкуренцию легким и прочным сплавам составляют композиты на основе углеродного волокна, постепенно расширяющие нишу своего применения. Основным источником получения углеродного волокна является полиакрилонитрильное (ПАН) волокно, полученное из растворов диметилсульфоксида (ДМСО). Другим распространенным источником углеродного волокна является волокно, полученное карбонизацией химически модифицированной целлюлозы. Целлюлоза — наиболее крупнотоннажный, дешевый, биоразлагаемый, возобновляемый полимер. Получение же волокон из целлюлозы, до недавнего времени, было весьма затруднительно, в силу сложности растворения целлюлозы для получения в промышленности качественных прядильных растворов. Поэтому для получения углеродного волокна использовали химически модифицированную целлюлозу, что приводит к усложнению переработки. Открытие в конце 80-х годов растворимости целлюлозы в метил-морфолин-N-оксиде (ММО), позволило получить текстильное волокно лиоцелл (Lyocell), что открыло новые перспективы для производства углеродного волокна.

Углеродные волокна на основе ПАН и целлюлозы отличаются по механическим характеристикам, что находит отражение в применении данных волокон для решения разных задач. Открытие растворения статистических сополимеров на основе ПАН в ММО [1] подстегнуло интерес к изучению волокон, полученных из прядильных растворов системы ПАН-целлюлоза-ММО-вода [2] и возможности получения углеродных волокон на их основе.

Бесспорно, важнейшими факторами, влияющим на процессы пиролиза, являются элементный состав полимера, а также строение полимерной цепи. В пределе, структура углеродного волокна должна соответствовать структуре α-графита. В процессе пиролиза плотность во-

локна увеличивается, что приводит к его утонению, однако, определяющую роль в процессе утонения и образовании неоднородностей играет потеря массы. Утонение в результате потери массы приводит к ухудшению характеристик готового изделия. Поэтому изменение массы в процессе пиролиза является одним из важнейших параметров, влияющих на свойство волокна.

Условия карбонизации целлюлозы и ПАН различны и критичным образом влияют на механические свойства углеродного волокна. Поэтому в настоящей работе исследовали процесс пиролиза волокон с различным соотношением целлюлозы и ПАН, полученных по твердофазному ММО процессу, с целью установления характера разложения для подбора оптимальных условий термической обработки волокон.

Полноту извлечения метил-морфолин-N-оксида контролировали методом ИК-спектроскопии. Образцы анализировали методом ДСК/ТГ в диапазоне температур от 35 до 480 °С в атмосфере аргона. Выбор данного диапазона температур обусловлен тем, что наиболее интенсивная потеря массы в процессе пиролиза, как для целлюлозы, так и для ПАН происходит до 450°С. Образующиеся в процессе нагрева низкомолекулярные газообразные продукты исследовали методом ИК-спектроскопии.

Поведение целлюлозы и ПАН в диапазоне температур интенсивного разложения сильно зависит от атмосферы, в которой проводится эксперимент. Так, при пиролизе ПАН в атмосфере воздуха, выход продукта по массе по достижении 480°С увеличивается на 12-14% относительно пиролиза в инертной атмосфере, в то время как пиролиз целлюлозы в аналогичных условиях приводит к ее почти полному выгоранию.

Выбор инертной атмосферы для проведения пиролиза серий образцов обусловлен следующими соображениями: 1 — интенсивное выгорание целлюлозы и образцов с целлюлозой в качестве матрицы в атмосфере воздуха; 2 — потеря массы волокон ПАН более значительны в инертной атмосфере, следовательно, проведение экспериментов в таких условиях позволяет точнее определить влияние добавки целлюлозы на процесс пиролиза ПАН.

Еще одним существенным фактором, влияющем на потерю массы при пиролизе является структура и предыстория образца. Оценку проводили путем сравнения кривых ДСК/ТГ порошков соответствующих полимеров, с аналогичными кривыми полученными для волокон, а для волокон содержащих одновременно 2 полимера, путем умножения массовой доли каждого полимера на коэффициент, рассчитанный из ТГ кривых, полученных при аналогичных условиях для волокон, содержащих единственный полимер.

Для порошка и волокна ПАН ТГ кривые практически полностью совпадают, за исключением незначительного (1%) увеличения остатка

массы в процессе пиролиза для волокна. Также для волокна наблюдается уменьшение экзотермического эффекта на 14%. Наблюдаемые отличия объясняются частичной циклизацией ПАН в процессе растворения в ММО и формования волокна при температуре 120-130°С. Данное предположение подтверждается ДСК/ТГ кривыми, полученными для ПАН после продолжительной выдержки в растворе в ММО при 130°С: на кривых отсутствует характерный экзотермический пик, а остаток массы в процессе пиролиза больше на 17%.

При переходе от порошка целлюлозы к волокну наблюдается снижение температуры разложения на 10°С, 4-х кратное уменьшение эндотермического эффекта в процессе интенсивного разложения, а также суммарное увеличение выхода по массе в процессе разложения на 10%. Предположено, что наблюдаемые различия связаны с различной плотностью исходных объектов: в волокне целлюлоза располагается более плотно, относительно порошка, что приводит к увеличению теплопроводности и, соответственно, сдвигу температуры разложения в область более низких температур, а также увеличению времени удержания летучих низкомолекулярных продуктов, что объясняет увеличение выхода по массе на этапе интенсивного разложения на 13% и уменьшение эндотермического эффекта за счет взаимодействия образующихся низкомолекулярных продуктов. Последнее предположение подтверждается также результатами ИК-спектроскопии газообразных продуктов разложения. На ИК-спектрах выделяющихся при разложении образцов порошка и волокна целлюлозы газов присутствуют идентичные полосы, однако, для образца порошка наблюдается увеличение интенсивностей ряда полос (рис. 1).

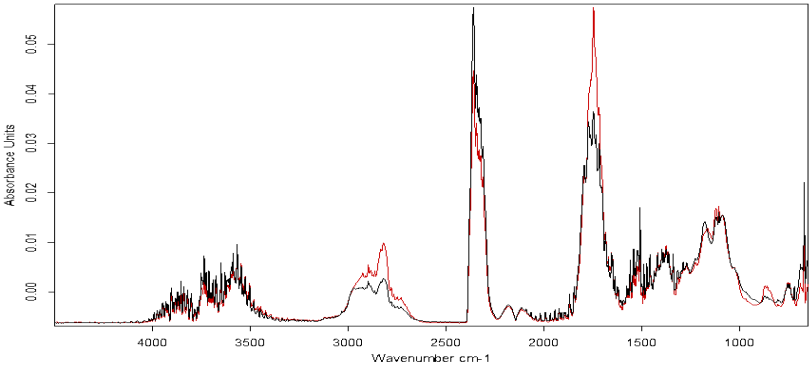


Рис. 1. ИК-спектры газообразных продуктов разложения порошка (серый) и волокна (черный) целлюлозы при температурах 351,5°С и 341,5°С, отвечающих максимуму интенсивности разложения.

Для оценки взаимного влияния ПАН и целлюлозы на увеличение выхода по массе в ходе пиролиза сравнивали наблюдаемую потерю

массы с прогнозируемой. Показано, что при содержании ПАН в матрице целлюлозы в количестве > 1%, наблюдаемые потери в результате пиролиза массы меньше расчетных. При этом диапазон температур разложения остается практически неизменным. В волокнах на основе ПАН с увеличением количества целлюлозы до 35%, положение экзотермического эффекта, характерного для ПАН, в процессе пиролиза остается практически неизменным: температуры, отвечающие максимуму его интенсивности, лежат в пределах 1 °С. Однако ширина экзотермического пика с ростом содержания целлюлозы увеличивается (при содержании целлюлозы 1% протяженность экзотермического эффекта близка к протяженности экзотермического эффекта для 100% ПАН, пиролизованного в атмосфере воздуха рис. 2а), а его интегральная площадь снижается (рис. 2б). При этом наблюдаемые потери массы в результате пиролиза существенно меньше расчетных, при содержании целлюлозы > 1%. Выходы по массе при увеличении содержания целлюлозы до 35% колеблются в пределах 4%.

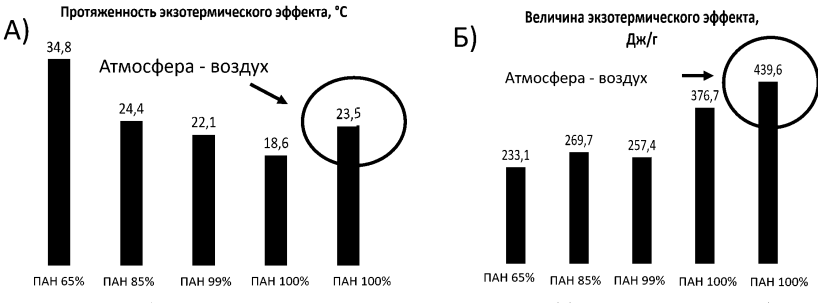


Рис. 2. А) Зависимость протяженности экзотермического эффекта от состава и атмосферы. Б) Зависимость величины экзотермического эффекта от состава и атмосферы.

При содержании ПАН в матрице целлюлозы и целлюлозы в матрице ПАН <1% наблюдаемые потери массы больше расчетных. Для объяснения данных результатов требуются дальнейшие исследования.

Результаты, полученные при пиролизе волокон, содержащих одновременно 2 полимера, в атмосфере аргона указывают на то, что ПАН влияет на процесс пиролиза целлюлозы. Данное влияние возможно потому, что структура получаемых волокон представляет из себя микрофибриллы целлюлозы покрытые ПАН, а так как циклизация ПАН в инертной атмосфере проходит на 30 °С раньше пиролиза целлюлозы, образующийся каркас уплотняет волокно, препятствуя улетучиванию низкомолекулярных продуктов, образующихся в результате пиролиза

целлюлозы. На влияние целлюлозы на пиролиз ПАН указывает уширение экзотермического пика на кривых ДСК, соответствующего циклизации ПАН. Однако по результатам ТГ однозначный вывод сделать нельзя. Для подтверждения предположения был выбран следующий 2-стадийный режим пиролиза: 1-я стадия — нагрев до температуры на 10 °С ниже температуры начала пиролиза ПАН в атмосфере воздуха с последующим охлаждением; 2-я стадия — нагрев до 480 °С в инертной атмосфере. Потери массы в результате 2-стадийного пиролиза выше, чем прогнозируемые на основе предположения о независимом разложении компонентов. Полученный результат указывает влияние целлюлозы на пиролиз ПАН.

Доказано взаимное влияние целлюлозы и ПАН друг на друга в процессе пиролиза. Предложена схема двухстадийной обработки волокна, позволяющая существенно повысить выход по углероду.

[1] I. Makarov, L. Golova, L. Kuznetsova, A. Shlyahtin, I. Nifant'ev, V. Kulichikhin, Method of obtaining solution of copolymer based on acrylonitrile in N-methylmorpholine-N-oxide, Russian Patent 2541473, 2014
[2] Kulichikhin, V.G., Golova, L.K., Makarov, I.S., Bondarenko G.N., Berkovich A.K., Ilyin S.O., Cellulose– co-Polyacrylonitrile Blends: Properties of Combined Solutions in N -Metylmorpholine- N -oxide and the Formation and Thermolysis of Composite Fibers Polym. Sci. Ser. C (2016) 58: 74.

Механические свойства бактериальной целлюлозы в присутствии водных растворов электролитов

В.С. Грачев, З.Н. Скворцова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

gvs94.f1@mail.ru

Введение. Бактериальная целлюлоза (БЦ) получила в последнее время широкое применение для создания биофильтров, иммобилизации микроорганизмов и ферментов, для производства новых био-нанокомпозитных материалов. Хотя бактериальная целлюлоза имеет тот же химический состав, что и растительная, она обладает особыми физическими и механическими свойствами, обусловленными ее фибриллярной сетчатой структурой. Высокие значения степени набухания БЦ в процессе ее эксплуатации в контакте с водой и водными растворами требуют тщательного изучения ее механических свойств в этих условиях. Работы, посвященные влиянию воды на механические свойства БЦ, немногочисленны (см., например, [1]); влияние водных растворов электролитов практически не изучалось, хотя оно представляет интерес при

контакте БЦ с физиологическими растворами. Цель настоящей работы — выяснение механизма действия воды и водных растворов электролитов на механические характеристики БЦ.

Материалы и методы испытаний. Бактериальная целлюлоза была синтезирована продуцентом *Gluconacetobacter hansenii* (предоставлена Т.И. Громовых, Первый МГМУ им. И.М. Сеченова). Нативный полимер содержит 97% влаги, 2,85% целлюлозы, 0,15% белка, липидов и нуклеиновых кислот. Методом сканирующей электронной микроскопии показано [2], что целлюлоза имеет сеть микрофибрилл с диаметром 5-10 нм и их пучки толщиной 50–100 нм (рис.1). ИК-спектры, полученные для образцов бактериальной целлюлозы (рис. 2), отличаются от спектров растительной целлюлозы (РЦ) значительно меньшей интенсивностью поглощения в области 3300–3400 см$^{-1}$, характеризующей меж- и внутримолекулярные Н-связи, что коррелирует с различиями в структуре БЦ и РЦ [3].

Образцы для испытаний представляли собой высушенную на воздухе пленку (содержание воды 8-10 вес.%, средняя толщина 35 мкм). Кинетику поглощения пленкой водных растворов и воды определяли методом последовательных взвешиваний на аналитических весах с точностью до 0.1 мг. Образцы для механических испытаний имели ширину 5 мм и длину рабочей части около 30 мм. Испытывали осушенные на воздухе образцы, а также выдержанные в воде и в насыщенных водных растворах в течение суток. Одноосное растяжение проводили на разрывной машине РМ-50 с постоянной скоростью деформации 1000 мм/мин. Длительную прочность образцов определяли на воздухе, для предотвращения высыхания они постоянно смачивались из пипетки.

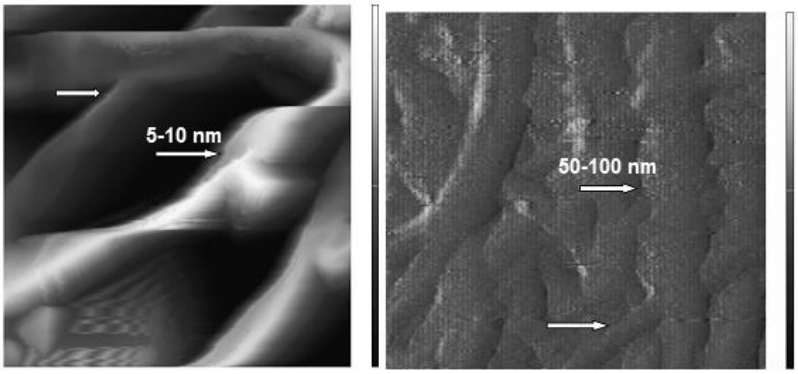


Рис. 1. Микроструктура пленки, синтезируемой штаммом *Gluconoacetobacter hansenii*

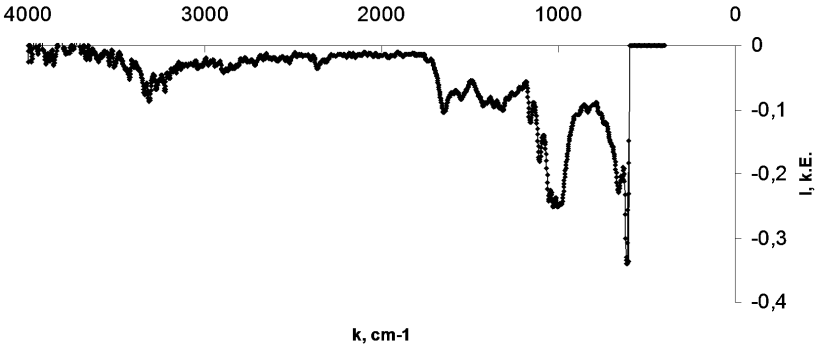


Рис.2. ИК-спектр бактериальной целлюлозы

Результаты испытаний. Кинетика поглощения пленкой воды и насыщенных водных растворов хлоридов калия, натрия и лития представлена на рис. 3. Как и в случае целлюлозы растительного происхождения (РЦ) [4], степень и скорость пропитки в целом симбатна лиотропному ряду катионов щелочных металлов. При испытаниях в режиме одноосного растяжения установлено, что для осушенных образцов БЦ модуль Юнга E составляет 2800 МПа; деформация до разрушения ε_c лежит в пределах 2—4%. После пропитки в течение суток водой образцы становятся более пластичными (ε_c увеличивается до 8-10%); модуль Юнга E заметно снижается. Величины E образцов, пропитанных в воде и в растворах электролитов различного состава, представлены на рис. 4. Значения времени до разрушения τ_c образцов БЦ, пропитанных водой и растворами KCl и LiCl, в зависимости от приложенного напряжения *P* представлены на рис. 5.

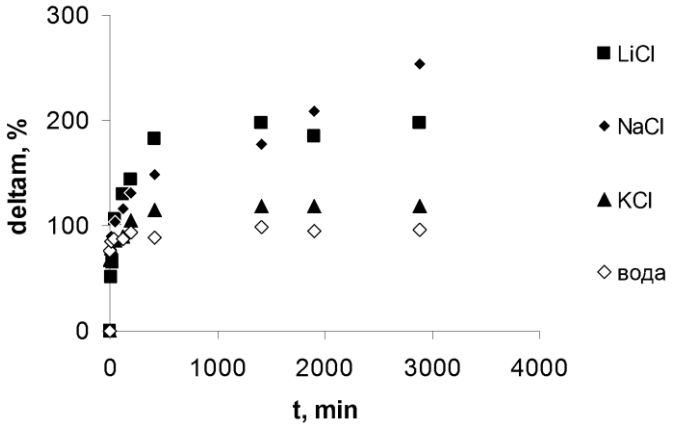


Рис. 3. Кинетика сорбции воды и растворов электролитов образцами БЦ

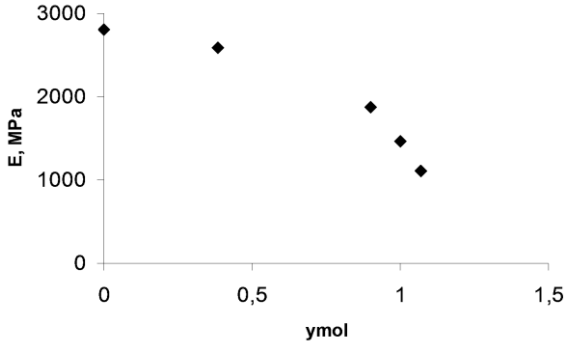


Рис. 4. Зависимость модуля Юнга БЦ от коэффициента активности воды

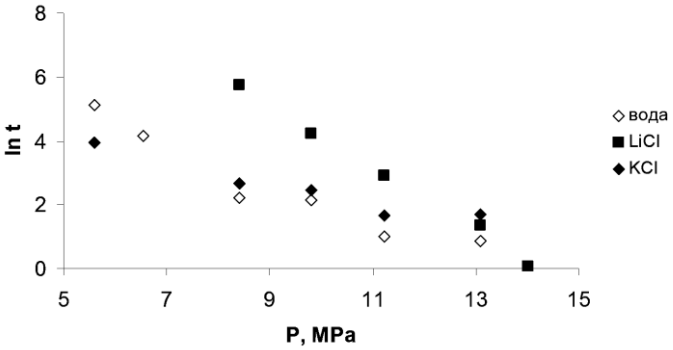


Рис. 5. Зависимость времени до разрушения БЦ от приложенного напряжения.

Обсуждение результатов. При разрушении полимеров в присутствии воды ее роль может проявляться как в гидролитической деструкции макромолекул, так и в ослаблении межмолекулярных взаимодействий. Каждый из этих эффектов может приводить к одновременному изменению прочностных и деформационных характеристик полимера. Ранее при сопоставлении долговечности образцов растительной целлюлозы, испытанных в растворах электролитов различного состава, с коэффициентами самодиффузии воды в растворах была убедительно показана высокая степень корреляции подвижности воды со степенью их действия на полимер [5]. При испытаниях РЦ в режиме одноосного растяжения оказалось, что прочность смоченных водными растворами образцов возрастает по сравнению с прочностью в чистой воде тем больше, чем ниже коэффициент активности воды y_{mol} в растворе. Постепенное увеличение прочности в контакте с растворами, характеризующимися

малыми значениями y_{mol}, при возрастании скорости деформирования вплоть до величин, близких к прочности сухих образцов, подтвердило предположение о влиянии степени связанности воды в растворах электролитов на механические свойства полимера.

Различие в структурах целлюлозы бактериального и растительного происхождения определяет различие в их механическом поведении и в его изменении при контакте с водными средами. Хрупкость высушенной бактериальной целлюлозы обусловливает большой разброс данных при механических испытаниях, однако можно сказать, что ее прочность примерно на порядок выше прочности целлюлозы растительного происхождения. Модуль Юнга заметно снижается в присутствии растворов с высокими значениями коэффициента активности воды y_{mol} (рис.4), характеризующихся, согласно теории Самойлова [6], высокой трансляционной подвижностью молекул растворителя.

Исходя из уравнения Журкова $U_0 - \gamma P = kT\ln(\tau/\tau_0)$ (U_0 — энергия активации разрушения, γ — активационный объем, P — приложенное напряжение, $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек [7], k — константа Больцмана, T — температура), можно рассчитать значения U_0 при разрушении целлюлозы в различных средах.

Энергия активации разрушения пропитанных водой образцов (около 100 кДж/моль) близка к приводимым в литературе энергиям активации разрушения гидрофильных полимеров в присутствии воды (90–110 кДж/моль) [8]. Изменение энергии активации разрушения при растворении в воде электролитов по знаку и величине соответствует приводимым в работе [9] значениям ΔE, характеризующим степень ближней гидратации ионов (изменению ионом потенциального барьера, разделяющего соседние положения равновесия молекул воды, сравнительно с величиной барьера для чистой воды).

Выводы. Различие в механизме действия воды на целлюлозу различного происхождения может быть обусловлено локализацией разрываемых водородных связей. Присутствие в воде электролитов значительно изменяет степень влияния водной среды на механические свойства бактериальной целлюлозы. Ослабление действия воды при растворении электролитов, содержащих ионы Li^+ и Na^+, связано с затруднением трансляционного движения ее молекул вблизи этих ионов [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Scionti G. Mechanical Properties of Bacterial Cellulose Implants. Thesis for the Degree of Master of Science. Chalmers University of Technology, 2010.

2. Громовых Т.И., Садыкова В.С., Луценко С.В. и др. Бактериальная целлюлоза, синтезируемая *Gluconacetobacter hansenii*, для использования в медицине. Прикладная биохимия и микробиология, 2017, Т.53, № 1, С. 1-7.

3. Abderrahim B., Abderrahman E. et al. Kinetic Thermal Degradation of Cellulose, Polybutylene Succinate and a Green Composite. World Journal of Env. Eng., 2015, V.3, № 4, PP. 95-110.
4. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.
5. Анкудинова А.М., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Перцов А.В.. Влияние водных растворов электролитов на механические свойства целлофана. Докл. РАН, 2004, Т.397, № 5, С. 633-637.
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР. 1957. 186 с.
7. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука. 1974. 560 с.
8. Берштейн В.А. Механогидролитические процессы и прочность твердых тел. Л.: Наука. 1987. 318 с.
9. Rodnikova M.N. Negative hydration of ions. // Russian Journal of Electrochemistry. 2003. V. 39. №2. P. 192-197.

Реология и устойчивость прямых эмульсий, полученных методом обращения фаз

Надежда Александровна Елина, Борис Владимирович Покидько, Михаил Юрьевич Плетнев

Московский технологический университет
(Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

zhu_nad@mail.ru

В настоящее время эмульсии находят широкое применение в различных отраслях промышленности — от сельского хозяйства до фармации, косметики и нефтедобычи. Технологам эмульсионных препаратов приходится считаться с растущими требованиями к трем «Э» — эффективности, экологичности и экономичности. Между тем, применение низкоэнергетических методов эмульгирования позволяет сэкономить на затратной стадии гомогенизации. Подобные методы представляют особый интерес для изучения, поскольку позволяют получать субмикронные и наноразмерные эмульсии, которые стабильны и эффективны в качестве систем доставки.

Применение низкоэнергетических методов получения эмульсий требует всестороннего исследования влияния таких факторов, как температура, состав фаз, концентрации и тип ПАВ, эффект электролита и сорастворителя на процесс обращения фаз, то есть переход прямой эмульсии в обратную и наоборот. В зависимости от того, какой именно фактор инициировал обращение фаз, различают два низкоэнергетических способа получения эмульсии и, соответственно, два вида инверсии: 1) состав, при котором имеет место обращение фаз (Phase Inversion

Formulation, PIF); 2) температура обращения фаз (Phase Inversion Temperature, PIT). Последний способ (PIT) нередко рассматривается как частный случай первого.

Цель данной работы заключалась в исследовании реологических свойств прямых эмульсий, полученных методом обращения фаз, а также в исследовании процессов фазового обращения с помощью реологических методов. Были изучены способы получения и свойства эмульсионных композиций на основе минеральных и растительных масел различной природы, в которых в качестве стабилизаторов использовались смеси низко- и высокооксиэтилированных спиртов отечественного производства.

Экспериментальная часть. ПАВ *Норкем* марок «Препарат ОС-20» и «Синтанол АЛМ-2» (название по INCI: цетеарет-20 и лаурет-2, соответственно) со средней степенью оксиэтилирования 20 и 2, ГЛБ 15,5 и 6,2. В качестве регулятора степени гидратации (точки помутнения) неионных ПАВ использовали тимол (2-изопропил-5-метилфенол, *LekoStyle*), а в качестве содиспергатора и сочетающего агента – монобутиловый эфир дипропиленгликоля (Dowanol DPnB, *Dow Chemical*). Структурно-механические свойства оценивали методом ротационной вискозиметрии на вискозиметре Brookfield HADV-E с использованием термостатируемой ячейки малых объемов и цилиндрической системы воспринимающих элементов (шпиндели S21 и S31) в режиме переменной скорости сдвига, в диапазоне скоростей 0,1–93 $с^{-1}$. Тип и устойчивость полученных эмульсий определяли визуально, с использованием цветных индикаторов, а также по электропроводности с помощью кондуктометра (Эксперт-002) (*Эконикс*). Полученные эмульсии исследовались также методом оптической микроскопии для определения дисперсионного состава и типа эмульсии с помощью микроскопа Olympus CX 31.

В рамках настоящего сообщения, представлены данные для композиций с постоянным составом: во всех случаях суммарная концентрация ПАВ в конечных прямых эмульсиях составляла 5 % (масс.) от общей массы, соотношение ПАВ ОС-20/АЛМ-2 составляло 1 : 1, концентрация Dowanol DPnB – 2 %, тимола – 0,5 % , в качестве масляной фазы использовали подсолнечное масло («требуемый» ГЛБ 7), содержание которого в конечной композиции доводилось до 10 % масс. Согласно использованной методике, при получении эмульсий PIF-методом ПАВ и остальные компоненты предварительно распределяли в масляной фазе. Перемешивая, порционно добавляли водную фазу с последующей гомогенизацией до полностью однородного состояния. При получении эмульсий PIT-методом компоненты растворяли в воде, масло и водную фазу нагревали раздельно до температуры выше точки помутнения, масляную и водную фазы механически смешивали, а затем эмульсию при неинтенсивном перемешивании быстро охлаждали до комнатной температуры, погружая стакан с нею в емкость, содержащую смесь льда с поваренной солью.

Результаты эксперимента. В методе композиционного обращения фаз (PIF) точку обращения фаз определяли как отношение объема воды к объему масла, при котором имел место переход обратной эмульсии в прямую. Момент перехода определяли кондуктометрически по изменению удельной электропроводности (УЭП) в процессе обращения фаз. Результаты представлены на рис. 1 в виде зависимости удельной электропроводности от относительного содержания воды.

Электропроводность масла стремится к нулю, поэтому обратные эмульсии, в отличие от прямых, имеют очень низкие ее значения. На рис. 1 видно, что точка обращения фаз соответствует 20 % содержанию воды.

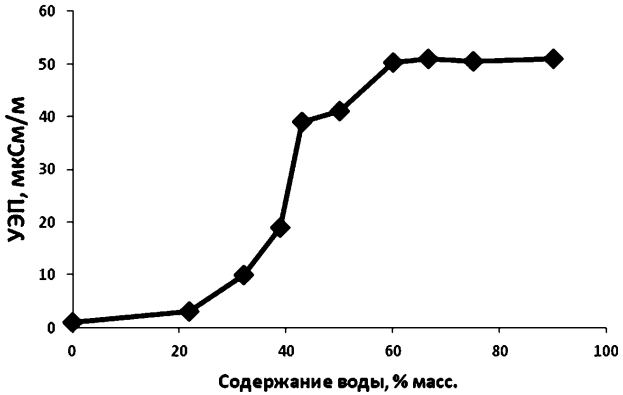


Рис. 1. Зависимость электропроводности эмульсии от содержания воды.

Методом ротационной вискозиметрии показано, что эффективная вязкость и условная прочность эмульсионных композиций экстремально зависят от состава композиции (рис. 2 а, б). При этом наиболее сильное структурирование имеет место в области, соответствующей диапазону концентраций фазового перехода, т.е. при содержании воды выше 20 % масс.

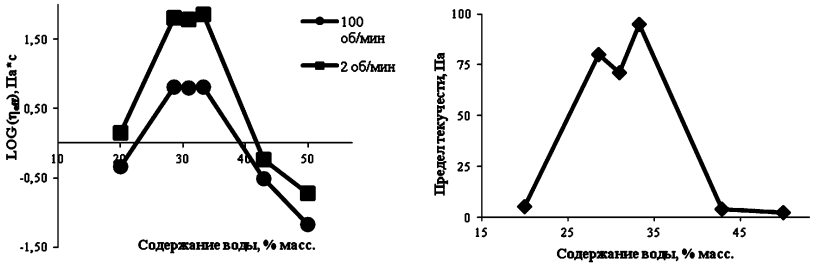


Рис. 2. Зависимости эффективной вязкости (а) и условного предела текучести (б) эмульсий от содержания воды.

Реология эмульсий критическим образом зависит от их типа. На рис. 3 представлены кривые течения, полученные при различном относительном содержании воды. Для обратных эмульсий характерны более высокие показатели вязкости по сравнению с прямыми эмульсиями, что связано с более высоким относительным содержанием дисперсной фазы. В переходной области эмульсии с псевдопластическим жидкообразным реологическим поведением превращаются в твердообразные пластические системы с высокими значениями предела текучести. Вероятно, это связано с возникновением области III, в которой достигается минимум межфазного натяжения, а эмульсионная система становится биконтинуальной.

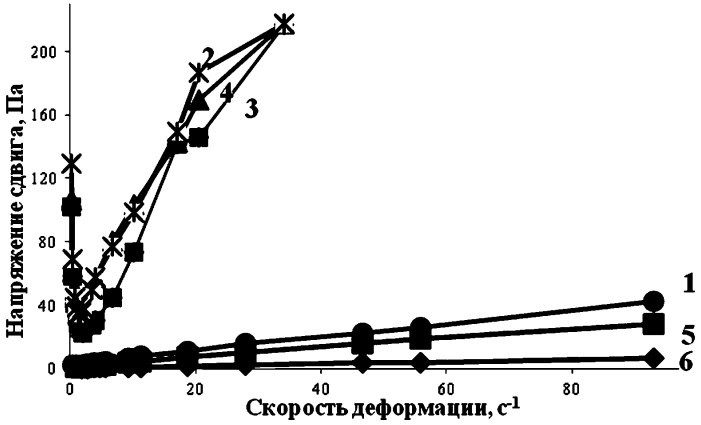


Рис. 3. Кривые течения эмульсий с различным содержанием воды (% масс.): 1 – 20,0; 2 – 28,6; 3 – 31,0; 4 – 33,3; 5 – 42,9; 6 – 50,0.

Для сравнения были получены эмульсии такого же состава, но методом температуры обращения фаз (PIT). Установлено, что эмульсии, полученные PIF-методом, характеризуются более высокой однородностью и дисперсностью. При этом показано, что PIT-эмульсии менее устойчивы и достаточно быстро претерпевают частичное разрушение. Этот факт связан с тем обстоятельством, что в исследуемой системе не реализуется возможность стабилизации обратных эмульсий в области высоких температур без использования дополнительных высокомолекулярных стабилизаторов.

Выводы. Показано, что фазовое состояние и структурно-механические свойства эмульсий определяются, главным образом, соотношением фаз в системе, при этом их реология легко регулируется в широком диапазоне от ньютоновских до структурированных жидкостей и пластических твердообразных систем. Наиболее перспективным способом получения систем, стабилизированных смесью неионных ПАВ, является

низкоэнергетический PIF-метод, который в полной мере обеспечивает условия протекания фазового обращения. Температуру PIT-эмульгирования удается снизить добавкой тимола, понижающего точку помутнения водного раствора ПАВ.

Данная исследовательская работа выполнена в ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» в рамках темы № 28-326.

Abbott S. Surfactant Science: Principles and Practice. Steven Abbott, 2016. 249 pp. Free source: http://www.stevenabbott.co.uk/practical-surfactants/the-book.php.

Устойчивость пен в присутствии полиакриловых модификаторов реологических свойств

В.А. Панферова, В.С. Ерасов, М.Ю. Плетнев

Московский технологический университет
(Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

Vadim.ersv@yandex.ru

Пена представляет собой грубодисперсную лиофобную систему обычно с жидкой дисперсионной средой и высокой концентрацией газовой фазы. Она является удобной формой применения и доставки активных ингредиентов в фармацевтических и косметических препаратах, дезинфицирующих и моющих средствах. Механизмы и рецептурные решения, участвующие в стабилизации пен, являлись предметом многих научных изысканий и разработок [*1*, *2*]. За последние четверть века существенно углубились представления о факторах устойчивости пен, очень расширился, «позеленел» ассортимент ПАВ-пенообразователей и стабилизаторов. Так, в современных пенообразующих составах нашли широкое применение природные и синтетические полимеры, а также микробные полисахариды, типа ксантана и галактоманнана. Уникальный и разнообразный набор свойств создает обширная гамма (со)полимеров на основе акриловой кислоты и ее эфиров [*3*]. В зависимости от строения, они в той или иной мере способны оказывать загущение, стабилизирующее, суспендирующее действие и давать гели, хотя данных на эту тему совсем не много.

Это исследование посвящено изучению устойчивости и реологических свойств пены, которая включала добавку акрилатного (со)полимера из числа нейтрализуемых щелочью. поперечно-сшитых (типа ASE) и поперечно-сшитых, гидрофобно-модифицированных, типа HASE. Представляло интерес выяснить роль природы акрилатного полимера в стабилизации и реологическом поведении пены. Готовили «изовязкие»

пенообразующие растворы, т.е. с добавкой полимеров, создающей одинаковую вязкость. Производные полиакриловой кислоты любезно предоставлены Azelis Rus, поставщиком компании Lubrizol (поставщик) следующих торговых марок: сшитые Carbopol Ultrez 10 и Carbopol Aqua 30, ассоциирующие с ПАВ сшитые Novethix L-10 и Carbopol Ultrez 20, а также сополимер этилакрилата и метакриловой кислоты Viscolam MAC 10 (Lamberti SpA, ООО «Компания Маркелл Групп»). Показатель pH среды растворов с этими полимерами доводили щелочью до 7,5. Микробный гетерополисахарид ксантан Kelzan (Kelco) служил объектом сравнения. Растворы содержали 25 мМ лаурилсульфата натрия (SLS) в качестве базового ПАВ-пенообразователя.

Пену получали с использованием нажимного самовспенивающего диспенсера, обычно применяемого для доставки косметико-гигиенических средств. Дисперсионный анализ пен проводили с использованием USB-микроскопа «eScope Pro DP-M15» (Ч 23) и программы «Microsoft Visual Basic 6.0». Вязкость пен измеряли с помощью ротационного вискозиметра «Полимер РПЭ-1М», позволяющего одновременно измерять скорость гравитационного синерезиса пены в условиях сдвигового воздействия [*4*].

Для пен, содержащих SLS и полимеры, были получены серии фотографий, характеризующие изменение пены во времени. По ним для различных времен жизни пены определены значения среднего радиуса пенных пузырьков. Значения среднего капиллярного давления в пузырьках рассчитаны по уравнению Дерягина: $P_к \approx 2\sigma / r_{ср} = 2/3\ \sigma\ S_{уд}$, где $r_{ср}$ — средний радиус пенного пузырька, $S_{уд}$ – удельная поверхность пены, м$^{-1}$, σ — поверхностное натяжение раствора, мДж/м^2.

Пена, содержащая ксантан, в наименьшей мере подвержена изменению дисперсности. Из пен с акрилатными сополимерами наибольшей стойкостью обладает пена, содержащая Novethix L-10, и наименее устойчива пена с Viscolam MAC 10. Сохраняющееся высокое капиллярное давление $P_к$ в каналах пены — показатель ее высокой стабильности, водоудерживающей способности и устойчивости к гравитационному синерезису.

Для оценки преобладающего механизма разрушения пены были построены графики зависимости куба среднего радиуса пузырьков от времени (см. рис. 1). Согласно уравнению Лифшица-Слезова-Вагнера, эта зависимость линейна, если преобладающим механизмом разрушения пены является Оствальдово созревание, т.е. диффузионный перенос газа из мелких пузырьков в крупные. Этот перенос обусловлен полидисперсностью пены, различием лапласовского давления и зависит от растворимости, скорости диффузии газа в дисперсионной среде.

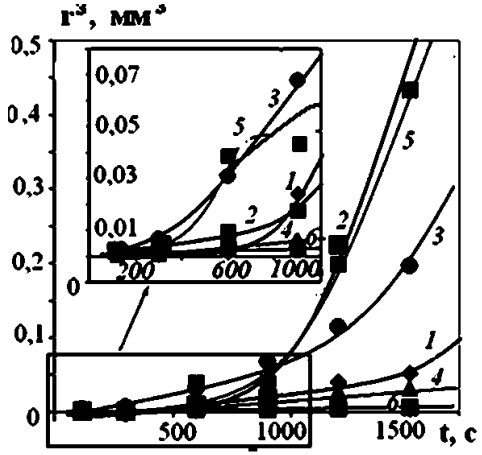


Рис. 1. Изменение куба среднего радиуса в зависимости от времени жизни пен с SLS и водорастворимыми полимерами; **б** – кривые течения пен (время жизни 5 мин). Цифрами у кривых обозначен использованный полимерный загуститель:
1– Carbopol Ultrez 10;
2 – Carbopol Ultrez 20;
3 – Carbopol Aqua 30;
4 – Novethix L-10;
5 – Viscolam MAC 10;
6– ксантан.

Как видно из рис. 1 , для пен, стабилизированных Novethix L-10 и ксантаном (кривые 4 и 6), зависимость $r^3 = f(t)$ линейна, а следовательно разрушение протекает по механизму Оствальдова созревания, и пена устойчива коалесценции. Для пен с другими полимерами подобная линейность соблюдается в первые 10—20 минут жизни, а далее следует быстрый рост r^3. Это означает, что на диффузионный перенос газа накладывается разрыв пенных пленок, т.е. коалесценция пены.

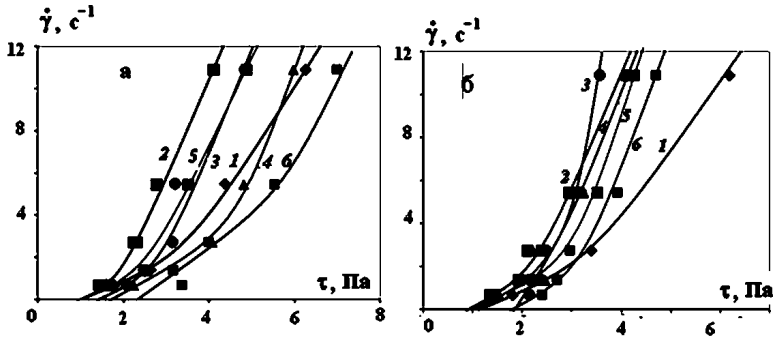


Рис. 2. Кривые течения пен (время жизни 25 мин). Цифрами у кривых обозначен использованный полимерный загуститель: 1– Carbopol Ultrez 10; 2 – Carbopol Ultrez 20; 3 – Carbopol Aqua 30; 4 – Novethix L-10; 5 – Viscolam MAC 10; 6 – ксантан.

С использованием экспериментально определенных значений эффективной вязкости пен были построены соответствующие кривые течения для разных времен жизни (рис. 2). Все пены понижают вязкость с ростом скорости сдвига. Пены, содержащие SLS и акриловые сополи-

меры, обладают меньшими значениями эффективной вязкости и пределов текучести (критический τ_0 и бингамовский τ_B), чем пены, содержащие SLS и ксантан. Из акриловых полимеров наибольшие значения τ_0 и τ_B создает добавка Novethix L-10. Выше пределов текучести все пены обнаруживают псевдопластическое поведение.

Показано, что рост скорости сдвига по-разному влияет на объемную скорость вытекания жидкости из пены при разных временах жизни. Из пен, «живущих» 5 минут, наименьшая скорость гравитационного синерезиса отмечена, когда там содержался ксантан или Viscolam MAC 10. В работе [5] тоже исследовалась кинетика стекания пены, стабилизированной гидрофобно-модифицированным сшитым акрилатом Aculyn 22, и авторы пришли к выводу, что синерезис контролируется в основном объемной вязкостью, а не поверхностной вязкоупругостью.

Резюмируя данные, касающиеся влияния полимеров на устойчивость пен (в статике и при сдвиговом воздействии), трудно выделить какой-либо универсальный и наиболее эффективный полимерный стабилизатор. Тем не менее, за точку отсчета можно принять полисахарид ксантан, с которым достигаются высокие пределы текучести, тиксотропия пены и в достаточно низкой концентрации (в данном случае 0,18 %) существенно замедляется разрушение пены вследствие коалесценции, Оствальдова созревания и гравитационного синерезиса в широком интервале скоростей сдвига.

Все использованные акрилатные полимеры в той или иной мере сшиты, и, следовательно, в пене они распределены неравномерно, в форме набухших сгустков гидрогеля. На определенном этапе стекания пены это, судя по всему, отрицательно сказывается на устойчивости к коалесценции, о чем говорит форма кривых 1—3 и 5 на рис. 1.

Для получения пенообразующих растворов с одинаковой кажущейся вязкостью все набухающие в щелочах сшитые полиакрилаты (ряда Carbopol, Novethix L-10) и сополимер этилакрилата с метакриловой кислотой (Viscolam MAC 10) брались в разной концентрации, поэтому важным показателем является их концентрация, требующаяся для достижения того или иного эффекта. Так, пены с 0,11 % Carbopol Ultrez 10 и 0,06 % Carbopol Ultrez 20 (т.е. при, соответственно, в полтора и втрое меньшей концентрации, чем концентрация ксантана) уже имеют пределы текучести, хотя менее устойчивы к синерезису, Оствальдову созреванию и коалесценции. Здесь есть резерв в повышении стойкости пены за счет увеличения концентрации полимера. Бингамовский предел текучести пен с Carbopol Aqua 30 и Novethix L-10 (рис. 2) примерно такой же как у пены с ксантаном, а их стойкость заметно ниже.

Данная исследовательская работа выполнена в ФГОУ ВО «Московский технологический университет» в рамках темы № 28-326.

ЛИТЕРАТУРА
1. Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Пены и пенные пленки. М.:Химия, 1990. 432 с.
2. Foam Engineering: Fundamentals and Applications/ Ed. by P. Stevenson. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2012. 532 pp.
3. Sakamoto K., Lochhead R., Maibach H., and Yamashita Y. Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications. Amsterdam: Elsevier Inc., 2017. P. 171-221.
4. Erasov V.S., Pletnev M.Y., and Pokidko B.V. Stability and rheology of foams containing microbial polysaccharide and particles of silica and bentonite clay // Colloid J. – 2015. V. 77, No. 5. P. 614–621.
5. Bureiko A., Trybala A., Kovalchuk N., and Starov V. Bulk and surface rheology of Aculyn 22 and Aculyn 33 polymeric solutions and kinetics of foam drainage // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2013. V. 434. P. 268–275.

Реологические свойства углеродсодержащих эпоксидных композиций

И. М. Ибатуллин, А. Н. Камалов, С.И. Гафиятуллина

Казанский национальный исследовательский технический институт имени А. Н. Туполева — КАИ, Казань, Россия

ibatullinildar@mail.ru

В настоящее время применение дисперснонаполненных термореактивных полимеров весьма востребовано в самых различных областях. Так эпоксидные олигомеры, наполненные наноразмерными частицами различной формы: аэросилом, диоксидами титана и кремния, техническим углеродом и углеродными нанотрубками используют при разработке высокопрочных клеевых соединений, материалов конструкционного назначения с повышенными характеристиками трещиностойкости и стойкостью к ударным нагрузкам [1]. Вводимые дисперсные частицы позволяют изменить теплофизические свойства наполненных полимеров и механическую прочность композиционных материалов [2]. Особенно интерес вызывает изменение реологических свойств в процессе наполнения, что может повлиять в дальнейшем на выбор метода переработки наполненных композиций в изделия. В работе [3], применяя в качестве основы для наполнения эпоксидное связующее, а в качестве наполнителей аэросил и технический углерод, в образцах с наполнением около 1% наблюдалось значение вязкости ниже, чем у исходного чистого связующего. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя показало повышение вязкости исследуемых образцов. Подобные зависимости встречаются и во многих других работах посвященных реологическим исследованиям эпоксидных систем [4,5]. Общими условиями в указанных работах является небольшое содержание наполнителя (до 1%) и температура проведения эксперимента $T = 25$ °C.

Целью данной работы являлось изучение влияния малых добавок углеродсодержащих дисперсных наполнителей на реологические свойства эпоксидной композиции. Эпоксидиановый олигомер ЭД-22 применялся как основа для наполнения. В качестве углеродсодержащих наполнителей были использованы технический углерод марки Т900, микро- и наноструктурированные шунгитовые порошки. Концентрация наполнителей менялась в диапазоне от 1% масс. до 5% масс. от массы смолы.

Для исследования реологических свойств композиций был использован прибор Rheostress 6000 (RS6000). Измерения выполняли ротационным методом (метод плоскость-плоскость). Прибор позволяет проводить: измерение вязкости с заданием скорости сдвига (CR-режим) или касательного напряжения (CS-режим). В конкретном случае одна часть экспериментов проводилась при постоянной скорости сдвига и возрастающей температурой (от комнатной до 100°С), а другая часть экспериментов проводилась при линейно возрастающей скорости сдвига и фиксированной температуре.

Первоначально эксперимент проводился для ненаполненной смолы ЭД-22 при постоянной скорости сдвига равной 10 $с^{-1}$, в диапазоне T = 25—100°С, скорость изменения температуры 2 град/мин. На рисунке 1 представлена кривая изменения вязкости чистой ЭД-22 от температуры.

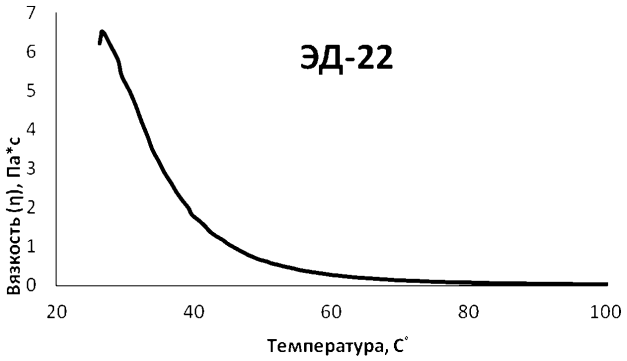


Рисунок 1. Зависимость вязкости смолы ЭД-22 от температуры

Из данного графика хорошо видно, что значение вязкости начинает уменьшаться уже при 30 °С. Далее уменьшение показателя вязкости происходит в интервале 60—80 °С. В промежутке от 80 °С до 100 °С изменений практически не наблюдается, следовательно, значение вязкости достигло своего минимума.

Аналогичные эксперименты были проведены и для наполненных систем (рис.2).

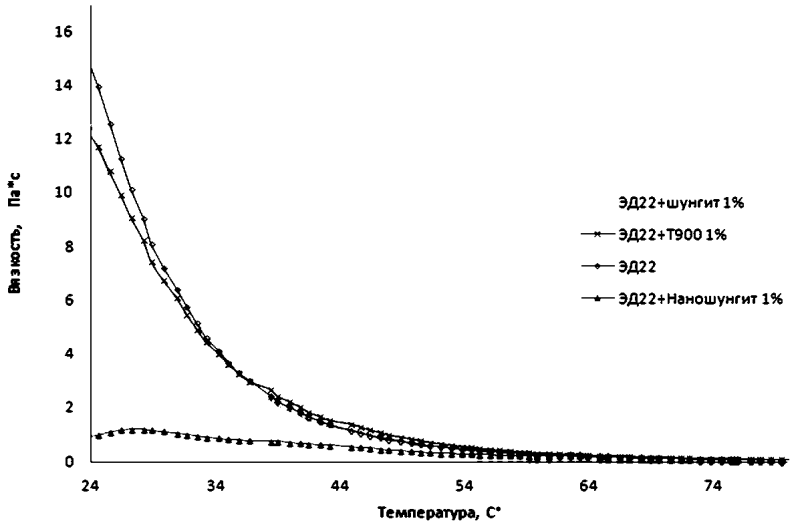


Рисунок 2. Зависимость вязкости наполненных эпоксидных композиций от температуры

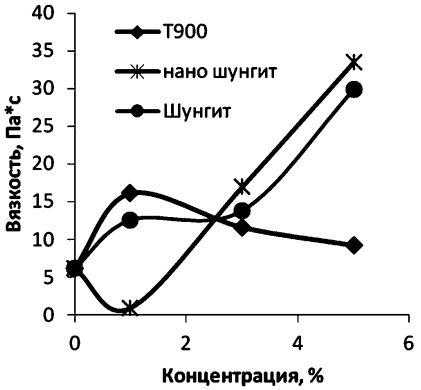


Рисунок 3. Зависимость вязкости композиций от концентрации наполнителя при $T = 24$ °С

Видно, что кривые всех образцов имеют примерно одинаковый характер изменения за исключением образца с наноструктурированным шунгитом. И поскольку разница в поведении кривых вязкости изучаемых систем наблюдалась уже при комнатной температуре, поэтому были составлены зависимости вязкости от концентрации углеродсодержащих наполнителей для разных композиций при температуре 24°С (см. рисунок 3).

Из рис.3 видно, что при содержании нано-структурированного шунгитового порошка до 1% масс. наблюдается снижение значения вязкости эпоксидной композиции.

Следующие эксперименты были проведены при фиксированной температуре и линейно изменяющейся скорости сдвига в диапазоне от 0,001 до 2700 $с^{-1}$. По результатам экспериментов были построены зависимости вязкости от скорости сдвига при фиксированной температуре.

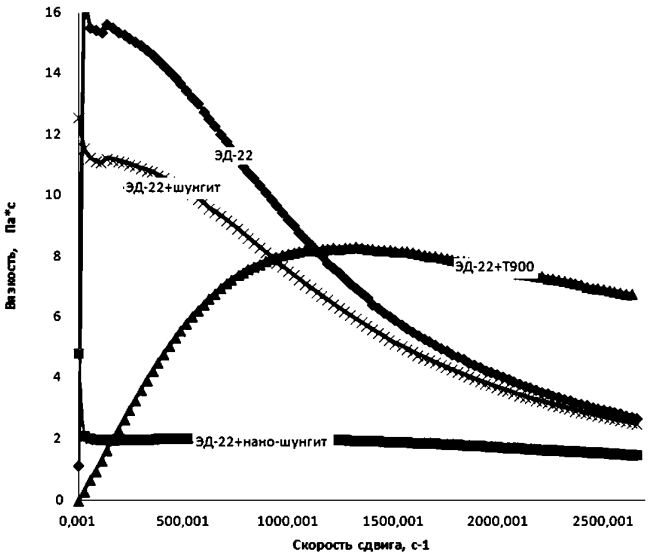


Рисунок 4. Зависимость вязкости композиций с 1% содержанием наполнителя от скорости сдвига при температуре $T = 24$ °С

Опыт показал, что смесь с нанодисперсным шунгитом 1% масс. имела наименьшее значение вязкости и поведение кривой соответствует поведению ньютоновской жидкости. Для композиции, содержащей технический углерод марки Т900, наблюдается стремительный рост вязкости как для дилатантных жидкостей при росте скорости сдвига до 1000 $с^{-1}$, затем значение вязкости плавно идет на убыль (см. рисунок 4).

Таким образом, из изученных углеродсодержащих частиц с точки зрения регулирования реологических свойств интерес представляет нано-структурированный шунгит. При малом его содержании наблюдается снижение значений вязкости наполненной композиции, данная композиция демонстрирует ньютоновский характер изменения вязкости в результате воздействия сдвиговых нагрузок. Композиция наполненная частицами технического углерода Т900 ведет себя как дилатантная жидкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов / Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3-4. С. 24–42.
2. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянчик Л.В. Физико-механические свойства нанокомпозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. № 5 (41). С.61–83.

3. Корохин, Р. А. Вязкость дисперсно-наполненных эпоксидных композиций / Р. А. Корохин, В. И. Солодилов, А. В. Отегов, Ю. А. Горбаткина // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 2. С. 2–7.
4. Пыхтин, А. А. Влияние ультрадисперсных наполнителей на свойства низкомолекулярных жидкостей и композиций на основе эпоксидных олигомеров / А. А. Пыхтин, П. В. Суриков, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8, № 4. С. 113–118.
5. Пыхтин, А. А. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки der-330 и белой сажи марки бс-50 / А. А. Пыхтин, И. Д. Симонов-Емельянов // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11, № 4. С. 63–68.

Изучение влияния ПАВ на смачивание металлических поверхностей

А.Б. Исаева[1], С.Б. Айдарова[1], А.А. Шарипова[1], Г.М. Мадыбекова[2]

[1] Казахский национальный исследовательсикй технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан
[2] Южно-Казахстанский Государственный педагогический институт, Шымкент, Казахстан

isa-asem@mail.ru

Во многих отраслях промышленности Казахстана, а в особенности нефтегазовой отрасли, магистральные трубопроводы, применяемые для транспортировки газа, нефти, воды, практически всегда работают в экстремальных климатических и природных условиях. Они подвержены различным нагрузкам (внутреннему давлению, осевым растягивающим или сжимающим напряжениям, давлению грунта засыпки, перепадам температур). Это приводит к преждевременному выходу их из строя и авариям. Однако основными причинами аварий на магистральных трубопроводах является коррозия.

Большая часть нефтегазовых месторождений характеризуется высокой обводненностью, что значительно осложняет процесс добычи, сбора и подготовки нефти из-за образования стойких нефтяных эмульсий, отложения неорганических солей, вызывающих коррозионное разрушение оборудования и нефтепроводов [1]. Факторами, обеспечивающими защиту магистральных трубопроводов от коррозии, являются: состав и структура трубного металла, чистота по примесям и неметаллическим включениям, состояние изоляционного покрытия; параметры эксплуатации трубопроводов и т.д.

Наиболее часто антикоррозионная защита заключается в нанесении на поверхность защищаемых конструкций слоев на основе органических и неорганических материалов (барьерный метод защиты), в част-

ности, лакокрасочных материалов (ЛКМ) или металлов [2]. Толщина сухого слоя водных ЛКМ является важным параметром антикоррозионной защиты, влияющим на срок службы покрытия. Нанесение краски с избыточной толщиной не только приводит к перерасходу и значительному увеличению времени сушки, а также может стать причиной разрушения покрытия в процессе высыхания. Нанесение краски слишком тонким слоем приводит к неэффективной защите подложки, плохой укрывистости, что сказывается на адгезии лакокрасочного покрытия и ведет к его преждевременному разрушению.

Регулирование толщины покрытия и выбор оптимального слоя ЛКП может быть осуществлено с помощью добавок ПАВ в краску, при нанесении которой на твердую поверхность определенной природы важнейшими параметрами, предопределяющими адгезию и толщину слоя, являются смачивание и растекание. В связи с этим в качестве предварительной стадии исследовали смачивание металлических субстратов водными растворам различных ПАВ.

Изучаемую поверхность металлических пластин перед выполнением работы очищают спиртом. Высушенную пластинку помещают в кювету, наносят на ее поверхность каплю, объемом 0,05 мл водного раствора ПАВ определенной концентрации и закрывают кювету крышкой для предотвращения испарения жидкости. После этого с помощью горизонтального микроскопа измеряют краевой угол смачивания .

Для раствора каждой концентрации измеряют краевой угол для 5-6 капель одинакового размера и рассчитывают его среднее значение. Для определения работы смачивания и работы адгезии сначала определяют поверхностные натяжение растворов ПАВ с помощью сталагмометра.

Смачивающее действие ПАВ различной природы на образцы стали. Одной из задач исследования данной работы было определение смачивающего действия водных растворов ПАВ различной природы на образцы стали без напыления цинка и с напылением в течение 10 и 20 минут.

В качестве смачивающих агентов использовали ПАВ различной природы: анионный — додецилсульфат натрия (ДДС), катионный — цетилпиридиний бромид (ЦПБ) и неионогенный - оксиэтилированный фенол (ОП-10). Концентрация растворов ПАВ варьировалась в пределах (10^{-4} —1)%.

Результаты исследований смачивающей способности ПАВ приведены на рис. 1—3.

Как видно из этих рисунков, характер кривых изотерм смачивания аналогичен. Косинус угла смачивания сначала понижается и, пройдя через минимум, постепенно повышается, приближаясь к 1. Для гидрофильных поверхностей, каковыми являются поверхности металлов, характерно сначала увеличение краевого угла с ростом концентрации ПАВ, а затем снижение.

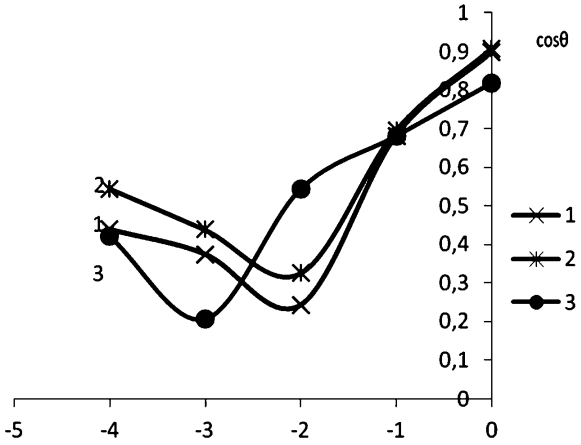


Рис. 1. Изотермы смачивания поверхности исходной стали растворами ПАВ: 1 – ДДС, 2 – ЦПБ, 3 – ОП-10

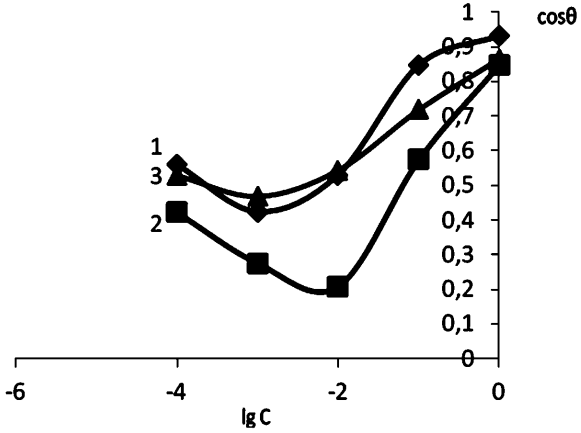


Рис. 2. Изотермы смачивания поверхности стали, обработанной цинком в течение 10 мин растворами ПАВ: 1 – ДДС, 2 – ЦПБ, 3 – ОП-10

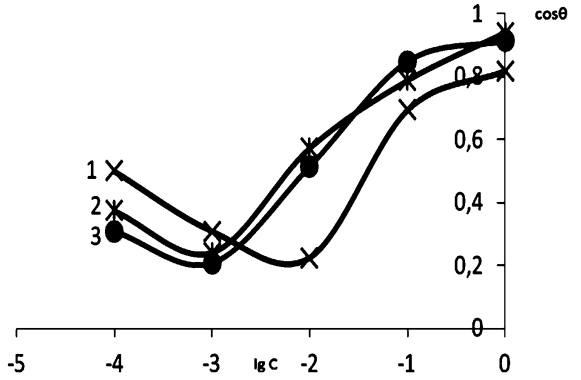


Рис. 3. Изотермы смачивания поверхности оцинкованной стали (обработка в течение 20 мин растворами ПАВ: 1 – ДДС, 2 – ЦПБ, 3 – ОП-10)

Такое изменение краевого угла обусловлено адсорбцией молекул ПАВ на поверхности твердого тела. При этом, в случае гидрофильной поверхности адсорбированные молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону поверхности, а углеводородными концами в водную фазу. Происходит гидрофобизация гидрофильной поверхности и, следовательно, увеличение θ. При дальнейшем повышении концентрации ПАВ в растворе на поверхности может образоваться второй слой адсорбированных молекул ПАВ, обращенных друг к другу неполярными группами, и поверхность снова становится гидрофильной.

Природу поверхности твердого тела, а значит и характер контактного взаимодействия его со смачивающей жидкостью можно изменить путем модифицирования поверхности, например, проводя ее химическую обработку. Другой путь контроля краевого угла, а следовательно смачивания и растекания, состоит в выборе наиболее подходящих ПАВ. В нашем случае второй путь является более эффективным, тогда как для исходного металла, так и для оцинкованного, гидрофильность и полярность поверхности является сопоставимыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В. Осложнения в нефтедобыче. Уфа: ООО Изд-во научно-технической литературы «Монография», 2003. 302 с.
2. ISO 12944. Защита от коррозии стальных конструкций системами защитных покрытий.

Реологические свойства прядильных растворов поли(1-триметилсилил-1-пропина)

А.Д. Калугина, И.Ю. Скворцов, В.С. Хотимский, А.А. Шабеко

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

kaluginaanastasiadm@gmail.com

Поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) является популярным мембранным полимером с рекордными проницаемостью и селективностью при разделении газов. Поскольку ПТМСП неплавок, то для получения мембран получают и используют пленки, полученные методом полива. Между тем известно, что при использовании полых волокон мембранный модуль становится более компактным и эффективным. Процесс получения волокон из растворов полимеров является сложной научной задачей, включающей выбор подходящих растворителей, полу-

чение прядильных растворов, исследование их реологических характеристик, выбор метода формования (мокрый, сухо-мокрый, сухой), в случае мокрого метода выбор оптимального осадителя и т.д.

Целью данной работы было исследование реологических свойств прядильных растворов ПТМСП в разных растворителях для обоснованного выбора состава и рабочего концентрационного диапазона прядильных растворов, и пробные опыты подходящего для методов мокрого и сухого формования.

Ранее, исследование реологического поведения растворов ПТМСП в толуоле и в циклогексане было выполнено и описано в работе [1]. Кроме того, в работе [2] были отмечены более высокие показатели по проницаемости для полимера с преимущественным содержанием цис-конформации, которая приводит к повышению гибкости макромолекул, а, следовательно, и к образованию плотной сетки зацеплений [3].

В работе исследовали реологические свойства растворов ПТМСП с преимущественно цис-структурой и молекулярной массой, равной 950 кг/моль в различных растворителях. Измерения проводились реометрах на Haake RheoStress RS600 и AntonPaar MCR 301 при 25 °C с использованием рабочего узла конус-плоскость.

На первой стадии работы была исследована стабильность растворов во времени, построена зависимость модуля накопления от времени при частоте 1 Гц и амплитуде деформации 1% для растворов ПТМСП с массовой концентрацией 5,8±0,1% в различных растворителях (рис. 1) — для определения временных диапазонов проведения реологических исследований для всех исследуемых растворов.

Видно, что растворы в хлороформе и бензине нестабильны — судя по нарастанию упругости, происходит быстрое испарение растворителя из раствора в рабочем узле – система быстро желирует. Растворы в толуоле, декалине и керосине показали достаточную стабильность для проведения реологических исследований. Кроме того, исследования растворимости показали, что керосин оказался наилучшим растворителем для ПТМСП, а полученные растворы обладали хорошей прядомостью, т.е. легко формировали длинные тонкие нити, поэтому исследование реологических свойств растворов в керосине представляло наибольший интерес.

На рисунке 2 представлены кривые течения растворов ПТМСП с концентрацией ~6% в керосине, бензине и толуоле. Интерес к бензину обусловлен его применимостью для формования пленок и волокон мокрым способом, а растворы в толуоле являются наиболее широко исследованными в литературе [1-2].

Различия значений эффективной вязкости для трех растворителей в ньютоновской области, по-видимому, обусловлены различным сродством полимера к растворителю и его вязкостью. Кривые течения всех

исследуемых растворов демонстрируют резкий рост вязкости в области высоких скоростей сдвига, что свидетельствует о вероятном структурировании раствора — проявлении им дилатантных свойств, что ранее для данных систем не наблюдалось. При этом, момент начала проявления дилатантного поведения смещается в область меньших скоростей сдвига с увеличением вязкости раствора.

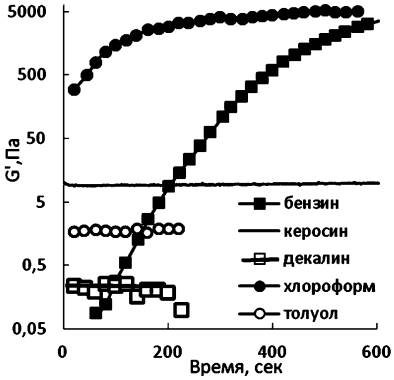


Рис. 1 Зависимость модуля упругости от времени для растворов ПТМСП в различных растворителях.

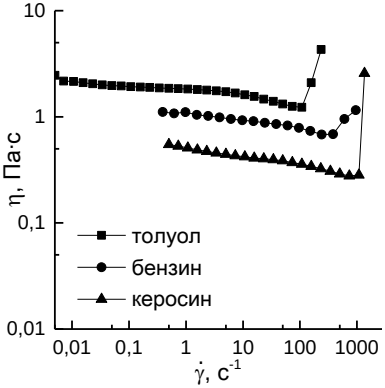


Рис. 2 Кривые течения растворов ПТМСП в различных растворителях.

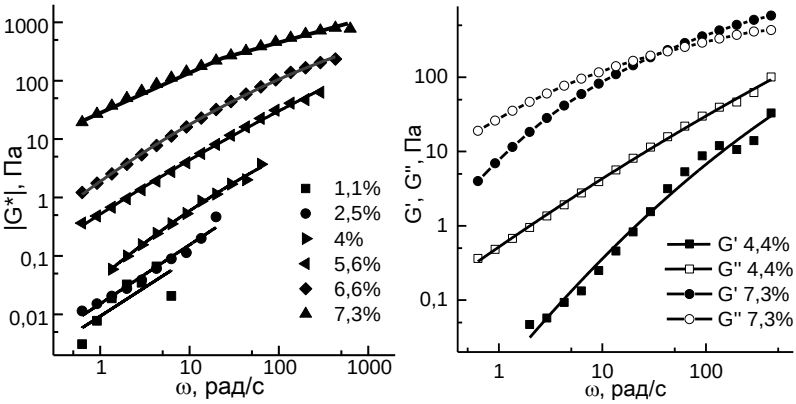


Рис. 3а, б. Частотные зависимости комплексного модуля упругости (а) и компонент комплексного модуля (б) от угловой частоты для растворов ПТМСП различной концентрации в керосине.

Результаты исследования повеления растворов в режиме малоамплитудных колебаний, отвечающем области линейного вязкоупругого поведения, в области частот 0.6-628 $с^{-1}$ представлены на рис. 3.

Во всем диапазоне концентраций системы ведут себя единообразно — наблюдается увеличение комплексного модуля с ростом угловой частоты (рис. 3а), а при достижении концентрации 7.3% зависимость начинает становиться более пологой. Построение составляющих комплексного модуля от угловой скорости демонстрирует явное изменение в характере поведения растворов при увеличении концентрации (рис. 3б). Для концентрации 7,3% наблюдается точка кроссовера, когда модуль упругости начинает превалировать над диссипативной составляющей, а также снижается зависимость обеих составляющих модуля от частоты – раствор становится более структурированным.

Кривые течения для растворов с различными концентрациями полимера в керосине представлены на рис. 4. В начальном диапазоне скоростей сдвига проявляется ньютоновское поведение, за которым, при достижении определенного значения сдвиговой скорости, следует резкое возрастание вязкости. С увеличением концентрации область, отвечающая резкому росту вязкости, смещается в диапазон более низких скоростей деформации. Раствор с концентрацией 1.1% не проявляет дилатантных свойств в диапазоне скоростей сдвига, реализуемых реометром. Это может быть объяснено тем, что в соответствии с критерием Дебая $c \bullet [\eta] = 1$, раствор данной концентрации находится в области разбавленных растворов, где отсутствует сетка зацеплений между макромолекулами.

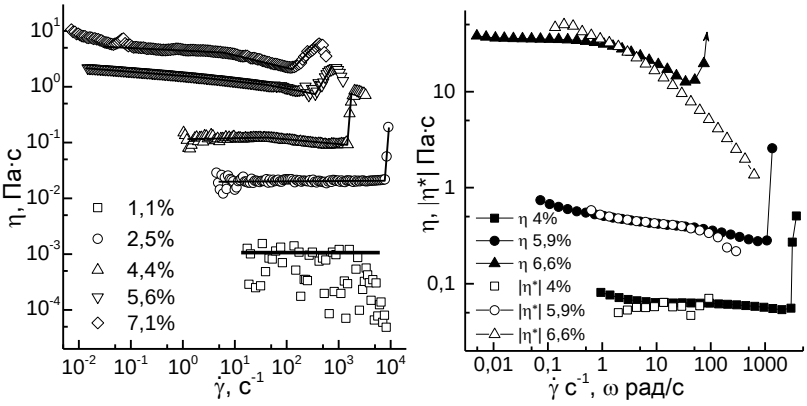


Рис. 4 Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПТМСП различной концентрации.

Рис.5 Зависимости вязкости, полученной в стационарном сдвиговом деформировании, и динамической вязкости, полученной в условиях гармонических знакопеременных деформаций, от скорости сдвига и частоты.

На рис. 5 проведено сопоставление данных, полученных при установившемся течении с динамическими данными, полученными в режиме малоамплитудных осцилляций. Данное сопоставление позволяет проверить соответствие правилу Кокса-Мерца, согласно которому в линейной области вязкоупругости $\eta\ \gamma\ = |\eta^*|(\omega)$, т.е. провести оценку влияния больших деформаций на образец в сравнении с малоамплитудным неразрушающим воздействием. Для растворов различной концентрации в керосине настоящее соотношение соблюдается в диапазоне низких скоростей сдвига, с ростом которых поведение кривых начинает существенно различаться, что свидетельствует о структурировании растворов в результате больших сдвиговых деформаций.

ЛИТЕРАТУРА
1. Vasilyev, G. B., Mironova, M. V., Litvinova, E. G., Volkov, V. V., Khotimskii, V. S., & Kulichikhin, V. G. Polymer Science Series A, 2013, 55(8), 510-517.
2. Trusov, A., Legkov, S., van den Broeke, L. J., Goetheer, E., Khotimsky, V., & Volkov, A. Journal of membrane science, 2011, 383(1), 241-249.
3. Teplyakov, V. V., Roizard, D., Favre, E., & Khotimsky, V. S. Journal of membrane science, 2003, 220(1), 165-175.

Изучение структурных характеристик почв методом амплитудной развертки на реометре MCR-302

В.В. Клюева[1], Д.Д. Хайдапова[2]

[1] Почвенный институт имени В.В. Докучаева, Москва, Россия
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет почвоведения), Россия, Москва

vvklyueva@gmail.com

Микроструктура почвы — важный фактор, определяющий процессы водного, воздушного и теплового обмена. Существуют несколько традиционных реологических методов оценки прочности почвенной структуры и характера структурных связей: метод конического пластометра Ребиндера, коаксиальных цилиндров на приборе Реотест-2 и ротационного вискозиметра Воларовича. Однако для характеристики межчастичных взаимодействий и микромеханического поведения необходимы более чувствительные методы исследования деформаций почвы. В последние два десятилетия в почвоведении начал активно применяться метод амплитудной развертки, основанный на реометрической технике приборов серии MCR (Modular Compact Rheometer). Реометрический метод амплитудной развертки позволяет провести определение показателей микроструктуры почвы: вязкости, упругости, характера вязкоупругого поведения, точки разрушения структуры, а также уловить

небольшие изменения этих показателей. Одной из отличительных особенностей метода является возможность проведения испытаний не только на почвенных пастах, но и на образцах с ненарушенной структурой и естественными межчастичными связями — монолитах, что существенно расширяет возможности исследования и интерпретации полученных данных.

Поэтому целью нашего исследования стало изучение реологического поведения образцов чернозема типичного ненарушенного сложения (монолитов) и сравнение его с реологическими свойствами нарушенных образцов (пастообразных) двух профилей: лесного (дубрашина) и полевого.

Объектом исследования явились пастообразные и монолитные образцы горизонтов двух профилей чернозема типичного: профили вариантов дубрашина (лесной массив на территории Алехинского заповедника Курской области) и пашня (угодье Курского НИИ АПП). Время отбора образцов — июль 2016 года.

Гранулометрический состав почвенных образцов измерялся методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 (Fritsch, Germany) с предварительной ультразвуковой диспергацией почвенной суспензии в течение 5 минут. По классификации Качинского изучаемые почвы относятся к глине легкой. Для изучаемых профилей профиля наблюдается слабая дифференциация содержания физической глины по глубине: в пределах одной градации.

Реологические параметры почвенных образцов изучались методом амплитудной развертки на модульном компактном реометре MCR-302 (Anton Paar, Австрия) с измерительной системой параллельных плато PP-25. Метод амплитудной развертки (AST) или осцилляционный амплитудный тест является колебательным методом, в котором зажатый между двумя параллельными плоскостями-плато образец подвергается механическому воздействию осцилляционных движений с увеличением амплитуды верхней плоскости при постоянной температуре и частоте. Осцилляционный амплитудный тест заключается в том, что образец подвергают осциллирующим напряжениям или деформации. Испытания с осциллирующими напряжениями часто называют «динамическими испытаниями». При динамических испытаниях получают данные о вязкой и упругой реакциях образца. В испытании используется модель двух пластин: верхняя плита попеременно отклоняются по синусоидальной временной функции на малый угол φ вправо и влево. Это вызывает аналогичную синусоидальную деформацию образца, помещенного в измерительный зазор и соответствующую синусоидальную картину изменения напряжений, амплитуда которых связана с природой испытуемого образца.

Для характеристики поведения образца были проанализированы следующие показатели:

Модуль упругости G' [Па] — мера энергии деформации, сохраненной образцом во время процесса сдвига. Модуль упругости представляет упругое поведение материала.

Модуль вязкости G'' [Па] — мера энергии деформации, израсходованной во время процесса сдвига и потерянной для образца. Модуль вязкости представляет вязкое поведение испытуемого образца.

Диапазон линейного вязкоупругого поведения (linear viscoelastic range - LVE-range) – область, где обе кривые G' и G'' имеют область постоянных величин в виде плато, но в большинстве случаев на различных уровнях. Структура образца не нарушается с увеличением деформации, данная область считается диапазоном устойчивости образца к нагрузкам. Упругое поведение преобладает над вязким. При этом значение модуля упругости в данной области говорит о прочности межчастичных связей в почвенном образце.

Точка пересечения модулей упругости и вязкости или точка разрушения структуры — точка равенства модулей упругости G' и вязкости G''. После неё вязкое поведение преобладает над вязкоупругим поведением.

Испытания на образцах проводились в состоянии их капиллярного насыщения (пасты — насыщение в течение суток, монолиты - трое суток). Влажность исследуемых образцов была определена весовым методом после выполнения амплитудного теста с помощью анализатора влажности MX-50.

Измерения проведены в трехкратной повторности для паст и четырех-семикратной повторности для монолитов, для показателей было рассчитано среднее и доверительный интервал для среднего.

Для изучаемых образцов характерен диапазон линейной вязкоупругости, не превышающий 0.007% деформации (рис. 1). Между пастообразными и монолитными образцами лесного профиля (Рис.1.а) не было выявлено статистически значимых отличий. Для монолитных образцов полевого профиля (Рис.1.б) характерно снижение значения показателя вниз по профилю, что может быть связано с большим содержанием органического вещества в верхних горизонтах, которое обеспечивает увеличение диапазона вязкоупругого поведения. Между значениями пастообразных образцов полевого профиля не было выявлено статистически значимых отличий. При этом значения показателя в монолитных образцах гумусовых горизонтов полевого профиля больше, чем в пастообразных.

Между значениями модуля упругости в диапазоне линейного вязкоупругого поведения в рядах пастообразных образцов лесного и полевого профилей не было выявлено статистически значимых отличий (рис. 2). Для монолитных образцов обоих профилей наблюдается слабая дифференциация с тенденцией к увеличению значения в нижнем иллювиальном горизонте. При этом значения модуля упругости монолитов превышает модуль упругости паст в 3—6 раз.

Рис. 1. Диапазон линейного вязкоупругого поведения монолитных и пастообразных образцов лесного (а) и полевого (б) профилей

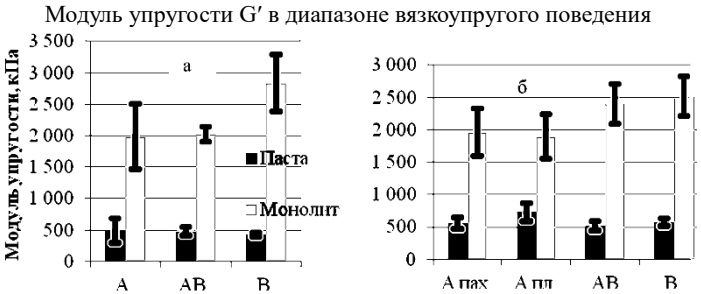


Рис. 2. Модуль упругости G′ в диапазоне линейного вязкоупругого поведения монолитных и пастообразных образцов лесного (а) и полевого (б) профилей

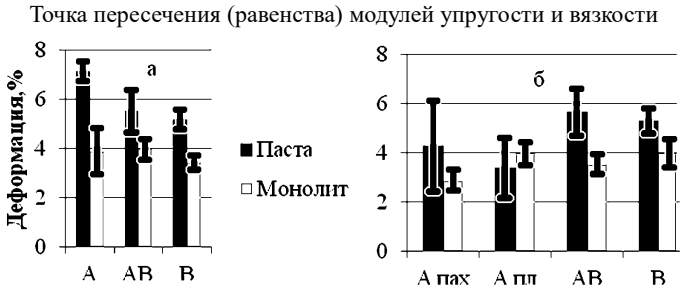


Рис. 3. Значение деформации в точке пересечения модулей упругости и вязкости (точке разрушения структуры) — монолитных и пастообразных образцов лесного (а) и полевого (б) профилей

Отличия между пастами и монолитами, выявляемые по показателям LVE-range и модулю упругости G’ в диапазоне вязкоупругого поведения, говорят о том, что устойчивость естественных структурных связей в монолитах к деформационным воздействиям значительно больше, чем в пастах.

Для монолитов лесного профиля не было выявлено значимых отличий (рис.3.а). Для пастообразных образцов наибольшее значение деформации, соответствующей точке пересечения модулей упругости и вязкости, после которого почва переходит в вязкое состояние, характерно для гумусового горизонта. Для пастообразных и монолитных образцов полевого профиля (рис.3.б) не было выявлено значимых отличий. При этом значения деформации в точке разрушения структуры паст больше чем монолитов (при статистически значимых отличиях), их поведение более пластично. Монолитные образцы, имея более прочные структурные связи в диапазоне линейного вязкоупругого поведения, разрушаются при меньших значениях деформации, показывая более хрупкое поведение по сравнению с пастами.

После проведенных исследований, обобщая полученные данные, можно сделать следующие выводы:

1. Для изучаемых образцов горизонтов лесного и полевого профилей наблюдается слабая дифференциация значений реологических показателей.

2. Исследованные образцы имеют диапазон устойчивости к нагрузкам, не превышающий 0.007% деформации.

3. Монолитные образцы характеризуются более прочными естественными структурными связями в области вязкоупругого поведения по сравнению с пастообразными, модуль упругости монолитных образцов больше пастообразных в 3-6 раз.

4. Разрушение структуры в монолитных образцах происходит при меньших значениях деформации, чем в пастообразных: пастообразные образцы проявляют большую пластичность.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-04-01111.

Изучение кинетики золь-гель перехода в полимерсодержащих гелеобразующих системах

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

Институт химии нефти СО РАН

www.tsu@gmail.com

Гелеобразующие составы (ГОС), широко применяющиеся для изоляции фрагментов пласта и перераспределения фильтрационных потоков, представляют собой изначально маловязкие растворы, в процессе использования теряющие текучесть и образующие гели. В их составе часто содержатся полимеры, которые играют роль гелеобразующей основы или используются в каческтве добавки для регулирования свойств получающегося геля.

Золь-гель переход характеризуется резким увеличением вязкости образца и появлением упругости. Точка гелеобразования может быть определена с помощью реологических измерений, однако это является нетривиальной задачей.

Вибрационный метод измерения [1] обеспечивает непрерывную регистрацию изменяющейся вязкости в широком диапазоне при минимальном разрушении образующейся структуры. Измеряется связанная с вязкостью тормозящая сила, действующая со стороны жидкости на колеблющееся в ней пробное тело.

При таких измерениях пробное тело излучает в окружающее пространство сдвиговую волну, скорость затухания которой связана с характеристиками контролируемой среды. Если объект измерения – маловязкая ньютоновская жидкость, то волна быстро затухает, измерительный сосуд можно считать бесконечным. Для нетекучих образцов возможен перенос такой волны от зонда до стенки сосуда, ее отражение и интерференция испускаемой и отраженной волн. При этом сосуд бесконечным считать нельзя. Результат измерения становится зависимым от его размеров и на получаемой кривой появляются квазипериодические, связанные с интерференцией фрагменты.

Ранее [2,3] нами показано, что огибающие интерференционных графиков с увеличением размера измерительной ячейки смещаются в сторону более прочной структуры. Область расхождения реокинетических зависимостей, полученных в измерительных сосудах разной величины, соответствует началу гелеобразования.

Для исследования процессов структурообразования в ИХН СО РАН разработан вискозиметр «Реокинетика». Выходной сигнал датчика вискозиметра — напряжение U, мВ пропорционален значению механического сопротивления Z, которое непосредственно связано с вязкостью η и плотностью ρ исследуемого образца. При измерениях используются относительные величины:

$$Z_{\text{отн}} = \frac{U - U_{\text{возд}}}{U_{\text{эт}} - U_{\text{возд}}} = \frac{\overline{\rho\eta}}{\overline{\rho_{\text{эт}}\eta_{\text{эт}}}}$$

где где $\rho_{\text{эт}}$ и $\eta_{\text{эт}}$ — плотность и вязкость эталона соответственно. Значения $U_{\text{возд}}$ и $U_{\text{эт}}$, которые соответствуют движению пробного тела на воздухе и в эталонной жидкости, записываются в начале каждого измерения.

Мы использовали изображенный на рис.1. вариант вискозиметра, оснащенный двумя идентичными датчиками и двумя рубашками-термостатами для измерительных ячеек разного диаметра (вискозиметр двойного резонанса).

Основой устройства является вертикальный стенд-штатив 1 с двумя стержнями 1.2. В его массивном основании 1.1 размещен источник питания установки. На передней панели основания расположены

индикатор 1.5 и тумблер 1.6 питания. Выше, на подвижной платформе 2.2. на горизонтальных ползунах 2.5 расположены две рубашки-термостата 2.8, в которых размещаются измерительные ячейки 2.9 различного размера. Вискозиметр оснащается ячейками диаметром d= 10, 12, 15 и 16 мм. На соединенной с основанием посредством стержней 1.2 неподвижной платформе 1.3. расположены вибрационные датчики вязкости, к камертонам 3.3 которых присоединены зонды 3.1. В качестве зонда в установке используется стеклянный стержень диаметром 4мм. Еще выше, к двум вертикальным пластинам 1.4 посредством цилиндрических вставок 4.3 присоединен блок управления 4, который обеспечивает колебательное движение зондов и непрерывную передачу данных в присоединенный компьютер.

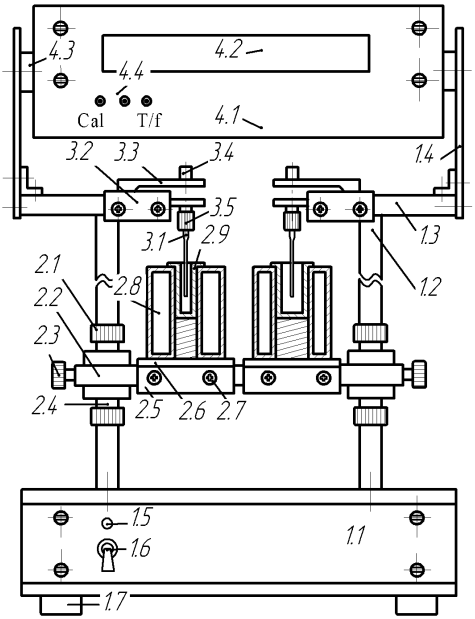


Рис.1. Вискозиметр двойного резонанса. Расшифровка обозначений в тексте.

В качестве объектов для демонстрации возможностей метода использовали составы на основе неорганического полимера алюминия без добавления ПВС (ГОС-1) и с добавлением ПВС (ГОС-2). Растворы получали сливанием компонентов непосредственно перед измерением. В качестве эталона использовали воду. Далее, растворы помещали в измерительные ячейки различного размера и фиксировали их механическое сопротивление при 60˚С. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Зависимости Z(t), полученные для ГОС-1 в разных измерительных сосудах имеют совпадающие начальные практически горизонтальные участки (первые 250 с). Далее — совпадающие участки монотонного, практически линейного, возрастания вязкости (250—1000 с). Затем кривые расходятся, и начинаются отчетливо выраженные квазипериодические фрагменты. Положения максимумов рассматриваемых кривых с увеличением размера ячейки смещается в сторону более прочной структуры.

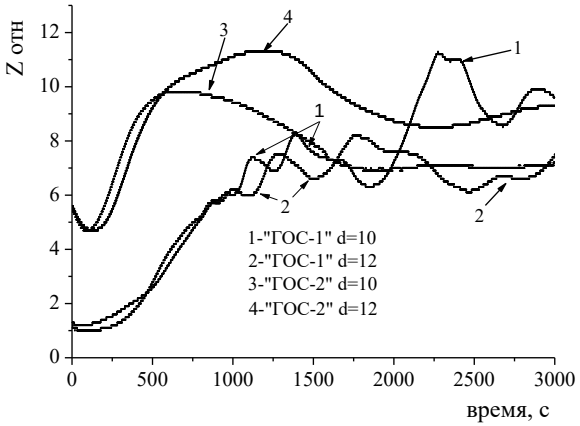


Рис.2. Зависимости относительного механического сопротивления от времени для ГОС-1 и ГОС-2, полученные при $T = 60$ °С с использованием ячеек различного диаметра *d*.

ГОС-2, более вязкий изначально, отличается от ГОС-1 содержанием ПВС. Начальное значение механического сопротивления ГОС-2 пятикратно превосходит таковое для ГОС-1.

$Z_{отн}$ ГОС-2 несколько уменьшается в течение первых 100 с эксперимента вследствие прогрева образца. Последующие участки рассматриваемых зависимостей (от 120 до 500 с) демонстрируют быстрое монотонное увеличение вязкости. В этой области результат измерения не зависит от размеров сосуда и приведенные графики практически совпадают. Далее следуют квазипериодические фрагменты, и кривые расходятся примерно на 500с.

Наблюдаемые для системы ГОС-2 немонотонные фрагменты имеют явно больший, чем для раствора без ПВС период повторяемости — за время эксперимента зарегистрирован только один максимум (в области 500 и около 1200 с. для 10 и 12 мм ячейки соответственно) и лишь намечен последующий рост Z. В то же время, общая тенденция смещения положения максимумов указанных зависимостей в сторону большего времени гелеобразования, сохраняется. Точка расхождения зависимостей 500 с – время гелеобразования ГОС-2.

Таким образом, зарегистрирована кинетика потери текучести и определены точки гелеобразования полимерсодержащих составов на основе неорганического полимера. Для всех исследованных систем при увеличении размера измерительного сосуда огибающие реокинетических зависимостей механического сопротивления (вязкости) от времени

или смещаются в сторону более прочной структуры. Метод сравнения зависимостей Z(t) полученных в измерительных ячейках различного диаметра и вискозиметр двойного резонанса могут быть использованы для определения точки гелеобразования полимерсодержащих ГОС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
1. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука,1970. 139 с.
2. Богословский А.В., Галкин В.М., Кожевников И.С. Определение момента гелеобразования с использованием измерительных сосудов разной величины // Газовая промышленность, 2013. № 11, С. 98–100.
3. Алтунина Л.К., Богословский А.В., Кожевников И.С. Способ определения точки гелеобразования методом вибрационной вискозиметрии // Патент РФ № 2529674, оп.16.04.13.

Особенности реологического поведения битумных эмульсий в присутствии низкомолекулярного спирта в дисперсионной среде

Татьяна Анатольевна Козинец, Юлия Николаевна Шемет,
Оксана Леонидовна Жигалова, Ольга Валерьевна Лукша,
Ольга Николаевна Опанасенко

Институт общей и неорганической химии НАНБ, Минск, Беларусь

tta-85@mail.ru

Теоретической основой для разработки тонкодисперсных битумных эмульсий с заданными свойствами является изучение процессов структурообразования в их дисперсной системе. Реологическое поведение битумных эмульсий описывается моделью течения неньютоновской жидкости и определяется дисперсностью, распределением частиц по размерам, и, как следствие, структурной вязкостью. Кроме того, размер битумных частиц является определяющим фактором агрегативной и кинетической устойчивости эмульсии. В работах [1-3] авторами показана возможность эффективного регулирования коллоидно-химических свойств растворов смесей катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ), используемых в качестве дисперсионной среды при получении битумных эмульсий, низкомолекулярными спиртами различного химического строения. Анализ экспериментально установленных закономерностей позволил обосновать эффективность действия многоатомного спирта глицерина в растворах смесей КПАВ, обусловленную синергетическим эффектом, проявляющимся в снижении поверхностного натяжения на границе раствор/воздух, что является определяющим для протекания процесса эмульгирования.

Для подтверждения выявленных закономерностей представляло интерес изучить влияние глицерина на эмульгирующее и стабилизирующее действие смесей КПАВ на границе раздела битум/вода путем оценки реологического поведения битумных эмульсий. Это позволит выявить особенности изменения их структуры в результате модифицирования дисперсионной среды и оценить технологические характеристики и эксплуатационную пригодность эмульсий.

В качестве эмульгаторов использовали КПАВ, представляющие собой смесь аминопроизводных жирных кислот рапсового масла с различным содержанием аминогрупп (АПЖК-3) и (АПЖК-6). Измерения структурно-реологических характеристик битумных эмульсий проводили на ротационном вискозиметре Реотест-2 с использованием цилиндрического измерительного устройства при температуре 20 °С (рис. 1, в табл. 1).

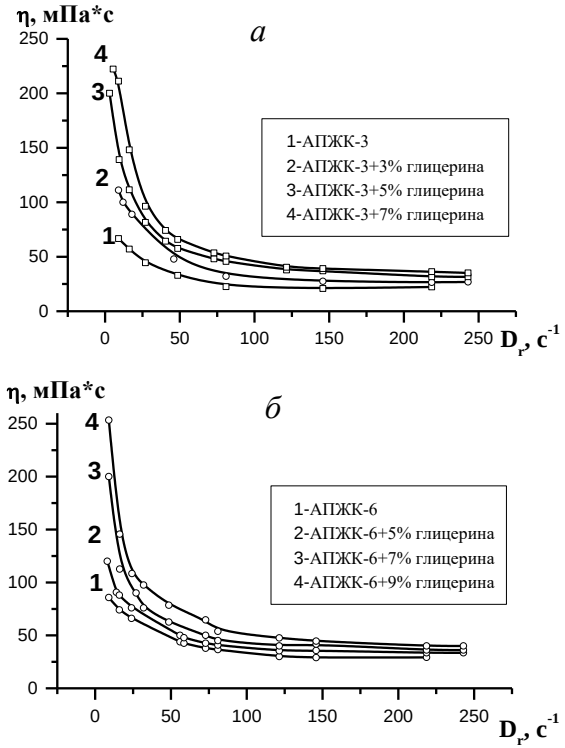


Рис. 1 Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига битумных эмульсий, полученных с использованием эмульгаторов АПЖК-3 – *а* и АПЖК-6 – *б*

Анализ структурно-реологических характеристик битумных эмульсий, представленных в табл. 1, позволил оценить эффективность

влияния глицерина. Так, значение $P_{к2}$, соответствующее динамическому предельному напряжению сдвига, увеличивается с 12 до 22 Па при введении 7% глицерина в раствор АПЖК-3 и с 12 до 25 Па при введении 9% глицерина в раствор АПЖК-6. При дальнейшем увеличении граничного напряжения сдвига до величины P_m, соответствующей пределу прочности, наступает разрушение системы. Значения P_m эмульсий, полученных с использованием эмульгаторов АПЖК-3 и АПЖК-6 и глицерина, превышают значения для эмульсий, полученных без глицерина в дисперсионной среде, в среднем в 1,5 раза.

Таблица 1. **Структурно-реологические характеристики битумных эмульсий**

Эмульсия	$P_{к2}$, Па	P_m, Па	η^*_o, мПа*с	η_m, мПа*с	η^*, мПа*с
$C_{(глицерина)}$, %	эмульгатор АПЖК-3				
0	12	48	67	22	28
3	16	65	111	27	41
5	20	76	200	32	65
7	22	83	222	34	69
эмульгатор АПЖК-6					
0	12	62	86	29	39
5	14	75	120	33	48
7	23	82	202	37	78
9	25	90	253	39	100

Важным является тот факт, что разрушение структуры эмульсии при введении глицерина наблюдается при более высокой скорости сдвига, что свидетельствует об упрочнении пространственной структуры битумных эмульсий и будет способствовать повышению стабильности эмульсий при хранении и транспортировке.

Увеличение значений эффективной вязкости битумных эмульсий η^*, полученных с использованием глицерина по сравнению со значениями эффективной вязкости битумных эмульсий $\boldsymbol{\eta^*}$, полученных без глицерина, вероятно, связано с уменьшением размеров структурных элементов дисперсной фазы битумных эмульсий. Так, наибольшая предельная вязкость $\boldsymbol{\eta_o}$, характеризующая структуру, в которой происходят незначительные разрушения связей, успевающие восстановиться при данных скоростях, для битумных эмульсий, полученных с использованием АПЖК-3, АПЖК-6 и глицерина превосходит этот показатель для эмульсий, полученных с исходными эмульгаторами без глицерина в 3,3 и 2,9 раза соответственно.

Изменение значений кажущейся энергии активации вязкого течения свидетельствует о том, что образование наиболее прочной пространственной структуры наблюдается при введении глицерина в количестве 5% и 7% в дисперсионную среду с использованием АПЖК-3 и АПЖК-6 соответственно, что и обуславливает максимальное изменение значений кажущейся энергии активации вязкого течения (рис. 2) [4-6].

Одним из основных факторов, определяющих пригодность битумной эмульсии к определенной технологии, является ее однородность. Оценка однородности эмульсии как функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам, позволяет определить дисперсность эмульсии. Результаты седиментационного анализа битумных эмульсий, полученных с использованием АПЖК-3, АПЖК-6 и глицерина приведены в табл. 2. и на рис. 3.

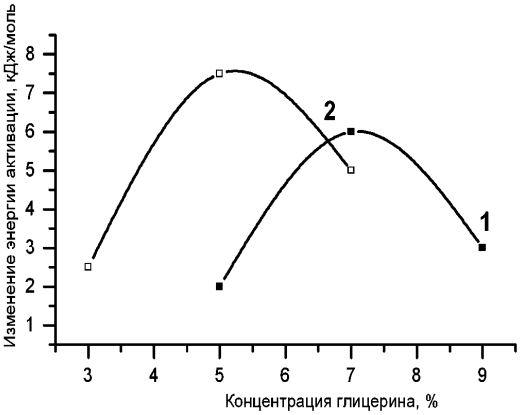


Рис. 2 Изменение кажущейся энергии активации вязкого течения битумных эмульсий в зависимости от содержания глицерина в дисперсионной среде: 1 – АПЖК-6, 2 – АПЖК-3

Таблица 2. Значения средних диметров (D) и удельной поверхности частиц (As) битумных эмульсий

Эмульгатор	АПЖК-3	АПЖК-3 +5 % глицерина	АПЖК-6	АПЖК-3 +7 % глицерина
D, мкм	6,2	4,1	7,4	5,6
A_s, м^2/г	2,2	2,8	1,8	2,4

Дисперсионный анализ битумных эмульсий показал, что при введении глицерина в дисперсионную среду с использованием АПЖК-3 значительно возрастает содержание частиц проэмульгированного битума в эмульсии с размером < 2 мкм с 30,5 до 44,5 %, а в АПЖК-6 – с 25 до 36,2 % (рис. 3), средний диаметр частиц ***D*** проэмульгированного битума уменьшается в 1,45 раза, а их удельная поверхность $\boldsymbol{A_s}$ увеличивается в 1,3 раза (табл. 2). Эти факторы будут способствовать увеличению числа контактов битумной эмульсии при взаимодействии с поверхностью минерального материала и, как следствие, повышению адгезионной способности битумной пленки к его поверхности до 100%. Кроме того, коэффициент распада, характеризующий скорость взаимодействия эмульсии при контакте с минеральным материалом, максимально увеличивается с 150 до 193 при введении 5% глицерина в дисперсионную

среду, полученную с использованием АПЖК-3, а эмульсии на основе АПЖК-6 – с 260 до 340 при введении 7% глицерина.

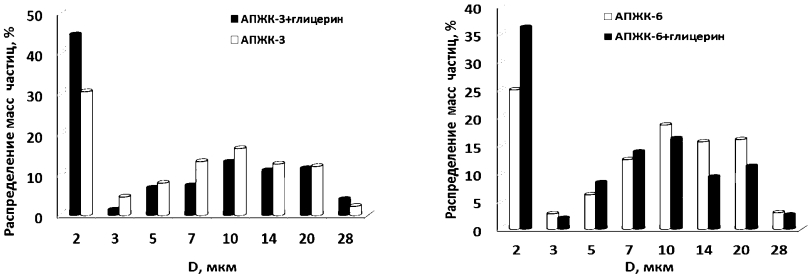


Рис. 3 Диаграммы распределения масс частиц битумных эмульсий, полученных с использованием эмульгатора: а (слева) — АПЖК-3 и АПЖК-3+глицерин, б (справа) — АПЖК-6 и АПЖК-6 + глицерин

Таким образом, на основании проведенного комплекса исследований установлено, что введение многоатомного спирта глицерина в дисперсионную среду битумных эмульсий на основе смесей КПАВ, представляющих собой смесь аминопроизводных жирных кислот рапсового масла, способствует повышению их эмульгирующей и стабилизирующей способности КПАВ на границе раздела фаз масло/вода, что позволяет получить битумные эмульсии с высокими эксплуатационными и потребительскими свойствами – дисперсностью, регулируемым взаимодействием при контакте с минеральным материалом и адгезионной способностью, и как следствие, повысить стабильность эмульсий при хранении и транспортировке и существенно расширить область их применения в эмульсионно-битумных технологиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Опанасенко О.Н., Жигалова О.Л., Крутько Н.П., Овсеенко Л.В. // Весці. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 2. С. 16–20.
2. Жигалова О.Л., Опанасенко О.Н., Крутько Н.П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2010. № 1. С. 16–21.
3. Опанасенко О.Н., Жигалова О.Л., Крутько Н.П., Островская Е.Ф. // Доклады НАН Беларуси. 2010. Т. 54. № 3. С. 71-76.
4. Виноградов Г.В., Малкин А.Я // Реология полимеров М.: Химия, 1977. 440 с.
5. Ребиндер П.А., Михайлов Н.В. // Коллоид. журн. 1955. № 2. С. 107-119.
6. BibetteJ., Calderon F.L., Poulin P. // Reports on Progress in Physics. 1999. V. 62, P. 969–1033.

Реологические свойства эмульсий, содержащих органические стабилизаторы

Е.Ф. Буканова, Е.В. Еськова, В.В. Корыпаева, С.Т. Яхяева

Московский технологический университет
(Институт тонких химических технологий),Москва, Россия

vkorypaeva@mail.ru

В настоящее время при производстве косметических эмульсий наметилась тенденция использования в качестве эмульгаторов поверхностно-активных веществ как природного происхождения, так и синтезированных из природного сырья или готовых комплексных полуфабрикатов эмульгаторов отечественного и импортного производства [1].

Одной из важнейших качеств готовых косметических композиций является их реологическое поведение, поскольку именно реологические свойства определяют стабильность и высокие потребительские характеристик (впитываемость, растекаемость, увлажняющую способность) [2].

Целью работы являлось исследование реологических характеристик концентрированных прямых эмульсий, содержащих 20% растительных масел, полученных в присутствии различных органических стабилизаторов.

В качестве эмульгаторов использовали глицерил пальмитат, глицерил пальмитат цитрат, диглицерид пальмитат (Нижегородский масложировой комбинат) и промышленные комбинированные эмульгаторы: Remiwax SE PF, содержащий композицию неонных ПАВ: глицерил стеарата, цетеарета-20, цетеарета-12, стеарилового спирта, цетил пальмитата (фирма Revada) и Blanova Muls Eco 2277, являющийся смесью анионных и неонных ПАВ: глицерилстеарата , стеарилового спирта, стероил лактата натрия, глицерил стеарата цитрата (фирма Azelis).

Композиции получали с помощью погружного диспергатора марки BETRIEBSANLEINUNG POLYTRON SYSTEM PT 2500E горячим способом при температурах 60—70 °С , который является одним из стандартных методов получения эмульсий. Скорость перемешивания составляла 6000 об./мин. При использовании индивидуальные веществ (глицерилпальмитата и глицерилпальмитаат цитрата) получаются расслаивающиеся композиции. Для получения высокостабильных эмульсий было предложено использовать их сочетание в соотношении 1 : 1, обеспечивающее синергетический эффект коллоидно-химических свойств [3]. По этому принципу составлены промышленные комбинированные эмульгаторы.

Определение структурно-механических свойств разрабатываемых эмульсий проводили на вискозиметре марки «Полимер РПЭ-1М» [4]. На рис.1 приведены кривые течения эмульсий, стабилизированных различными количествами эмульгирующей смеси Remiwax SE PF. Из представленных графиков видно, что разработанные композиции являются жидкообразными структурированными системами, имеющими предел текучести. Аналогичные зависимости напряжения сдвига от скорости деформации получены для эмульсий, стабилизированных Blanova Muls Eco 2277 и эфирами моно- и полиглицеридов жирных кислот.

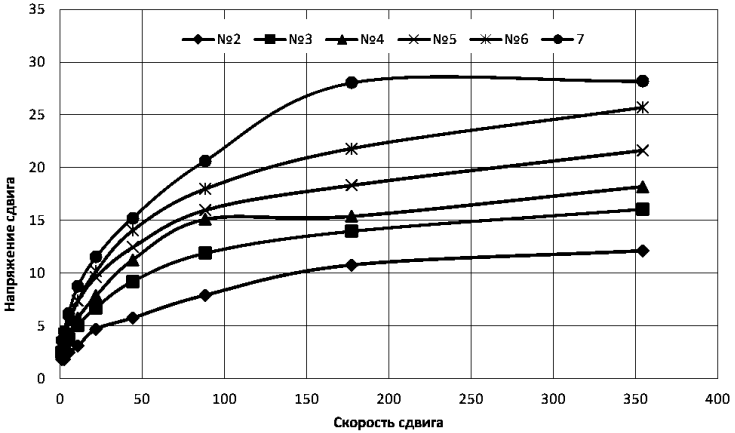


Рис. 1. Кривые течения эмульсий, содержащих различное количество Remiwax SE PF

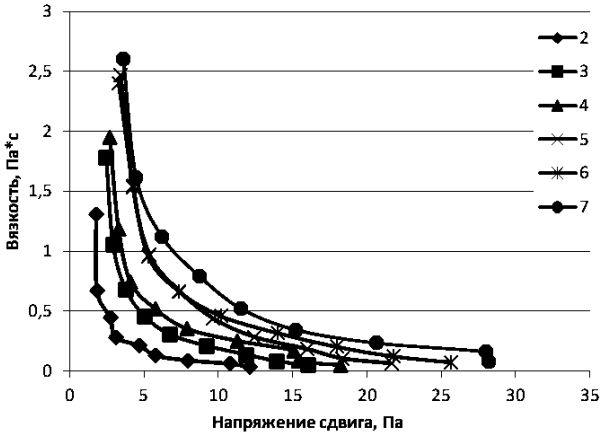


Рис. 2. Влияние содержания стабилизатора Remiwax SE PF на вязкость эмульсий.

Реологическое поведение подобных эмульсий можно описать уравнениями Оствальда—Вейля, Гершеля—Балкли [5], включающими в себя значение предельного напряжения сдвига (P_x), общий вид которых выражается следующим образом:

$$P^m = P_x^m + \eta_x^n \gamma^n$$

Приведенные зависимости вязкости от напряжения сдвига эмульсий имеют вид, характерный для жидкообразных систем, имеющих предел текучести. Свойства таких систем могут быть охарактеризованы величинами максимальной и минимальной ньютоновской вязкости и эффективной (пластической) вязкостью, характеризующей разрушение структуры.

Одной из определяющих характеристик эмульсионных композиций являются размеры частиц дисперсной фазы, которые были определены с использованием тринокулярного микроскопа Olympus CX31, предназначенным для работы в светлом поле, снабженным соединением для USB видеокамеры. Результаты измерений показали, что полученные эмульсии являются полидисперсными микрогетерогенными системами (см. табл.).

Реологические параметры эмульсий зависят от прочности единичного контакта между частицами дисперсной фазы, что определяет характер контакта (фазовый или коагуляционный). Наличие данных о прочности единичного контакта определяет способность системы сопротивляться разрушению под действием внешних сил. Для разрабатываемых нами композиций была оценена прочность единичного контакта, используя модель Куна [6] , учитывающую предел текучести:

$$F_1 = \frac{P_T\, 3\pi\, d^2}{2\varphi}$$

где φ — объемная доля; F_1 — прочность единичного контакта (Н); d — диаметр капли эмульсии (м).

Анализ полученных реологических характеристик концентрированных эмульсий типа м/в показал, что данные композиции являются псевдопластическими системами, имеющими предел текучести, величина которого зависит от типа и количества стабилизатора. Варьирование содержания эмульгатора позволяет получить линию косметических средств от молочка до кремов различного назначения. Эмульсии, полученные с использованием стабилизатора Blanova Muls Eco 2277, образующего смешанные адсорбционные слои и обеспечивающие электростатический и стерический факторы устойчивости [7], являются лучшими с точки зрения структурно-механических свойств. Рассчитанные величины прочностей единичных контактов находятся в пределах от 10^{-10} до 10^{-9} Н, что подтверждает наличие коагуляционных контактов между частицами дисперсной фазы.

Таблица. Характеристики эмульсионных систем, полученных в присутствии различных стабилизаторов

№	Содержание стабилизатора, гр	P_T, Па	d, мкм	F_1, Н	η_{max}, Па·с
Remiwax SE PF					
1	2	1,8	3,3	$4{,}61627 \cdot 10^{-10}$	1,305
2	3	2,4	3,4	$6{,}53371 \cdot 10^{-10}$	1,777
3	4	2,7	3,9	$9{,}67128 \cdot 10^{-10}$	1,951
4	5	3,3	4,1	$1{,}30639 \cdot 10^{-09}$	2,401
5	6	3,3	4,0	$1{,}24344 \cdot 10^{-09}$	2,401
6	7	3,6	5,7	$2{,}7545 \cdot 10^{-09}$	2,604
Blanova Muls Eco 2277					
7	1	1.4	2.2	$1{,}59575 \cdot 10^{-10}$	0,901
8	2	2	2,0	$1{,}884 \cdot 10^{-10}$	1,453
9	4	13.4	1,0	$3{,}1557 \cdot 10^{-10}$	8,003
10	6	18.5	1.2	$6{,}27372 \cdot 10^{-10}$	13,4
Смесь моноглицеридов					
11	0,5 + 0,5	4,0	2,0	$3{,}768 \cdot 10^{-10}$	1,5
Диглицерид					
12	4,0	4,0	2,5	$5{,}8875 \cdot 10^{-10}$	3,0

Список литературы

1. Плетнев М.Ю. ПАВ из растительного сырья как ответ на стремление к натуральности в бытовых и косметико-гигиенических средств //SOFW Journal. 2003, № 3, С. 3—16.

2. Анучина А.С., Авраменко Г.В., Чудинова Н.Н., Тихонова Т.В., Киенская К.И. Учет некоторых коллоидно-химических закономерностей при разработке косметических кремов // Химическая промышленность сегодня. 2012. Т.8. С. 40-49.

3. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena, 3rd Edn.:New York: John Wiley, 2004.457 p.

4. Б.В. Покидько, М.Ю. Плетнев, Г.А. Симакова, Е.В. Еськова. Реологические свойства коллоидных растворов и структурированных водных растворов М.: МИТХТ, 2014. 80 с.

5. Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия, 2011, Т. 52, №4, с. 243—276.

6. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. Спб., 2007, 560 с.

7. Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно–активные вещества и полимеры в водных растворах / Пер. с англ. Ямпольской Г.П. М.: Бином/Лаб. знаний, 2007. 528 с.

Влияние строения современных гидротермальных глинистых грунтов на характер их деформирования

Р.А. Кузнецов, Р.В. Январёв, М.С. Чернов, В.В. Крупская, В.Н. Соколов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (геологический факультет), Москва, Россия

ruslanalexeevich@yandex.ru

Высокодисперсные глинистые грунты часто являются основаниями зданий и сооружений, наибольший интерес среди их реологических свойств вызывает ползучесть, возникающая под действием сжимающих нагрузок. Одним из частных случаев ползучести в подобных условиях является консолидация образцов грунта при компрессионных испытаниях – одноосном сжатии без возможности бокового расширения. При этом, процесс консолидации может быть разделен на первичную (фильтрационную) и вторичную. Первичная консолидация происходит преимущественно за счет отжатия воды из порового пространства грунта, этап вторичной консолидации обусловлен уплотнением скелета грунта.

В качестве объекта исследования были выбраны гидротермальные глинистые грунты, отобранные в пределах Восточно-Паужетского термального поля на юге Камчатки. Для этих грунтов характерно преобладание высоко дисперсных частиц (< 1 мкм) глинистых минералов (от 42 до 79% каолинита и от 21 до 43% смектита). Исследуемые грунты сформированы в результате преобразования вулканогенных пород под воздействием глубинного перегретого флюида, разгружающегося на поверхность гидротермальных систем в пределах термальных полей. В связи с чем для таких грунтов характерно унаследованное строение, а также наличие трещин, по которым происходит разгрузка флюида. При этом, по трещинам из поднимающегося раствора кристаллизуются оксиды кремния, сульфиды, окислы железа и др. минеральные фазы. В результате преобразования в гидротермальных глинистых грунтах, на различных масштабных уровнях (в пределах как массива грунта, так и отдельно взятого образца) можно выделить блоки, сложенные преимущественно глинистыми минералами и ограниченные трещинами, частично заполненными менее дисперсным материалом. В гранулометрическом составе гидротермальных глин преобладают глинистая и пылеватая фракции (70-90%), причем содержание глинистой фракции иногда достигает 90%. Специальные исследования ультрадисперсного состава показали, что во всех изученных образцах присутствуют минеральные наночастицы (фракции < 0,1 мкм), содержание которых достигает 31%. Таким образом в результате гидротермальных преобразований форми-

руются гидротермальные глинистые грунты – высокопористые ультрадисперсные минеральные микро- и наносистемы, с преобладанием в них смешанного типа структурных связей (Рычагов и др., 2012).

Минеральный состав образцов изучался методом рентгеноструктурного анализа, с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima-IV (Rigaku, Япония). Микроструктурные исследования выполняли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1450VP (Германия), оснащенного микрозондовым анализатором INCA 300 (Великобритания), а так же при помощи программы количественного морфологического анализа “STIMAN” (Соколов и др., 2008). Влажные пластичные образцы глинистых пород для изучения в РЭМ готовили по методу вакуумной морозной сушки (Соколов и др., 2008). Объемное строение образцов проводилось с помощью компьютерного рентгеновского микротомографа (μКТ) Yamato TDM 1000H-II (Япония). Для полного описания строения образцов грунтов на разных этапах испытаний использовалась комплексная методика, объединяющая данные μКТ и РЭМ. Объединение двух методов позволяет изучать структурные элементы размером от нескольких сантиметров до десятков нанометров (Булыгина и др., 2014), что является несомненным достоинством данной методики при изучении грунтов с неоднородной структурой.

Для изучения характера деформирования образцов глинистых грунтов были проведены компрессионные испытания, с изучением процесса консолидации при каждой из выбранных нагрузок. Испытания проводились как для образцов в естественном сложении, так и для изготовленных из них образцов-паст нарушенного сложения. Для приготовления пасты образец грунта высушивался и растирался, после чего смешивался с водой в соотношении, близком к таковому у образца естественного сложения. За окончание консолидации при некоторой нагрузке был выбран критерий условной стабилизации — деформация, не превышающая 0,01 мм за 16 часов.

В ходе компрессионных испытаний образцов гидротермальных глинистых грунтов под воздействием нагрузки в первую очередь смыкаются анизометричные макропоры и трещины (рис. 1), блоки смещаются и деформируются, при этом, в отличии от макропористых грунтов иного генезиса, макропоры могут сохраняться при больших нагрузках между и внутри блоков. Это можно объяснить присутствием в данных грунтах минералов, выступающих в качестве цементирующего вещества между отдельными структурными элементами.

В ходе консолидации искусственно приготовленных паст отчетливо выделяются этапы первичной и вторичной консолидации. При этом можно говорить о ее завершении к моменту достижения критерия стабилизации: деформации почти полностью затухают. Консолидация

образцов естественного сложения в диапазоне нагрузок, не превышающих 0,1 МПа, при достижении критерия стабилизации заканчивается, и дальнейших деформаций практически не происходит, кривая зависимости деформации от времени становится почти параллельной оси абсцисс. При нагрузке 0,15 МПа в консолидации грунтов естественного сложения можно выделить несколько этапов: после мгновенной деформации, возникающей в момент передачи нагрузки на образец, скорость деформации затухают не линейно, а ступенчато, что можно объяснить блочным строением грунтов и наличием различных структурных связей, реагирующих на воздействие внешней нагрузки отличным друг от друга образом.

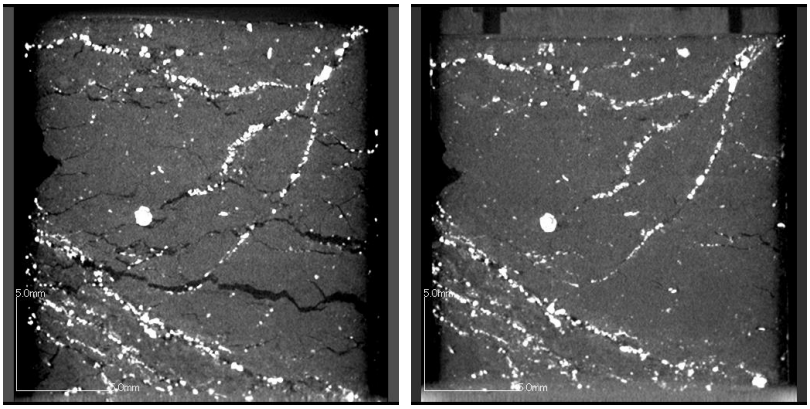


Рис. 1. μКТ-изображения образца естественного сложения до (а,слева) и после (б, справа) деформирования при давлении 0,2 МПа, увеличение в 12 раз.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что на характер деформирования современных глинистых грунтов гидротермального генезиса существенный вклад оказывают особенности их строения — унаследованность структуры первичных пород и присутствие структурных связей различной прочности на разных масштабных уровнях.

Работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-05-00971а, 17-05-01045а). Результаты исследования получены с использованием оборудования, приобретенного в рамках реализации Программы развития Московского университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булыгина Л.Г., Соколов В.Н., Чернов М.С., Разгулина О.В., Юрковец Д.И. Анализ структуры грунтов комплексом растровый электронный микроскоп -

рентгеновский компьютерный микротомограф (РЭМ-μКТ) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2014. № 5. С. 457—463.
2. Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. Гидротермальные глины геотермальных полей Южной Камчатки: новый подход и результаты исследований // Геохимия. 2012. № 4. С. 378—392.
3. Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В. Исследование микроструктуры грунтов с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2008. № 4. С. 1—6.

Влияние гидроксипропилцеллюлозы на реологические свойства прямых эмульсий декана, стабилизированных неионогенным ПАВ Твин 80

Ф.А. Куликов-Костюшко, М.В. Потешнова, Н.М. Задымова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, Россия

kosciuszko@gmail.com.

В настоящее время экологически безопасные, нетоксичные, водорастворимые полисахариды и их производные широко используются в качестве стабилизаторов разнообразных дисперсных систем, и в частности, прямых эмульсий. Чаще всего стабилизирующее действие полисахаридов обусловлено заметным увеличением вязкости дисперсионной среды даже при добавлении небольших количеств. Лишь некоторые модифицированные полисахариды обладают выраженными поверхностно-активными свойствами и способны не только изменять вязкость дисперсионной среды, но и адсорбироваться на различных границах раздела фаз, что может приводить как к стабилизации, так и к дестабилизации дисперсной системы в зависимости от концентрации полимера. Одним из таких полисахаридов является химически модифицированная водорастворимая гидроксипропилцеллюлоза, обладающая линейным строением, высокой поверхностной активностью на различных межфазных границах и использующаяся в качестве эмульгатора, стабилизатора и загустителя при производстве различных лекарственных форм, косметических средств, пищевых композиций и т. п.

Для достижения целевых свойств полисахариды часто используются в сочетании с полиоксиэтилированными неионогенными поверхностно-активными веществами (НПАВ). При этом полагают, что молекулы НПАВ и незаряженных полисахаридов практически не взаимодействуют в водной среде. Лишь сравнительно недавно появились публикации, в которых высказывается предположение об образовании водородных связей между гидроксильными группами полисахарида и оксиэтильными группами молекул НПАВ [1, 2].

В данной работе исследовано влияние концентрации гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ, М.в. = 80 кДа) на седиментационную устойчивость и реологические свойства прямых эмульсий декана, стабилизированных НПАВ (полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат, Твин 80, Тв).

Прямые эмульсии декана с постоянной объемной долей дисперсной фазы, равной 0,2, получали при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-А (Россия) в ячейке, охлаждаемой водой. Время диспергирования не превышало 1 минуты. В качестве дисперсной среды эмульсий использовались водные растворы индивидуальных компонентов: Тв (5%), ГПЦ (1,5 и 5%), так и их бинарных смесей, в растворах которых концентрация полимера составляла 1,5 или 5%, а концентрация Тв была постоянной (5%). Концентрации выражены в мас.%.

Реологические свойства эмульсий изучали с помощью реометра RheoStress 1 (фирма ThermoHaake, Германия) с термостатируемой измерительной ячейкой конус - плоскость (диаметр конуса — 60 мм, угол между образующей конуса и плоскостью — 2°, рабочий зазор между вершиной конуса и плоскостью — 0,104 мм). В работе использовали контролируемое напряжение сдвига (CS-режим), испытания поводили при 20°С.

Распределение частиц по размерам в исследованных эмульсиях определяли с помощью динамического рассеяния света на высокоскоростном анализаторе Zetatrac™ (модель NPA152 фирмы «Microtrac INC», Nikkiso), работающем по принципу лазерной дифракции. Перед проведением дисперсионного анализа образцы эмульсий разбавляли водой в 17,7 раз. В качестве среды сравнения использовали воду.

Свежеприготовленные эмульсии характеризовались мономодальным распределением частиц по размерам и были высокодисперсными. Средний гидродинамический диаметр капель ($D_{ср}$) практически не зависел от концентрации компонентов и составлял в случае Тв, бинарных смесей Тв-ГПЦ и ГПЦ, соответственно 200±20, 250±20 и 600±50 нм. На рис. 1 в качестве примера приведены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для прямых эмульсий декана, дисперсионная среда которых содержит: 5%Тв; 1,5%ГПЦ; (5%Тв + 1,5% ГПЦ). Эмульсии хорошо смешивались с водой и не смешивались с деканом, что подтверждает их тип (масло/вода).

Эмульсии были седиментационно устойчивыми лишь ограниченное время ($t_{с.у.}$): в присутствии полимера расслоение происходило наиболее быстро (в течение ~ 10 мин), что, по-видимому, является следствием флокулирующего действия ГПЦ; в случае Тв значение $t_{с.у.}$ увеличилось до 4 часов. Устойчивость эмульсий, стабилизированных бинарной смесью Тв-ГПЦ, зависела от концентрации полимера. Эффективность стабилизирующего действия относительно седиментации возрастает в ряду: 1,5% ГПЦ ~ 5% ГПЦ < (5% Тв + 1,5% ГПЦ) < 5% Тв < (5% Тв + 5% ГПЦ).

Поскольку расслоение эмульсий, содержащих ГПЦ, происходило быстро, реологические исследования этих образцов не проводились. Результаты реологических испытаний для свежеприготовленных эмульсий и их дисперсионных сред представлены на рис. 2 (а, б). Водный раствор Тв (5%) и эмульсия декана на его основе обнаруживали ньютоновское поведение (рис. 2а, прямые 1 и 2, соответственно), при этом вязкость соответственно составила 2,7±0,2 и 3,9±0,2 мПа·с. Значение вязкости эмульсии, рассчитанное по уравнению Эйнштейна ($\eta = \eta_0 (1+ k\phi)$, где η и η_0 — вязкость эмульсии и дисперсионной среды, соответственно, k — коэффициент формы, равный 2,5 для сферических частиц, ϕ - объемная доля дисперсной фазы) оказалось равным 4,1 мПа·с, что согласуется с экспериментальным значением η. Полученные результаты подтверждают отсутствие взаимодействий между каплями эмульсии, стабилизированной Тв.

Водные растворы бинарных смесей полимер — НПАВ также характеризуются ньютоновскими свойствами (рис. 2а, прямая 3 и рис. 2б, прямая 1). Увеличение концентрации полимера в бинарной смеси от 1,5 до 5% привело к увеличению вязкости от 6,8 до 77,7 мПа·с. Однако, для эмульсий на их основе наблюдалась аномалия вязкости, усиливающаяся с ростом концентрации полимера (см. рис. 2а, кривая 4 и рис. 2б, кривая 2). При наименьшей концентрации полимера (1,5%), значения эффективной вязкости эмульсии с ростом напряжения сдвига уменьшаются от 754 до 16 мПа·с. Такое заметное падение эффективной вязкости в отсутствие предельного напряжения сдвига, по-видимому, обусловлено наличием отдельных крупных флокул, пептизирующихся с увеличением τ. Вероятно, такие флокулы, наличие которых и обуславливает потерю седиментационной устойчивости, состоят из капель эмульсии объединенных макромолекулами полимера. Для эмульсии, стабилизированной бинарной смесью полимер - НПАВ с более высокой концентраций полимера (5%) наблюдается предел текучести ($\tau^* = 1$ Па), т.е. течение происходит лишь при значениях $\tau > \tau^*$. Это свидетельствует о формировании структуры, пронизывающей весь объем эмульсии и состоящей из капель, связанных в единую сетку макромолекулами ГПЦ, что ингибирует седиментацию.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о флокулирующем действия ГПЦ по мостиковому механизму. При этом, по-видимому, полимерные «мостики» между каплями эмульсии, стабилизированными адсорбционными слоями Тв, возникают вследствие формирования водородных связей между гидроксильными группами ГПЦ и оксиэтильными звеньями НПАВ.

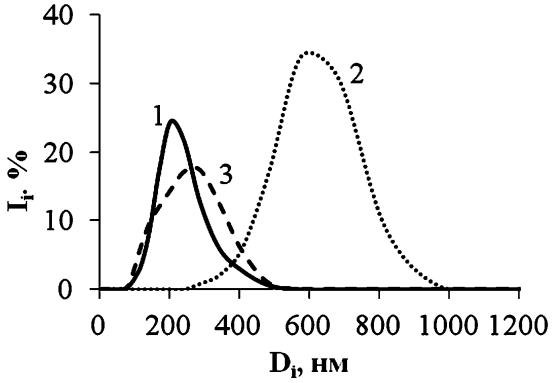


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам, в прямых эмульсиях декана, дисперсионная среда которых содержит: 1 – 5% Тв; 2 - 1,5% ГПЦ; смесь Тв и ГПЦ (5%Тв+1,5%ГПЦ); I_i, % - интенсивность света, рассеянного частицами *i*-диаметра (D_i).

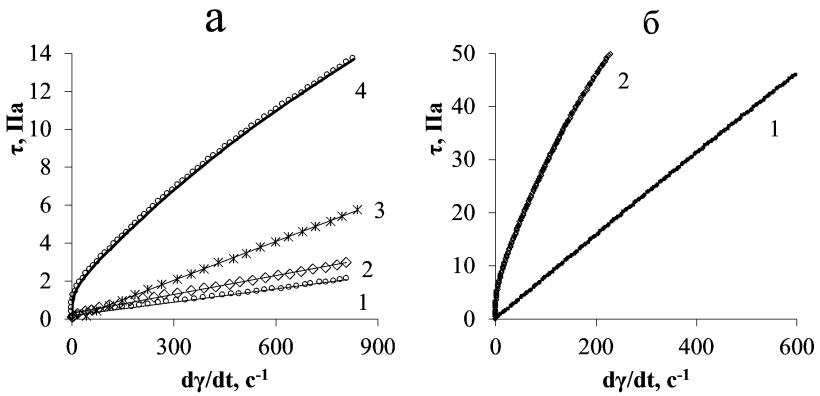


Рис. 2 (а, б). Кривые течения прямых эмульсий декана и их дисперсионных сред: а) 1 – раствор Тв (5%) и 2 – эмульсия на его основе; 3 – раствор бинарной смеси Тв(5%) - ГПЦ (1,5%) и 4 – эмульсия на его основе; б) 1 – раствор смеси Тв (5%)–ГПЦ (5%); 2 – эмульсия на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-04546а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kokol V. // Carbohydrate Polymers. 2002. V. 50. N. 3. P. 227.
2. Grządka E. // Cellulose. 2013. V. 20. N. 3. P. 1313.

Влияние условий формирования водонефтяных эмульсий на их вязкостно-температурные характеристики

И.В. Литвинец[1], Н.А. Небогина[1], И.В. Прозорова[1], А.Д. Мусина[2]

[1] Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия
[2] Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, Томск, Россия

iralitvinets@yandex.ru

На современном этапе развития нефтяной промышленности увеличилось число месторождений, вступивших на позднюю стадию разработки. Известно, что процесс длительной эксплуатации нефтяных месторождений и использование методов повышения нефтеотдачи пластов приводит к обводнению добываемой продукции. В настоящее время средняя обводненность на разрабатываемых крупных месторождениях Западной Сибири составляет более 85 % [1]. Формирование и устойчивость водонефтяных эмульсий (ВНЭ) определяются следующими факторами: степенью обводненности нефтяных скважин, минерализацией пластовых вод, способом добычи нефти, ее компонентным составом, физико-химическими свойства и т.д.

Наличие водонефтяных систем способствует интенсивному коррозионному износу оборудования, повышает температуру застывания нефти, увеличивает её вязкость, вызывает более интенсивное выпадение осадков [2]. В настоящее время в зарубежной [3] и в отечественной литературе [4-6] имеются работы, посвященные исследованиям физико-химических основ процесса формирования и стабилизации эмульсий, что позволяет повысить эффективность технологии подготовки нефти. Однако, недостаточно изучены физико-химические свойства ВНЭ в зависимости от условий их формирования. Поэтому особую актуальность в настоящее время приобретает изучение влияния температуры формирования ВНЭ на их структурно-реологические свойства.

Изучение влияния температуры формирования ВНЭ с разной степенью обводненности на их вязкостно-температурные характеристики позволит спрогнозировать поведение эмульсий при добыче и транспортировке.

Были проведены лабораторные исследования модельных эмульсий, приготовленных на основе нефти Южно-Табаганского месторождения. Групповой состав нефти представлен в таблице 1. В качестве дисперсной фазы, содержание которой варьировалось (от 5 до 40 мас.%), использовали дистиллированную воду.

Таблица 1. Групповой состав нефти

Образец нефти	Содержание, % масс.			Температура застывания, °С
	Масла (ПУ)	Смолы	Асфальтены	
Южно-Табаганская	85,8 (7,0)	13,0	1,2	+8,3

Нефть и дистиллированную воду предварительно термостатировали в течение 1 часа при температуре 10, 20, 40 и 60 °С. Водонефтяные эмульсии готовили на перемешивающем устройстве ПЭ-0118 мощностью 150 Вт со скоростью вращения лопасти 1500 об/мин в течение 10 мин при исследуемых температурах.

Температуру застывания и динамическую вязкость эмульсий определяли с помощью высокоточного измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов (ИНПН) «Кристалл».

Были проведены исследования влияния условий формирования ВНЭ (температура формирования и степень обводненности) на температуру застывания T_Z. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Температура застывания эмульсий при различных условиях формирования

Температура формирования	Температура застывания, °С					
	Исходная нефть	5 % эмульсия	10 % эмульсия	20 % эмульсия	30 % эмульсия	40 % эмульсия
10 °С	+6,8	+7,2	+7,0	+6,9	+7,2	+7,2
20 °С	+8,3	+8,8	+7,0	+6,7	+6,6	+9,4
40 °С	+7,4	+9,0	+9,3	+11,0	+11,9	+9,8
60 °С	–4,7	–1,3	+0,4	+0,8	+0,9	+1,1

Установлено, что с ростом степени обводненности эмульсий до 40 %, образованных при 10 °С, температура застывания практически не изменяется и составляет около плюс 7,0 °С. Увеличение температуры формирования водонефтяных эмульсий от 10 до 40 °С сопровождается повышением температуры застывания на 2—5 °С. При этом эмульсии, образованные при 60 °С, имеют минимальную температуру застывания (около 0 °С). Анализ полученных результатов показал, что основное влияние на значения температуры застывания ВНЭ оказывает температура формирования эмульсий, а не содержание дисперсной фазы.

Вязкостно-температурные кривые для ВНЭ различной степени обводненности, сформированных при 10, 20, 30 и 40 °С приведены на рисунке 1.

Показано, что исходная нефть имеет минимальные значения вязкости по сравнению с водонефтяными эмульсиями. Увеличение содержания водной фазы в эмульсиях сопровождается ростом вязкости по сравнению с исходной нефтью. При понижении температуры вязкость всех исследуемых эмульсий увеличивается. При увеличении температуры вязкость образованных эмульсий стремится к значениям вязкости исходной нефти. Такая тенденция сохраняется для всех исследованных водонефтяных эмульсий при различных температурах формирования.

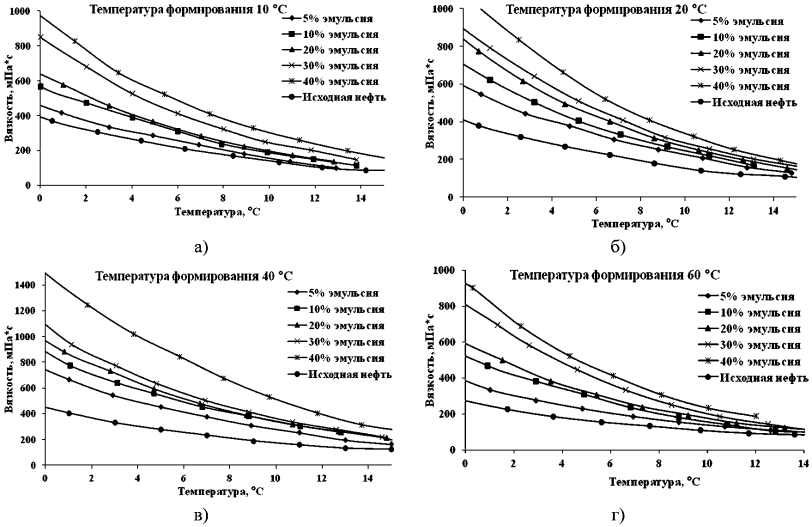


Рисунок 1. Динамическая вязкость η эмульсий в зависимости от температуры при различных температурах формирования: а) 10 °С; б) 20 °С; в) 40 °С; г) 60 °С;

Увеличение содержания водной фазы в эмульсиях, сформированных при различных температурах, сопровождается ростом вязкости по сравнению с исходной нефтью. Так, например, при температуре 5 °С вязкость исходной нефти составила 262 мПа*с, а для 5, 10, 20, 30 и 40 % эмульсий с температурой формирования 20 °С равна 357 мПа*с; 405 мПа*с; 488 мПа*с; 505 мПа*с; и 621 мПа*с, соответственно.

Также можно отметить, что эмульсии, образованные при 40 °С, имеют наибольшие значения вязкости. При температуре 5 °С вязкость 5, 10, 20, 30 и 40 % эмульсий, сформированных при 40 °С составила 453 мПа*с; 512 мПа*с; 590 мПа*с; 626 мПа*с; и 861 мПа*с, соответственно.

Эмульсии, образованные при 60 °С, имеют минимальное значения вязкости. Вязкость эмульсий, сформированных при 10 °С, близка к вязкости эмульсий, сформированных при 60 °С.

Необходимо отметить значительное совместное влияние на значения вязкости ВНЭ как температуры формирования, так и содержания водной фазы.

Для эмульсий, сформированных при 40 °С с содержанием воды 10-30 %, наблюдается значительное повышение температуры застывания (+9,3 – (+11,9) °С), увеличение динамической вязкости. Для эмульсий, сформированных при 60 °С, наблюдается снижение температуры застывания (–0,8 – (+0,4) °С), уменьшение динамической вязкости, по сравнению с эмульсией, образованной при 40 °С.

Таким образом, в эмульсиях, сформированных при 40 °С, наблюдается образование более прочных надмолекулярных структур, что приводит к ухудшению структурно-реологических параметров. По мнению автора [7], при температурах 36 – 38 °С могут происходить фазовые превращения в надмолекулярной подсистеме асфальтены – смолы, что оказывает существенное влияние на депрессорную способность природных ПАВ.

Увеличение температуры до 60 °С приводит к формированию водонефтяных эмульсий в условиях полного расплавления парафиновых углеводородов, что способствует улучшению реологических свойств эмульсий.

Список литературы:

1. Конторович А.Э. Роль уникальных и крупных месторождений в нефтяной промышленности России: ретроспектива, современное состояние, прогноз / А.Э. Конторович, Л.В. Эдер, И.В. Филимонова, М.В. Мишенин // Энергетическая политика. 2016. Вып. 2. С. 34–43.

2. Ибрагимов Н.Г. Осложнения в нефтедобыче / Н.Г. Ибрагимов. Уфа: Издательство научно-технической литературы «Монотомь»», 2003. 302 с.

3. Belsay B. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. Influence of Salinity and Water-Oil Ratio on Demulsifier Action / B. Belsay, M. Rondo´n, O. Sereno, and J. Asuaje // Energy & Fuels. 2009. № 23. Pp. 1568–1574.

4. Гуреев А.А. Разделение водонефтяных эмульсий: Учебное пособие / А.А. Гуреев, А.Ю. Абызгильдин, В.М. Капустин, В.В. Зацепин. М.: ГУЛ Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2002. 95 с.

5. Шевляков М.В. Физико-химические основы процесса формирования и стабилизации водонефтяных эмульсий. Особенности эмульсий высокопарафинистых нефтей / М.В. Шевляков // Новый университет. Серия: Технические науки. – 2011. № 3. С. 30–35.

6. Прозорова И.В. Деэмульгатор для эмульсий смолистых и высокосмолистых нефтей / И.В. Прозорова, Н.В. Юдина, И.В. Литвинец, Н.А. Небогина // Нефть. Газ. Новации. 2016. № 6. С. 39–41.

7. Евдокимов И.Н. Температурные особенности образования отложений из жидких сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ / И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев // Наука и технология углеводородов. 2000. № 1. С. 52–56.

Реология гелей желатины в присутствии к-каррагинана

А.А. Маклакова , Н.Г. Воронько

Мурманский государственный технический университет,
Мурманск, Россия

kijo@ya.ru

Исследовали реологические свойства низкоконцентрированных гелей желатины ($C_{жел}$ = 1.0 % мас.) и влияние добавки анионного полисахарида к-каррагинана в широком диапазоне малых концентраций ($C_{кар} = 1{\cdot}10^{-3} \div 5{\cdot}10^{-1}$ % мас.) при температуре 14.0 °С и значениях pH, незначительно превышающих изоэлектрическую точку желатины.

Параметры, характеризующие реологические свойства гелей, определяются массовым соотношением компонентов полисахарид/желатина, способных к образованию (био)полиэлектролитных комплексов в водных системах. Найдено, что существует критическое соотношение массовых концентраций биополимеров $Z \cong 0.1\ \frac{\text{г кар.}}{\text{г жел.}}$, выше которого наблюдается резкое увеличение модуля упругости, предела текучести гелей и эффективной вязкости при напряжениях, превышающих предел текучести (рис. 1, рис. 2). Таким образом, при добавлении к-каррагинана гель становится более жестким и прочным [1, 2].

Исследование реологических свойств гелей желатины показало, что добавление к-каррагинана приводит к повышению температуры плавления геля [2]. Гели, содержащие каррагинан, проявляют более резко выраженные нелинейные свойства.

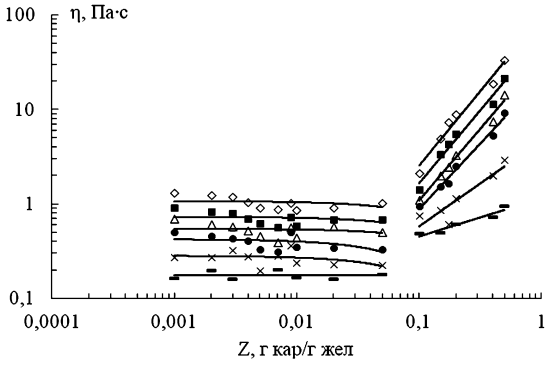


Рисунок 1. Зависимости эффективной вязкости η гелей желатины (1.0 мас. %) с к-каррагинаном от массового соотношения *Z* полисахарида и желатины, измеренные при скорости сдвига равной 0.444 (*1*), 0.739 (*2*), 1.183 (*3*), 1775 (*4*), 5.915 (*5*) и 1.775 $с^{-1}$ (*6*);

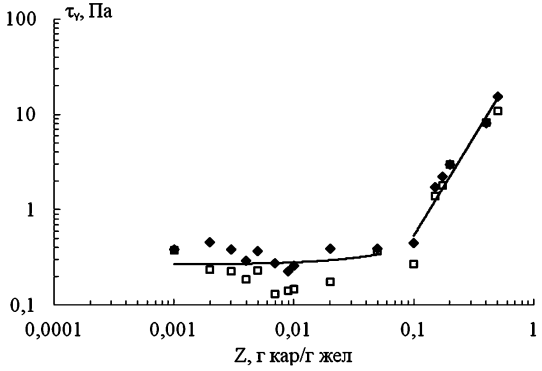


Рисунок 2. Зависимость предела текучести τ_Y смешанных гелей желатины (1.0 мас. %) и к-каррагинана от *Z*:
1 — расчет по модели Гершеля–Балкли ($\tau_{Y,ГБ}$),
2 — расчет по модели Кэссона ($\tau_{Y,К}$).

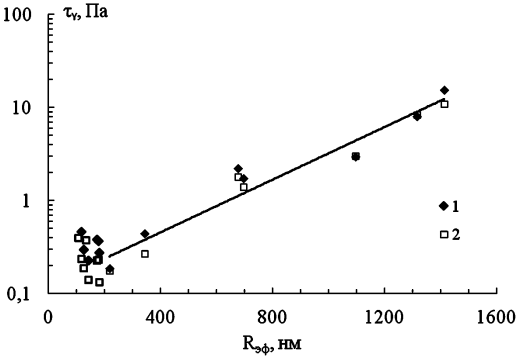


Рисунок 3. Корреляция между пределом текучести гелей и радиусом частиц полиэлектролитных комплексов к каррагинана с желатиной: 1 – расчет τ_Y по модели Гершеля–Балкли (τ_Y,ГБ),
2 – расчет по модели Кэссона (τ_Y,К).

Рост реологических параметров коррелирует с увеличением размера частиц (био)полиэлектролитных комплексов желатины с к-каррагинаном [1], образующихся в объеме водной фазы при повышенных температурах и предваряющих формирование геля (рис. 3).

Изменения реологических свойств объясняется образованием полиэлектролитных комплексов между желатиной с к-каррагинаном. Это подтверждается данными ИК спектроскопии [3], свидетельствующими о межмолекулярном взаимодействии между амидными группами и группами СО и ОН, вовлеченными в электростатические взаимодействия. Добавление к-каррагинана к желатине резко влияет на морфологическую структуру геля [2], обнаруживаемую методом сканирующей электронной микроскопии.

Работа поддержана РНФ, проект № 16-16-00076.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
1. Деркач С.Р., Воронько Н.Г., Маклакова А.А., Кондратюк Ю.В. Реологические свойства гелей желатины с к-каррагинаном: роль полисахарида //Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 2. С. 164—170.
2. Derkach S.R., Ilyin S.O., Maklakova A.A., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya The rheology of gelatin hydrogels modified by κ-carrageenan./ .// LWT – Food Science and Technology 2015. № 63. P. 612–619.
3. Маклакова А.А., Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Кадырова И.Г., Зотова К.В. Взаимодействие желатины с к-каррагинаном по данным ИК-спектроскопии // Вестник МГТУ. 2014. Т.17. № 1. С. 53—60.

Особенности реологического поведения водно-нефтяных эмульсий при течении в длинных капиллярах.

М.В. Миронова, А.Я. Малкин, Э.И. Френкин

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

mariamir@inbox.ru

В настоящее время постоянно возрастает интерес к использованию тяжелой нефти, что связано с постепенным исчерпанием источников легкой нефти и обнаружением огромных полей тяжелой нефти в различных регионах мира, которые составляют не менее 2/3 разведанных запасов углеводородного сырья [1, 2]. Вместе с тем, перспективы быстрого наращивания производства тяжелой нефти встречаются с серьезными ограничениями, обусловленными ее высокой вязкостью. Этот фактор приводит к росту затрат на транспортировку сырой нефти и тем самым ухудшает экономические оценки использования тяжелой нефти. В связи с этим предлагались различные технологические решения снижения вязкости, такие как нагревание до температур, при которых вязкость снижается до приемлемого уровня; добавление легкой нефти в тяжелую для получения смеси с требуемой вязкостью; поиски депрессантов, снижающих вязкость тяжелой нефти; организация многослойного течения путем создания маловязкого пристенного слоя, превращение сырой нефти в эмульсию типа нефть-в-воде [3].

Создание эмульсий вода-нефть в ряду предлагавшихся методов выглядит весьма привлекательно как с технической, так и экономической точек зрения. Действительно, создание эмульсий типа нефть-в-воде позволило снизить вязкость тяжелой нефти в десятки раз [4]. Вместе с тем, следует заметить, что оценки вязкости эмульсий, приводимые в большинстве источников, достаточно условны и неоднозначны. Нефти вообще, а эмульсии на их основе в особенности, представляют собой

реологически сложные среды. Дело не только в появлении предела текучести, неизбежно возникающего в структурированных системах типа эмульсий и их неньютоновском поведении [5], но и в гетерогенности потока, в частности, особенностях пристенных эффектов, которые зависят от геометрии течения. Например, при измерениях реологических свойств парафинистой нефти наблюдали такие явления как зависимость измеряемых вязкостных свойств от зазора между поверхностями в ротационном приборе [6]. Обнаружено также влияния диаметра трубы на реологию таких нефтей [7].

Эффекты такого рода не характерны для самой тяжелой нефти, в которой содержание парафинов, как правило, мало. Такие нефти ведут себя почти как ньютоновские жидкости в широком диапазоне температур [8]. Но трансформация нефти в эмульсии, которые оказываются вязко-пластичными системами, не позволяет пренебрегать влиянием метода измерения вязкости. При этом наиболее важным становится вопрос о том, в какой мере возможно использование результатов, полученных методом ротационной реометрии (а в доминирующем числе случаев тот или иной вариант этого метода использовался для характеризации реологических свойств нефтяных жидкостей), для предсказания поведения этих жидкостей для трубопроводного транспорта.

В связи с этой проблемой, была выполнена настоящая работа, в которой сопоставлялись данные ротационной реологии и поведение эмульсий типа нефть-в-воде при их течении в длинных капиллярах различного диаметра, моделирующих нефтепроводный транспорт.

Эмульсии нефть-в-воде, особенно модифицированные добавлением твердых частиц, являются вязко-пластичными неньютоновскими жидкостями. Течение таких сред при высоких напряжениях может быть негомогенным (стратифицированным). При возникновении стратифицированного течения соотношение между давлением и средней скоростью течения таких сред (как мера эффективной вязкости) зависит от профиля потока, т.е. не является объективной характеристикой исследуемого образца. Поэтому принципиально важно рассмотреть соответствие между объективными реологическими характеристиками, полученными в однородном поле напряжений и закономерностями течения в длинном капилляре как модели трубопровода.

Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 1. При этом заштрихованные символы воспроизводят данные ротационной реометрии, а «пустые» — результаты капиллярной вискозиметрии.

Сопоставление двух серий измерений показывает, что для ньютоновской жидкости (сырой тяжелой нефти) кривые течения совпадают, тогда как кривые для эмульсий различались, вне зависимости от уровня предела текучести — как для небольших его значений (эмульсия без частиц), так и для эмульсий с высокими значениями предела текучести (эмульсии с твердыми частицами).

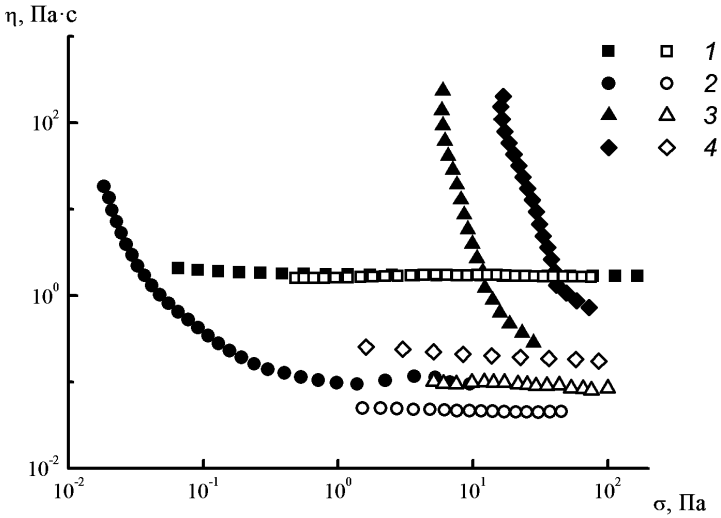


Рис. 1. Зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига нефти (*1*) и водно-нефтяных эмульсий без твердых частиц (*2*), с 3% кремнезема (*3*) и 5% глины (*4*). Данные ротационной реометрии показаны заштрихованными символами, а капиллярной вискозиметрии при использовании трубки диаметром 0.8 мм – «пустыми».

Эффективная вязкость эмульсий при течении через трубопровод проявляет слабо выраженные неньютоновские свойства – при представлении экспериментальных данных зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига выражено весьма слабо. При этом их эффективная вязкость при течении в трубопроводе при том же напряжении сдвига оказывается не менее, чем в два раза ниже вязкости, измеренной на ротационном реометре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 15-19-00072 от 06 мая 2015).

ЛИТЕРАТУРА

1. Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S., Badry, R., Bremner, C., Brough, B. and Skeates, C. Highlighting Heavy Oil. Oilfield Review, pp.34-53 (2006).
2. Akram, F., Stone, T., Bailey, W., Freeman, M., Law, D., Woiceshyne, G. and Yeung, K., Warming to Heavy Oil Prospects. Oilfield Review Summer, 26(2), pp.4-5 (2014).
3. Martínez-Palou R., de Lourdes Mosqueira M., Zapata-Rendón B., Mar-Juárez E., Bernal-Huicochea C., de la Cruz Clavel-López J., Aburto J., Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review, J. Petrol Sci. Engng,, 75, 274-282 (2011).
4. Malkin A.Ya., Zadymova N.M., Skvortsova Z.N., V.Yu. Traskine, V.Yu., Kulichikhin V.G., Formation of concentrated emulsions in heavy oil, Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 504, 343-349 (2016).

5. R. Foudazi, S. Qavi, I. Masalova, A.Ya. Malkin, Physical Chemistry of Highly Concentrated Emulsions, Adv. Colloid Interface Sci., 220, 78-91 (2015).
6. Japper-Jaafar A., Bhaskoro P.T., Sean L.L., Sariman M.Z., Nugroho H., Yield stress measurement of gelled waxy crude oil: Gap size requirement, J. Non-Newton. Fluid Mech., 218, 71–82 (2015).
7. Foissen M., Øyangen T., Velle O.J., Effect of the pipe diameter on the restart pressure of a gelled waxy crude oil, Energy Fuels, 27, 3685- 3691 (2013).
8. Ilyin S.O., Arinina M.P., Polyakova M. Yu., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya., Rheological comparison of light and heavy crude oils, Fuel, 186, 157–167 (2016).

Реологические свойства белкового гидролизата в жидких фазах и на межфазных поверхностях

М.С. Михайлова, Г.А. Симакова

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

mihmania01@mail.ru

В настоящее время в Полярном научно-исследовательском институте рыбного хозяйства и океанографии им.Н.М Книповича (ПИНРО, г. Мурманск) разработана технология получения белков путем ферментативного гидролиза отходов переработки гидробионтов, в том числе отходов рыбной промышленности[1].Использование таких белков - ферментативных рыбных гидролизатов, в качестве стабилизаторов высококонцентрированных эмульсий ,решает проблему безотходного рационального использования морских биологических ресурсов.

Целью данной работы было получение высококонцентрированных эмульсий, стабилизированных ферментативными белковыми гидролизатами и изучение реологии дисперсных систем с жидкой дисперсной фазой.

Аминокислотный состав белков в мышечных тканях исходного рыбосырья во многом определяет аминокислотную полноценность гидролизата. Аминокислотный состав белков тканей трески представлен в таблице№1.

Большая растворимость (50мг/на 100г раствора) в воде белковых гидролизатов, по сравнению с нативными белками, связана не только с уменьшением молекулярной массы, но и с более сильной ионизацией амино- и карбоксильных групп, повышающих гидро-

Таблица 1. Аминокислотный состав белков тканей трески[2]

Аминокислота	Обозначение	W, %
Аланин	Ala	8.6
Лейцин	Leu	8.8
Лизин	Lys	8.1
Аспарагиновая	Asp	9.0
Глутаминовая	Glu	14.4

фильность молекул. В углеводородной фазе (толуоле) гидролизат белка плохо растворим, до значений ~ 0,05г/на 100г раствора. Молекулярная масса изученного гидролизата белка, определенного вискозиметрическим методом, по времени истечения водного раствора через капилляр ~ 37,5кДа.

Эти результаты коррелируют с данными определения молекулярной массы методом горизонтального электрофореза на установке Multiphor II ,которая составляет ≤ 20кДа. [1].

Гидролизат белка проявляет поверхностную активность и понижает поверхностное натяжение на границе с воздухом до 49,3мН/м. С учетом низкой молекулярной массы, аминокислотного состава и хорошей растворимости в воде этот препарат можно отнести к смеси глобулярных белков. В работе, в качестве «масляной» фазы использовали толуол и растительное масло . На границе водный раствор гидролизата белка с толуолом σ_{12} понижается до значений 14,4Мн/м, а с растительным маслом наблюдается дополнительное снижение межфазного натяжения(по сравнению с толуолом) до 4,2мН/м. Растительное масло, являясь поверхностно активным веществом, проявляет синергетическое действие в понижении межфазных натяжений ГБ до низких значений.

Используя для расчета констант адсорбционных слоев уравнение Гиббса, рассчитаны величины предельной адсорбции Гmax ; площади, занимаемые молекулой белка в насыщенном адсорбционном слое- Smin.

Таблица 2. Коллоидно-химические свойства гидролизата белка на различных границах раздела фаз.

Раствор белка	G, мДж·м/моль	σmin, мДж/м^2	ККА·10^{-1}, моль/м^3	Гmax·10^6, моль/м^2	$S_{мол}$, Å^2	**б**·10^7, м
Воздух	1,72	49,3	1,58	9,23	18	2,76
Толуол	1,9	14,4	1,75	8,7	19	2,61
Растит. масло	2,08	4,2	1,80	7,3	22	2,19

Гидролизат белка в водных растворах образует агрегаты при ККА, что объясняется гидрофобными взаимодействиями, которые приводят к образованию компактных структур, имеющих наименьший контакт неполярных групп с водой. Гидрофобные взаимодействия обусловлены дисперсионными силами между одинаковыми углеводородными участками молекул.

Далее были получены концентрированные эмульсии диспергированием углеводородной и водной фазы при комнатной температуре и при соотношении водной и масляной фазы2:1.Полученные эмульсии седиментационно неустойчивы и через сутки 80% водной фазы выделялось, что приводило к концентрированию эмульсии до 71—74%.

На основе обработки микрофотографий (рис. 1) построены кривые распределения частиц по размерам эмульсии, стабилизированной 5% раствором гидролизата белка. Эмульсии характеризуются широким распределением по размерам от 4 до 40мкм.

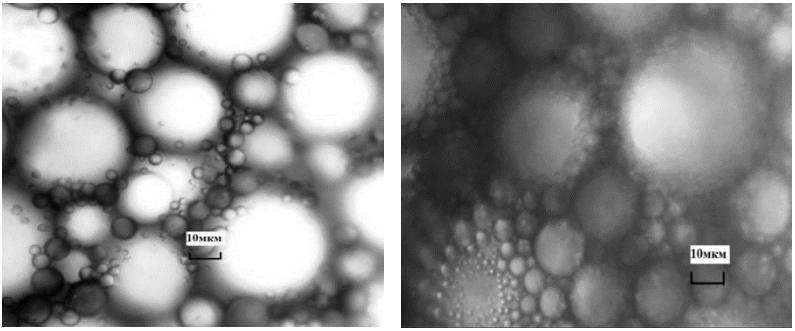


Рис.1 Микрофотографии эмульсий при различных концентрациях белкового гидролизата, приближение 400: (а, слева) 1% эмульсия, (б, справа) 5% эмульсия.

Эмульсии растительного масла сохранялись в статистических условиях, без заметной потери устойчивости более 30суток. При этом причиной устойчивости этих эмульсий является как термодинамический фактор (т.е снижение межфазного натяжения до 4.2мН/м), так и структурно-механические свойства межфазных адсорбционных слоев. Можно предположить, что на поверхности капли структурно-морфологическим элементом межфазных адсорбционных слоев являются элипсоиды глобулярных белков. Подтверждением этому является размер глобулярных образований гидролизата белков, определенных методом динамического светорассеяния, находящихся на межфазной границе и составляющих примерно307,1 нм.

Межфазные адсорбционные слои на границе водный раствор гидролизата белка с воздухом проявляют свойства псевдопластической жидкости (рис.2а), межфазные адсорбционные слои на границе с толуолом (рис.2б) и растительным маслом (рис.2в) приобретают свойства твердообразной структуры. Кроме предела текучести Pk1(характеризует прочность и соответствует упругопластическим свойствам слоя) возникает Pk2 (соответствует разрушению и восстановлению слоя).

Область до предела текучести Рк1 характеризует упругие, твердообразные свойства слоя. В этой области деформации межфазных адсорбционных слоев белков обратимы. Структурно-механический барьер может выступать, как термодинамический фактор устойчивости.

Значениям предельного напряжения сдвига, большим чем Рк1 , соответствует область, в которой происходят незначительные разрушения межчастичных связей в структуре межфазного слоя, которые успевают восстановиться, т.е наблюдается равновесие между разрушением и восстановлением. При определенном напряжении сдвига Рк2 коагуляционная структура белков в межфазном слое не выдерживает стационарного

течения и разрушается. Выше предела текучести Рк2 — межфазный адсорбционный слой течет с минимальной вязкостью. Здесь проявляется кинетический фактор структурно-механического барьера.

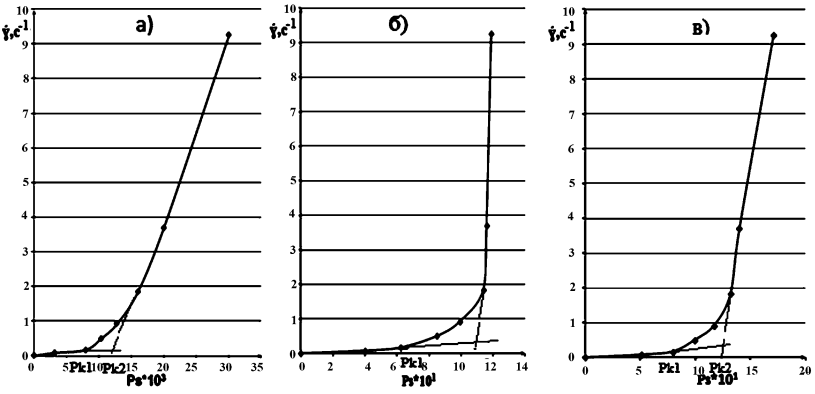


Рис.2 Полные реологические кривые течения водного раствора белка на границе с воздухом (рис. а) ; толуолом (рис. б) ; растительным маслом (рис. в).

Таким образом, структурно-механический барьер по Ребиндеру является универсальным фактором стабилизации дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой. Для его реализации необходимы следующие условия:

1. Низкие значения свободной энергии на межфазной границе, что приводит к уменьшению силы взаимодействия частиц дисперсной фазы.

2. Межфазный адсорбционный слой характеризуется большими пределами текучести, модулями упругости и высокой вязкостью.

3. Модуль упругости и пределы текучести межфазного адсорбционного слоя гидролизата белка обуславливает термодинамическую составляющую структурно-механического барьера, а вязкость - кинетическую составляющую, что в совокупности обеспечивает высокую устойчивость концентрированных эмульсий в процессе хранения при взаимодействии частиц дисперсной фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Широнина А.Ю., Новиков В.Ю. Совершенствование технологии протеолиза рыбных белков и изучение коллоидно-химических свойств гидролизата: дис.на соиск.уч.степени канд.техн.наук. Мурманск : МГТУ, 2015. 189 с.

2. Лебская Т.К. и др. Химический состав и свойства гидробионтов прибрежной зоны Баренцева и Белого морей. Мурманск: ПИНРО, 1998. 185с.

3. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Туловская З.Д. Развитие представлений о роли структурно-механического барьера по Ребиндеру в устойчивости дисперсий, стабилизированных белками // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60, № 5. С. 598.

Реологические характеристики полимерной композиции, устойчивой к радиационному облучению

О.В. Назарова, В.В. Смагина, И.А. Белова, А.П. Дремук

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

jkz.yfp@mail.ru

Развитие современных технологий требует появления новых материалов и композиций с уникальными свойствами, в частности, устойчивых к радиационному облучению. Изучение влияния ионизирующих излучений на реологические свойства полимеров и, в частности, на стабильность их индивидуальных и смешанных растворов актуально с точки зрения стерилизации и получения стерильных препаратов на основе полимерных матриц.

Небольшие химические изменения, вызываемые умеренными дозами излучения, приводят к большим изменениям физических свойств полимеров, в частности, за счет процессов сшивания и деструкции. Они являются необратимыми радиационно-химическими процессами; теория взаимодействия ионизирующего излучения с веществом предполагает, что эти сшивки происходят случайным образом и пропорционально дозе.

При изучении механизма радиационного сшивания полимеров в водных растворах, особое внимание уделяется различию между внутри- и межмолекулярным сшиванием. С практической точки зрения – формирование гидрогелей — наиболее важной реакцией макрорадикалов является межмолекулярное сшивание, т.е. рекомбинация радикалов, локализованных на двух различных макромолекулах. При высокой концентрации полимера (выше критической гидродинамической концентрации, которая зависит от молекулярного веса), когда полимерные цепи взаимопроникают, вероятность, что два рекомбинирующих радикала локализуются на различных цепях, является относительно высокой. При низкой концентрации полимера в области, где макромолекулы (обычно имеющие конформации «клубка») являются отдельными, вероятность формирования межмолекулярных связей уменьшается.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке полимерной композиции, устойчивой к γ-излучению, пригодной в качестве базы гелевых лекарственных препаратов. Естественно, для того чтобы радиационный метод стерилизации стал пригодным для этих препаратов, необходимо увеличить их устойчивость в радиационно-химическом отношении.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы водорастворимых полимеров — гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ), карбопола и поливинилпирролидона (ПВП), широко используемых для медицинских целей в качестве гелеобразователей и носителей для иммобилизации. ГЭЦ марки Natrosol 250 HR, ПВП с массовой долей основного вещества 13% масс. и карбопол Carbopol-2020 дополнительной очистке не подвергали. Водные растворы каждого из полимеров, а также смешанные растворы готовились предварительным смешением определенной навески полимера и воды. Дисперсии были выдержаны в течение 24 часов для предварительного набухания. Для растворения карбопола после его набухания необходимо введение небольших количеств триэтаноламина до достижения величины pH = 8-9.

Облучение приготовленных образцов (в запаянных ампулах) проводили на γ-установке РХМ-γ-20, источник радиации Co60 мощность дозы 1 кГр/с при температуре 20ºС, в диапазоне доз 15-35 кГр. Для расчета поглощенной дозы использовались данные ферро-сульфатной дозиметрии. Контроль над устойчивостью полимерных растворов и их смесей до и после облучения осуществляли реологическим методом с использованием реовискозиметра «Реотест-2».

На рисунках 1 и 2 представлены реологические кривые растворов индивидуальных полимеров — типичных псевдопластических систем с небольшим пределом текучести по Бингаму (таблица 1) — до и после облучения.

После облучения данных растворов их вязкость существенно снижается, что может свидетельствовать либо о деструкции полимера, либо о разрушении полимерной сетки. После облучения раствор ГЭЦ разжижается вплоть до получения ньютоновской системы, раствор же карбопола остается слабоструктурированным. Из данных таблицы 1 видно, что индивидуальные водные растворы ПВП в широком интервале концентраций полимера являются ньютоновскими системами и не могут рассматриваться в качестве основы гелевой композиции. Дальнейшие исследования показали, что растворы всех рассмотренных индивидуальных полимеров не устойчивы к облучению.

Таблица 1. Значения пределов текучести по Бингаму для растворов некоторых полимеров

Исследуемый образец	Значения пределов текучести (Рт) по Бингаму, дин/см^2	
	До облучения	После облучения
1% масс. раствор ГЭЦ	36	0
2% масс. раствор ГЭЦ	810	0
1% масс. раствор карбопола	230	75
1-10% масс. растворы ПВП	0	0

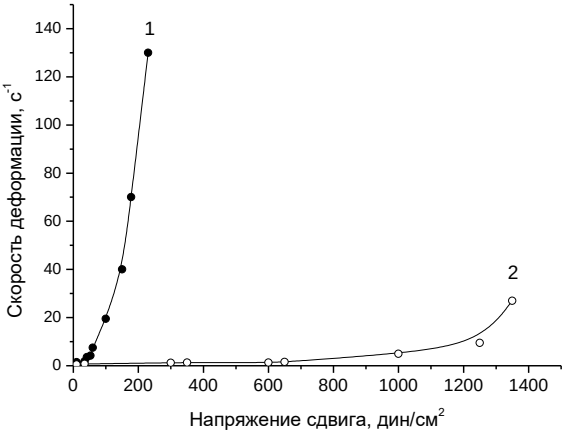


Рисунок 1. Кривые течения для индивидуальных растворов полимеров:
1– [карбопол] = 1% масс.,
2 – [ГЭЦ] = 2% масс.

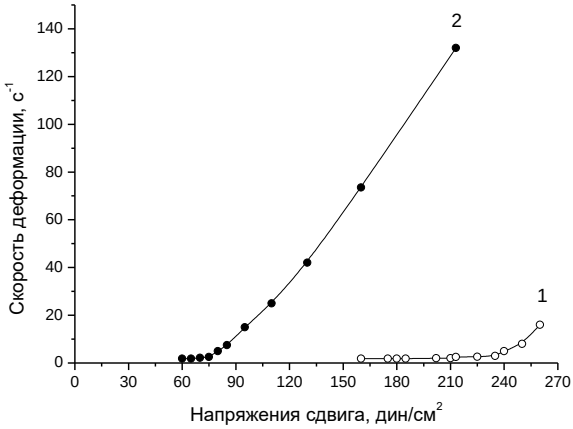


Рисунок 2. Кривые течения для 1% раствора карбопола:
1 – до облучения,
2 – после облучения

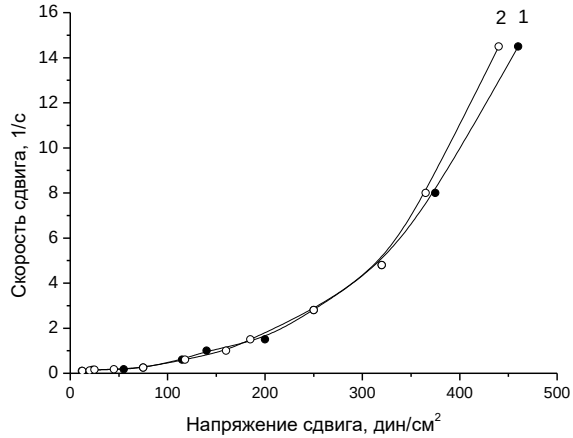


Рисунок 3. Кривые течения смешанных растворов ГЭЦ–ПВП:
1 – до и
2 – после облучения

Комбинация ГЭЦ-карбопол и карбопол-ПВП в широком диапазоне концентраций и соотношений образует гелевые структуры, но они также разрушаются под действием облучения. Однако в сочетании ГЭЦ-ПВП (1.5—3,5 масс.%) получается прочный гель, стабильный после воздействия γ-излучения (рисунок 3).

Для дополнительного структурообразования в данную двойную композицию был введен альгинат натрия (рисунки 4, 5). Предварительными опытами было обнаружено, что введение альгината натрия не приводит к дестабилизации гелей под действием облучения.

Как видно из рисунков, альгинат натрия оказывает структурирующее действие, о чем свидетельствуют значения пределов текучести гелей (таблица 2).

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать полимерную композицию, устойчивую к радиационному облучению, которая может быть использована в качестве иммобилизационной матрицы для различных биологически активных веществ.

Таблица 2. Значения максимальной эффективной вязкости и предела текучести гелей.

С пвп, масс. %	*С* альгината, масс. %	$\eta_{эфф}$, Па·с	$P_т$, Дин/см^2
23	0	2,21	49
	0,3	2,47	47,6
	0,5	2,37	53,2
	0,7	3,01	62,3
33	0	3,01	65,1
	0,3	3,19	78,4
	0,5	6,34	106,4
	0,7	8,97	123,9

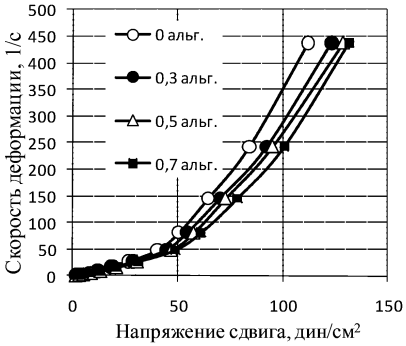


Рисунок 4. Реологические кривые при различном содержании альгината натрия. [ПВП] = 2,3% масс.

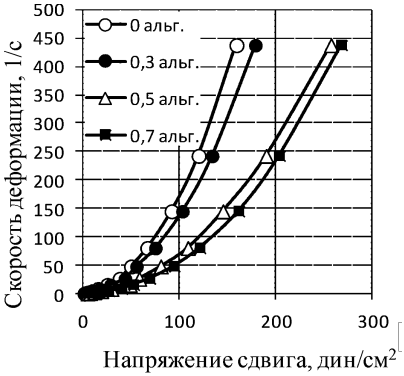


Рисунок 5. Реологические кривые при различном содержании альгината натрия. [ПВП] = 3,3% масс.

Гидродинамические характеристики лигносульфонатов и хитозана

И.А. Паламарчук[1], Т.А. Бойцова[1], Н.А. Макаревич[2]

[1] Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. Н.П. Лаверова РАН, Архангельск, Россия.
[2] Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

nikma@tut.by

Интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) на основе лигносульфонатов (ЛС) — вторичный продукт сульфитной делигнификации древесины [1] и хитозана (ХТ) — деацетилированная форма природного полисахарида хитина [2] являются одним из примеров самоорганизующихся полиэлектролитов, образующих наноразмерные структуры, одновременно включающие гидрофобные и гидрофильные домены [3]. Формирование ИПЭК за счёт комплексообразования противоположно заряженных полиионов получены путем кооперативных взаимодействий анионного полиэлектролита — водородная форма лигносульфонатов с катионными полиэлектролитом — хитозаном [4]. Конформационные свойства макромолекул проявляются в процессах поступательного и вращательного трения, поэтому для их изучения применяют методы молекулярной гидродинамики — скоростную седиментацию, изотермическую поступательную диффузию и капиллярную вискозиметрию. Методы позволяют оценить размеры и конформацию макромолекулярных клубков, что важно для установления топологической структуры макромолекул. Анализ корреляций между характеристической вязкостью [η], коэффициентом диффузии D и молекулярной массой M_η полиэлектролита позволяет оценивать масштабные (скейлинговые) индексы a и b, входящие в уравнения зависимостей $[\eta] = K_\eta M_\eta^a$ и $D = K_D M_\eta^b$ [5, 6].

В работе использованы, выделенный методом ультрафильтрации и диализа на целлофановых мембранах промышленный образец лигносульфоната со степенью сульфирования S/OCH_3 - 0,75 и переведенный в H^+ форму, а так же фракции хитозанов со степенью дезацетилирования 0,78—0,81 и содержанием аминного азота 6,8 %; Исследования вязкости растворов полиэлектролитов проведены на капиллярном вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,56 мм и временем истечения растворителя 100—200 сек. с 5—7 параллельными и разницей в отсчетах не превышающей 0,2 с. Гидродинамические размеры макромолекул исходных полимеров получены по данным лазерной корреляционной спектроскопии, коэффициент трансляционной диффузии D_m по диффузному расширению спектра флуктуаций фототока, гидродинамический радиус макромолекул R_h — по формуле Эйнштейна—Стокса

[7,8]. среднемассовый коэффициента диффузии D_w по методу моментов [7,9], среднемассовая молекулярная масса (M_w) по формуле Сверберга [8], диффузионно-вязкостная ($M_{D\eta}$) – расчетным с использованием гидродинамического инварианта Цветкова — Кленина по диффузии и вязкости [8], средневязкостная молекулярная масса (M_η) по формуле Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = K \cdot M_\eta^a$ [1].

Наличие в макромолекулах изучаемых полимеров ионогенных групп придает им свойства полиэлектролитов с характерным для них эффектом полиэлектролитного набухания – аномального повышения вязкости разбавленных растворов при концентрации ниже 1 г/л. Этот эффект является следствием увеличения эффективного объема и ассиметрии макромолекул в растворе в результате отталкивания одноименных зарядов, возникающих при протонировании ионогенных групп.

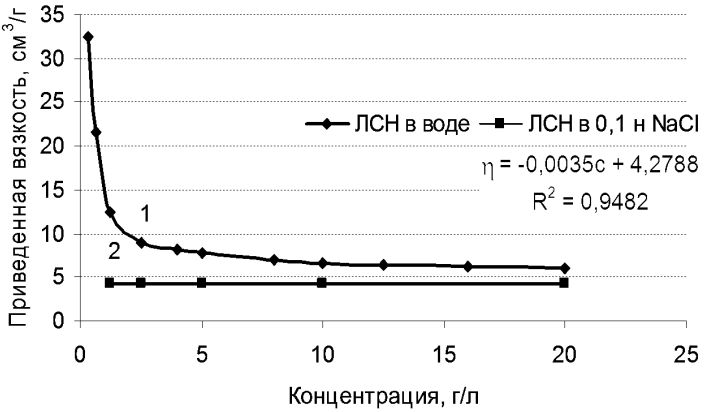


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости водного и водно-солевого растворов ЛСН при температуре 25 °С.

Рис. 1 демонстрирует полиэлектролитный эффект (отклонение от линейной зависимости приведенной вязкости водного растворов лигносульфоновой кислоты $\eta_{уд}/C=f(C)$) в растворах ЛСН (М = 24200).

Распределение частиц по размерам в водных растворах ЛС, низкомолекулярного хитозана и ПЭПА, полученное методом лазерной корреляционной спектроскопии, приведено на рис.2.

Для лигносульфонатов (рис.2,слева) отмечается наличие трех мод с размерами молекул: 2÷5; 25÷35 и 100÷200 нм. (массовое содержание, %: 65,8; 3,8 и 30,4, соответственно), для хитозана (рис.2,справа) с молекулярной массой 30000 отмечается наличие двух мод с размерами молекул: 80÷110 (40 мас.%) и 400 ÷ 800 нм (60 мас. %).

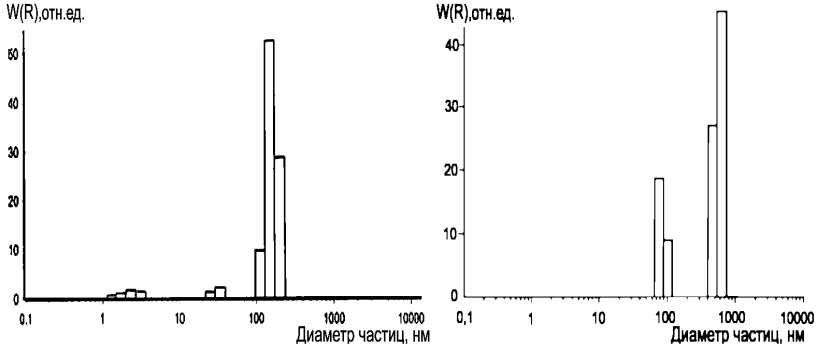


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размерам в растворе

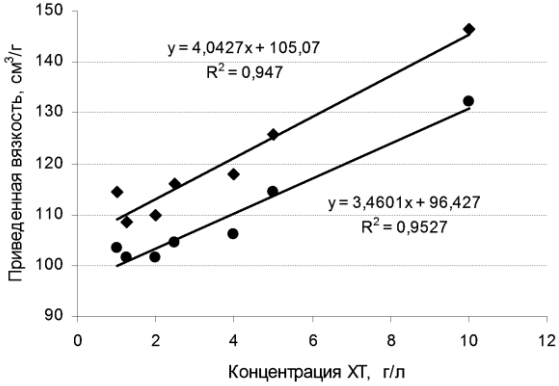


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости хитозана в водном растворе (0,33м. CH_3COOH+ 0,3м. NaCl) с молекулярной массой: 30 кДа; б) 88 кДа; в) 247 кДа от концентрации при 25 и 35 °С

Сняты зависимости приведенной вязкости η от концентрации для водных растворов ЛСН и ХТ при температурах 25°С и 35°С. Для водных растворов ЛСН при 25°С $\eta = -0{,}0648C + 7{,}1881$ (R^2=0,9789) при 35 °С $\eta = -0{,}0484C + 6{,}5399$ ($R^2 = 0{,}944$). Для ХТ знак тангенса угла наклона положительный и зависимость $\eta = f(C)$ проявляется ярко и возрастает с увеличением молекулярной массы хитозана (88 кДа и 247 кДа)

Экстраполяцией зависимости приведенной вязкости от концентрации на ось ординат определена характеристическая вязкость ЛСН и хитозана с различной молярной массой. Определены температурные коэффициенты характеристической вязкости ($d(\ln[\eta])/dT$) и энергия активации вязкого течения (E_η) исследуемых полиэлектролитов (Табл. 2).

Большинство полимеров в растворах ведут себя отлично от эйнштейновских частиц, и для них наблюдается зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера. Эта зависимость обусловлена тем, что эффективный объем макромолекулярного клубка в растворе растет быстрее, чем его молекулярная масса, либо тем, что

клубок имеет несферическую форму и частично проницаем для растворителя [8]. Как видно из рисунка 7, характеристическая вязкость хитозана также практически линейно зависит от его молекулярной массы.

Таблица 2. Характеристические вязкости, температурные коэффициенты и энергия активации вязкого течения водных и водно-солевых растворов полиэлектролитов (ХТ в уксуснокислом буфере).

Образец	[η], см^3/г 25 ^{0}С	[η], см^3/г 35 ^{0}С	d(ln[η])/dT	E_η, кДж/моль
ЛСН	7,2 (водн. р-р) 4,3 (водн-сол.)	6,5	ln[η] = −0,001T+4,9	4,9
ХТ 30200	105,1	96,4	ln[η] = −0,0086T+7,2	7,1
ХТ 87900	339,4	318,2	ln[η] = −0,0064T+7,7	7,2
ХТ 246800	1041,2	930,4	ln[η]= −0,0113T+10,3	11,7

Значение параметра *a*, в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $[\eta]=K\cdot M^a$ связанного с формой макромолекул полимера в данном растворителе, близко к 1, что характерно для жесткоцепных полимеров, частично протекаемых растворителем. Для ЛСН в водно-солевом растворе $[\eta]=4{,}37\cdot10^{-3}M^{0{,}22}$, $D_0=9{,}33\ M^{-0{,}44}$ [5], т.е. значения скейлинговых индексов $a = 0{,}22$ и $b = -0{,}44$ свидетельствуют о том, что поведение макромолекул существенно отклоняется от гауссова непроницаемого клубка. Указанным масштабным индексам *a* и *b* в зависимостях $[\eta]=f(M_\eta)^a$ и $D = f(M_\eta)^b$ отвечают макромолекулы с хаотически разветвленной структурой [6]. По результаты расчетов $M_{D\eta} = M_\eta$ установлена корреляция: $M_{D\eta} = 0{,}9881M_\eta$.

Полученные нами экспериментальные данные и литературные источники [3] говорят в пользу того, что ЛС, ХТ способны образовывать самостоятельно и в процессе полиэлектролитного комплексообразования надмолекулярные структуры. В частности, данные по фрактальным свойствам лигносульфонатов показали [5], что фрактальные размерности, определенные тремя независимыми методами (метод неустановившегося равновесия, лазерной корреляционной спектроскопии и капиллярной вискозиметрии) составили в среднем 2,44±0,18. Фрактальная размерность хитозана по литературным данным оцениваются в диапазоне 1,55 ÷ 1,9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сарканен К.Х., Людвиг Г.В. Лигнины (структура, свойства и реакции). М.: Лесная промышленность. 1975.
2. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. / Под редакцией К.Г. Скрябина, Г. А. Вихорева, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002.
3. Кабанов В. А. // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 5.

4. Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бровко О.С., Бойцова Т.А., Афанасьев Н.И. //Журнал растительного сырья. 2008. № 4. С. 29.
5. Афанасьев Н. И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.П. Структура и физикохимические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург: Уро РАН, 2005.
6. Цветков В.Н., Эски В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

Исследование реологических свойств супрамолекулярного гидрогеля на основе аминокислоты L-цистеин и нитрита серебра

Т.В. Перевозова[1], М.М. Овчинников[2], С.Д. Хижняк[1], П.М. Пахомов[1]

[1] Тверской государственный университет, Тверь, Россия
[2] Тверская государственная медицинская академия, Тверь, Россия

tanya.perevozova05@yandex.ru

Изучение гелей и процессов гелеобразования – важная задача прикладных и фундаментальных наук. Интерес обуславливается широкой распространенностью гелей в живой и неживой природе, а так же тем, что именно гели являются перспективными материалами в технике и быту, медицине и фармацевтической промышленности. Природные полимеры, такие как полисахариды — крахмал, целлюлоза, хитин; белки - коллаген, казеин, альбумин, шелк являются, в основном, гидрофильными и поэтому подходят для дизайна нетоксичных биодеградируемых гидрогелей. Однако гели в этих случаях образуются на основе больших молекул высокомолекулярных соединений.

Гелеобразование на основе низкомолекулярных низкоконцентрированных растворов аминокислот и их производных — явление более редкое. Для фундаментальной науки гели представляют интерес как системы с различными формами структурной организации. Среди гелеобразующих систем научный интерес представляют такие, в которых структурирование происходит при низком содержании дисперсной фазы.

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, ИК спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР), электронной просвечивающей 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 прозрачные, слегка опалесцирующие растворы, которые при стоянии образуют тиксотропные гели. 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 водной системы L-цистеин–$AgNO_2$ в состоянии раствора (а) и геля (б, в). Из рисунка видим, что при длительном стоянии раствора образуется гель.

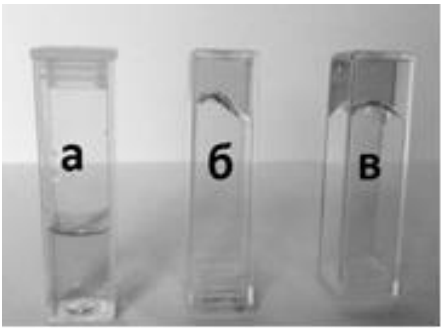


Рис. 1. Образцы системы на основе L-цистеина и $AgNO_2$: сразу после смешивания исходных компонентов (а) и гели (б, в), полученные при разном молярном соотношении компонентов: 1:1 (б) и 1:1,25 (в) через 3 дня после приготовления.

В 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). ИК спектры выделенных образцов были записаны на Фурье-ИК спектрометре Vertex 70 фирмы Bruker. Электронные спектры систем L-цистеин–нитрит серебра разной концентрации и при различном соотношении компонентов в диапазоне от 200 до 1100 нм зарегистрированы на спектрофотометре «Evolution Array» (фирмы «Thermo Scientific», USA). Измерения проведены при комнатной температуре в кварцевых кюветах, толщина поглощающего слоя составляла 1 мм. Исследование интенсивности светорассеяния растворов гелеобразующих систем, расчет параметров этих систем – распределения агрегатов по размерам и ζ-потенциал выполнены на анализаторе Zetasizer ZS («Malvern», Великобритания). Анализ морфологии ЦСР и гелей на его основе осуществляли в центре коллективного пользования «Просвечивающая электронная микроскопия» МГУ им. М.В. Ломоносова, используя просвечивающий электронный микроскоп Leo 912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Германия) с возможностью получения электронограмм образцов. Раствор или гель наносили на стандартную медную сетку с полимерной подложкой из поливинилформаля толщиной около 100 нм, высушивали и помещали в микроскоп. Измерение pH среды осуществляли на pH-метре, PCE-PHD-1, (PCE Instruments Company, Germany).

Были проведены измерения вязкости свежеприготовленных образцов с разным соотношением компонентов — 1:1 и с избытком серебра — 1:1.25. Установлено, что вязкость систем монотонно растет во времени с момента сливания растворов (рис. 2а). Исходная вязкость системы с избытком серебра оказалась выше, чем вязкость системы 1:1 (Cys:$AgNO_2$). Однако через

10 минут вязкость системы с соотношением 1:1 становится выше. Эти данные свидетельствуют о том, что структурирование системы при молярном соотношении «цистеин-нитрит» 1:1 происходит быстрее (рис. 2а).

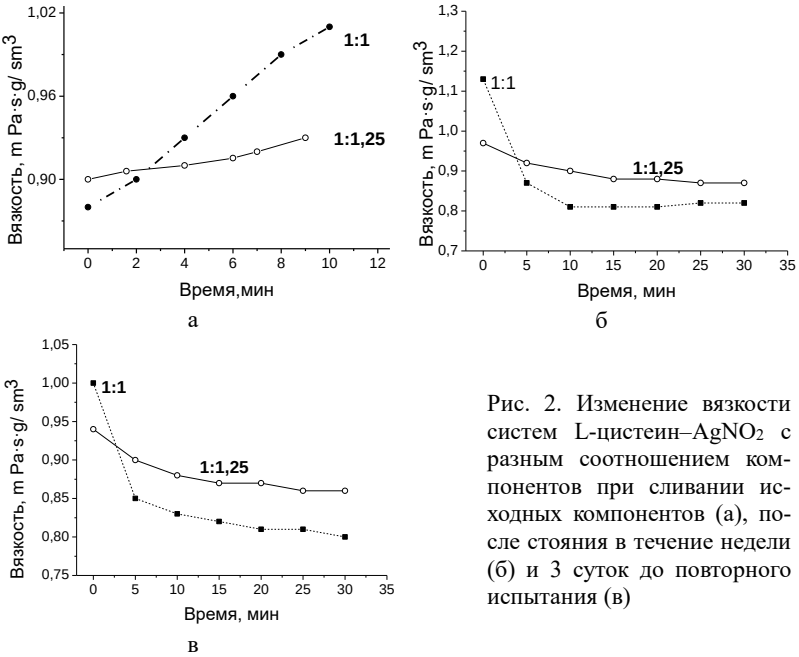


Рис. 2. Изменение вязкости систем L-цистеин–$AgNO_2$ с разным соотношением компонентов при сливании исходных компонентов (а), после стояния в течение недели (б) и 3 суток до повторного испытания (в)

Через неделю стояния образцов в покое была измерена вязкость образовавшихся гелей. Вязкость геля при (1:1) оказалась выше, но через 5 минут мы наблюдали резкое уменьшение вязкости, и она становилась ниже, чем у системы с избытком серебра (рис. 2б). Таким образом, в результате механического воздействия гель (1:1) разрушается быстрей и в большей степени по сравнению с гелем (1:1.25). Иными словами гель (1:1) оказался менее прочным.

Спустя 3 суток нахождения исследуемых систем в покое после первичных реологических испытаний их подвергли повторным испытаниям. Оказалось, что эти системы обладают тиксотропными свойствами, то есть гидрогели при механическом воздействии разрушаются и переходят в состояние раствора. Затем, находясь в покое, растворы снова переходили в состояние геля, но полного восстановления вязкости при этом не происходило (рис. 2в). При последующих реологических испытаниях обе системы вели себя симбатно (сравните рис. 2б и 2в). 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 $AgNO_2$ сразу после смешивания компонентов. Образование меркаптида серебра подтверждено данными ИК спектроскопии (рис. 3). В силу того, что цистеин является аминокислотой, его спектр весьма сложен. Наиболее важным фактом является присутствие в спектре полосы 2552 см$^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям тиольной группы (SH). Эта полоса отсутствует в спектре геля.

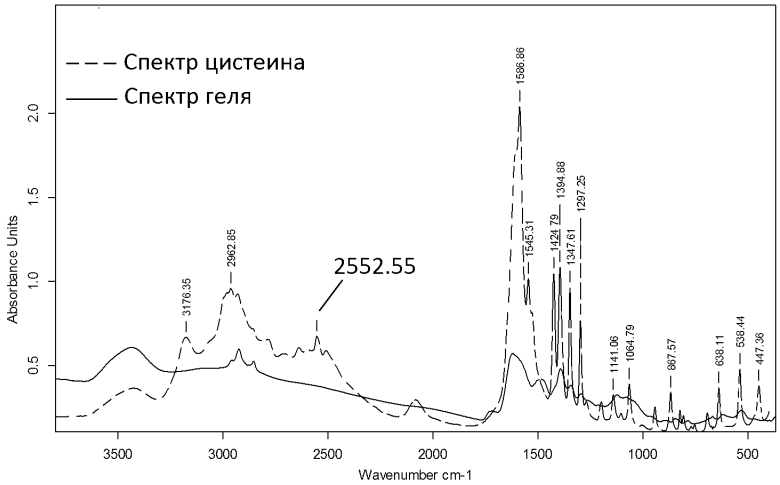


Рис. 3. ИК-спектр исходного L- цистеина и вымороженного геля, полученного при соотношении исходных компонентов (1:1)

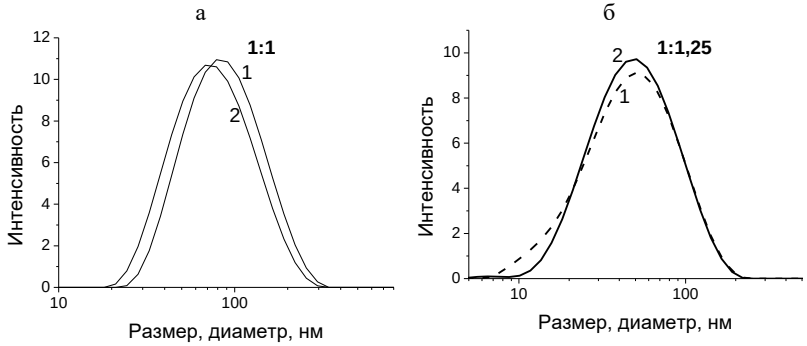


Рис. 4. Распределения агрегатов по размерам в зависимости от времени для систем с соотношением компонентов (1:1) – (а) и (1:1.25) – (б): 1 — через 3 мин, 2 — через 85 мин.

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. Более того, образующиеся кластеры устойчивы также при повышении температуры, однако их размер зависит от концентрации и соотношения компонентов.

Измерение ζ-потенциала показало, что частицы в исследуемых образцах имеют положительный заряд, причём величина заряда увеличивается с ростом содержания $AgNO_2$ в системе, одновременно происходит повышение проводимости.

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 этой реакции происходит уменьшение pH среды. На следующей, более медленной стадии, происходит самоорганизация молекул меркаптида серебра, с образованием кластеров, кластерных цепочек и формированием пространственной сеточной структуры, один из примеров которой показан на рисунке 5.

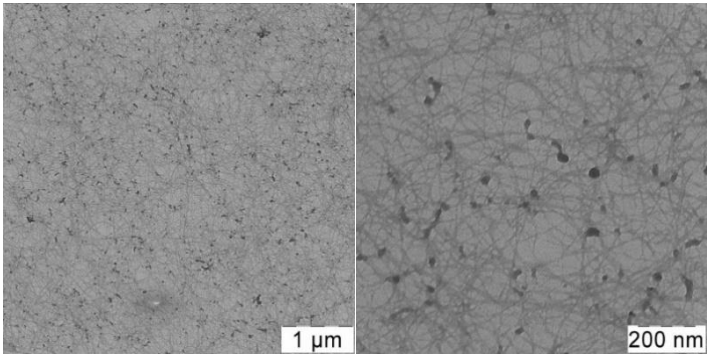


Рис. 5. ПЭМ изображения образца геля на основе Cys–$AgNO_2$ (1:1) при различном увеличении, CCys=0,75 мМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 4.5508.2017/БЧ), на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета и Германо-российского междисциплинарного научного центра G-RISC (Номер проекта C-2015b-1).

Исследование реологических свойств высоковязких эпоксидных составов

Е.С. Петрунина, В.А. Хафизов, А.Ф. Магсумова

Казанский национальный исследовательский технический университет имени А. Н. Туполева — КАИ , Казань, Россия

E-mail: vitl-xaf@mail.ru

Технология RFI (Resin Film Infusion) позволяет получать изделия из полимерных композиционных материалов (ПКМ) с комплексом высокопрочных и теплостойких свойств. Особенностью такой технологии является использование связующего не в жидком состоянии, а в виде пленки, что и позволяет получать столь высокие результаты [1-3]. Высокие прочностные и теплостойкие свойства изделий на основе пленочных связующих (ПС) обеспечиваются смолами с высокой молекулярной массой, входящими в их состав. Необходимо отметить, что пропитка сухих наполнителей пленочным связующим происходит не в продольном, а в поперечном направлении, что ведет к минимизации непропитанных областей и отсутствию пор, а благодаря тому что выкладка связующего и армирующего элемента происходит уже в заранее рассчитанном объёме наполнитель/матрица и достигается равнотолщинность изделия из ПКМ. С экономической точки зрения RFI технология имеет значительные преимущества: возможность отказа от дорогостоящего оборудования, снижение энергозатрат на оборудование и затрат на его обслуживание, а также полный отказ от использования препрегов. Однако существуют и ряд трудностей, которые связаны с самим процессом получения ПС. К ним предъявляется комплекс требований по реологии: при $T = 20 \div 25^{\circ}C$ оно должно иметь достаточно высокую вязкость, что дает возможность находится ему в виде пленки, а при температурах пропитки наполнителя ($T = 90 \div 120°C$) вязкость должна иметь довольно низкие значения порядка 0.4÷2Па·с. Также надо отметить, что начало гелеобразования должно происходить при температурах выше температур пропитки тканых наполнителей, так как вязкость связующего в этот момент значительно увеличивается, следовательно ухудшаются пропитывающие свойства пленочного связующего.

Целью данной работы было определение процентного содержания компонентов, входящих в состав пленочного связующего на основании результатов, полученных в ходе изучения реологических данных смесевых композиций. Ниже представлены исследования реологических свойств смесевых композиций в различных пропорциях из высокомолекулярных эпоксидных смол следующих марок: ЭТФ, ЭХД, ЭД-8, ЭД-10, ЭД-16, УП-643, D.E.N.-438.

Динамическая вязкость составов D.E.N438-ЭД10, ЭХД-ЭД10, ЭХД-ЭД8, ЭХД-ЭТФ, УП643-ЭД16 в различных пропорциях была исследована при различных температурах на ротационном динамическом реометре «Reostress 6000» фирмы «Haake» со скоростью нагрева 5К/мин при постоянной скорости сдвига. На примере смесевой композиции D.E.N438-ЭД10 в различных соотношениях показан процесс изменения вязкости в результате температурного воздействия (см. Рисунок 1).

Аналогичные зависимости были получены и для других изучаемых составов, проанализированы и сведены в таблицу (см. Таблицу 1).

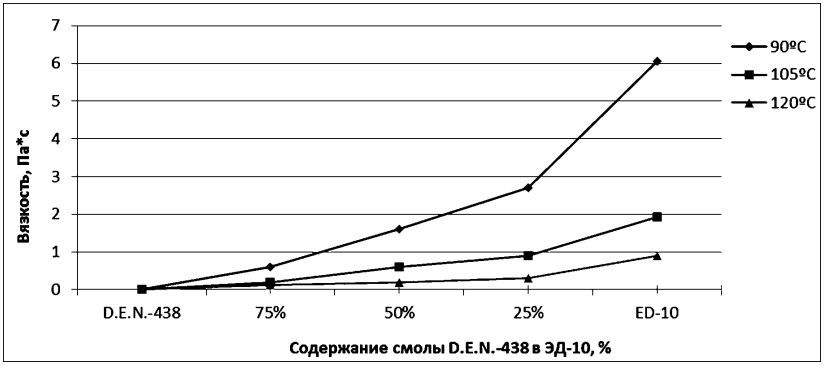


Рисунок 1. Изменение вязкости системы D.E.N.438- ЭД10 при температурах пропитки

Таблица 1. Величины вязкости смесевых составов

T, °C	Содержание состава, %	Вязкость, Па×с				
		D.E.N438-ЭД10	ЭХД-ЭД10	ЭХД-ЭД8	УП643-ЭД16	ЭТФ-ЭХД
20	25/75	-	-	-	2500	-
	50/50	-	-	-	1111	-
	75/25	-	3149	-	513,4	948,7
25	25/75	-	-	-	1335	2272
	50/50	-	-	-	438	2140
	75/25	-	1493	-	210,3	465,4
90	25/75	2,7	2,47	9,07	0,231	0,98
	50/50	1,6	1,3	3,7	0,285	0,8
	75/25	0,6	0,84	1,78	0,182	0,489
105	25/75	0,9	0,8	2,67	0,108	0,32
	50/50	0,6	0,5	1,18	0,132	0,33
	75/25	0,2	0,36	0,69	0,09	0,22
120	25/75	0,3	0,364	0,92	0,055	0,33
	50/50	0,2	0,26	0,49	0,077	0,16
	75/25	0,12	0,181	0,35	0,052	0,172

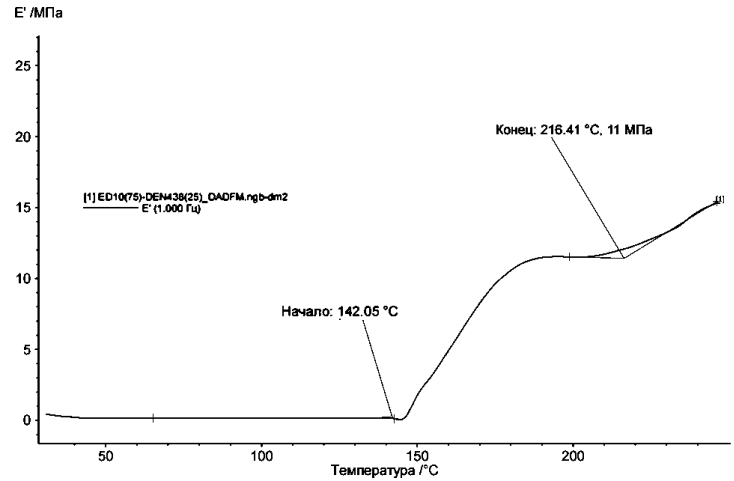


Рисунок 2. D.E.N. 438(75%)-ЭД10(25%)+ДАДФМ

Видно, что все составы, начиная от $T \geq 90°C$ (температура пропитки) удовлетворяют требованиям по вязкости (менее 2 Па×с), кроме композиций ЭХД(25%) — ЭД8(75%) и ЭХД(50%) — ЭД8(50%), данные композиции подходят для пропитки при более высоких температурах $T \geq 120°C$. Стоит отметить и то, что при комнатных температурах (T=20-25°C) в состоянии пленки могут существовать следующие составы: D.E.N438-ЭД10 и ЭХД- ЭД8 в различных соотношениях, а состав ЭХД-ЭД10 может быть использован как пленочный, если в составе будет ЭД 10 ≥ 50%. Как показывают результаты остальные составы не могут находится в виде пленки при $T = 20—25°C$.

Далее были проведены исследования точек гелеобразования пленочных связующих, выполненных на основе следующих компонентов: D.E.N.438 (25%,50%,75%) + ЭД10(75%,50%,25%) + ДАДФМ (диаминодифенилметан — порошковый отвердитель аминного типа) и ЭД8(25%,50%,75%) + ЭХД(75%,50%,25%) + ДАДФМ. Результаты были получены на динамическом механическом анализаторе DMA 242 со скоростью динамического нагрева 5К/мин, динамическая нагрузка 4Н с амплитудой в 30 мкм (см. Рисунок 2).

Из рисунка видно, что момент гелеобразования системы D.E.N. 438(75%)-ЭД10(25%)+ДАДФМ наступает при T=142°C. Для составов в других соотношениях наблюдается схожая зависимость: рост динамической вязкости начинается от 136°C. Исходя из этого можно отметить, что при температурах ниже указанных изучаемые составы могут под-

вергаться пропитке материала. Кроме того была изучена жизнеспособность составов, даже при температурах выше предполагаемой температуры пропитки $T \geq 90°C$ время жизни составляет более 80 мин.

На основании полученных данных по реологии, можно сказать, что составы (ЭД10-ЭХД (50-50)+ДАДФМ, ЭД8-ЭХД (50-50)+ДАДФМ, ЭД10-D.E.N.438 (50-50)+ДАДФМ, ЭД10-D.E.N.438 (50-50)+ДАДФМ) могут быть предложены в качестве пленочных связующих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
1. П.Н. Тимошков, А.А. Платонов. Пропитка пленочным связующим (RFI) как перспективная безавтоклавная технология получения изделий из ПКМ // Труды ВИАМ. 2015. №5. 10с.
2. Л.В. Чурсова, М.И. Душин, Д.И. Коган. Пленочные связующие для RFI-технологии/ // Российский химический журнал. 2010. T.LIV, № 1. С.63–67.
3. М.М.Григорьев, Д.И.Коган, О.Н.Твердая, Н.Н.Панина Особенности изготовления ПКМ методом RFI // Труды ВИАМ. 2013. № 4. 11 с.

Реологические свойства эпоксинанокомпозитов с нанонаполнителями разной химической природы

А.А. Пыхтин, И.Д. Симонов-Емельянов

Московский технологический университет
(Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

nanocntpolimer@gmail.com

При разработке и проектировании изделий из угле- и стеклопластиков на основе эпоксидиановых олигомеров одним из важнейших технологических параметров является вязкость полимерного связующего, которая определяет скорость и качество пропитки волокнистого армирующего наполнителя. При введении высокодисперсных твердых частиц в эпоксидные олигомеры, как правило, происходит повышение вязкости и загущение системы, что ухудшает качество пропитки. В данной работе приведены результаты исследований влияния наночастиц углеродной и оксидной природы и их содержания на реологические свойства нанокомпозитов на основе эпоксидианового олигомера.

В качестве полимерного связующего использовали эпоксидиановый олигомер (ЭДО) марки DER-330 (фирма Dow Chemicals) с вязкостью 7—10 Па·с, плотностью 1.15—1.17 г/см^3, массовой долей эпоксидных групп 23.2—24.4%, двухфракционного состава с содержанием низкомолекулярной фракции ~ 92 об. % и $ММ_{ср} \approx 346$ г/моль, который практически не содержит в своей структуре ассоциатов (содержание ассоциатов не превышает ~ 5об. %).

Для исследований были выбраны нанонаполнители, различающиеся химической природой, состоянием поверхности, поверхностной энергией, размером и формой наночастиц. Основные характеристики нанонаполнителей для многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) марки УФН А1 01т (ТУ 2166-001-13800624-2003) и астраленов типа «В» марки УФН А2 01а (ТУ 2166-001-13800624-2003) (ЗАО «Научно-технический центр прикладных нанотехнологий», г. Санкт- Петербург), а также диоксида кремния в виде белой сажи марки БС-50 (компания «БСК», ГОСТ 18307-78), приведены в таблице.

Таблица. Характеристики нанонаполнителей

Нанонаполнитель	Диаметр наночастицнм	$S_{уд.}$, $м^2/г$	Плотность, $г/см^3$		φ_{max},* об. д.
			истинная	насыпная	
Астралены типа В марки УФН А2 01а	50	200	2.0	0.80	0.18
Углеродные нанотрубки марки УФН А1 01т (УНТ)	15–25	400	1.6	0.7	0.25
Белая сажа марки БС-50	45	50	2.3	0.23	0.2

* Одним из основных параметров нанонаполнителей для описания формирования гетерогенной монолитной структуры дисперсно-наполненного полимерного композиционного материала является плотность упаковки дисперсных частиц (параметр φm, упаковка частиц, максимальная доля наполнителя), которую определяли по значениям насыпной плотности (φm,нп) и кривой уплотнения (φ_{max}, об. д.) по методике [1].

Нанонаполнители вводили в эпоксидный олигомер марки DER-330 в различных концентрациях — от 0,005 до 1,0 об. %.

Одной из главных проблем при создании нанокомопзитов является необходимость равномерного распределения наночастиц по всему объему полимера. В работе [2] нами показано, что при увеличении содержания наночастиц в ЭДО происходит их агломерация с образованием пористых агрегатов размером значительно превышающим начальные диаметры наночастиц. Для равномерного распределения наночастиц по объему эпоксидианового олигомера (без отвердителя) использовали метод последовательного разбавления концентрированной дисперсии. После получения заданной концентрации наночастиц, композицию смешивали в смесителе при 80 °С в течение 20 мин и затем дисперсию охлаждали до 10 °С и при низкой температуре проводили смешение в течение 30 мин.

Исследование влияния концентрации нанонаполнителей (НН) на реологические свойства связующего на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 проводили на ротационном вискозиметре Брукфильда (Brookfield R/S Rheometer).

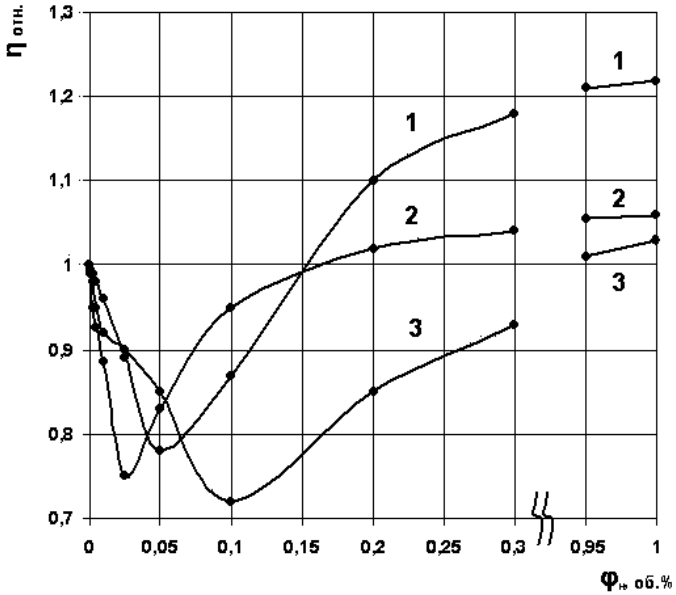


Рис. 1 Зависимость относительной вязкости для систем DER-330 + БС-50 (1), DER-330 + МУНТ (2) и DER-330 + Астрален «В» (3) от содержания наночастиц

На рис. 1 приведены зависимости относительной вязкости системы DER-330 + НН от концентрации наночастиц различной природы .

Как видно из полученных данных, что при введении наночастиц при определенной концентрации достигается минимум вязкости систем, положение которого зависит как от содержания, так и природы наночастиц. Так при введении белой сажи марки БС (1) от 0,01 до 0,15 об. % происходит снижение вязкости ~ на 20% и минимум вязкости достигается при концентрации 0,05 об. %, а при введении МУНТ (2) от 0,005 до 0,1 об. % вязкость снижается ~ на 25%, и минимум вязкости наблюдается при 0,025 об. %. Наибольший эффект был зафиксирован в системе DER-330 + астралены «В» (3), минимум вязкости составил ~30 % при 0,1 об.% , снижение вязкости наблюдалось в концентрационном интервале от 0,0025 до 0,3 об. %.

Нами установлено, что в точке минимума вязкости для всех исследованных систем ЭДО+НН, независимо от природы и состояния поверхности наночастиц, формируются агломераты из наночастиц размером ~ 140—300 нм.

Снижение вязкости и аномальное поведение дисперсных наносистем по-видимому связано с процессами структурообразования, с высо-

кой удельной поверхностью наночастиц, формированием разрыхленного межфазного слоя на границе наночастица — эпоскидиановый олигомер и агломерацией наночастиц.

В работах [3,4] было показано, что адсорбция макромолекул ЭДО на поверхности наночастиц вызывает разрыхление структуры и образование межфазных слоев толщиной до 300 нм. Как показано в работе [2], с увеличением концентрации наночастиц происходит их агломерация. Снижение вязкости в этом случае может быть также связано с «вязкоупругим фазовым разделением в мягких средах», возникающим при динамическом воздействии на систему, состоящую из двух (или более) компонентов, скорости релаксации в которых значительно различаются [5]. В малых концентрациях (до 0,0025 об. %) наночастицы находятся в жидкой фазе эпоксидного олигомера в состоянии динамического равновесия, «квазирастворенных» в ЭДО и их размер не превышает 100 нм. В интервале концентраций ~ от 0,0025 об. % до 0,2 об. % происходит агломерация наночастиц до размера агрегата ~140-300 нм при этом наблюдается выделение растворенных наночастиц как бы в отдельную «квазифазу». В данном случае, агломерация наночастиц приводит к «фазовому разделению» с выделением новой «квазифазы» в виде агломератов, которое сопровождается процессом перестройки структуры дисперсных систем, приводящее к снижению вязкости, по аналогии с критическими явлениями в смесях полимеров, обнаруженного В. Н. Кулезневым [6].

Введение наночастиц в эпоксидные связующие в оптимальном содержании, снижает вязкость дисперсных систем, аналогично использованию активных и инактивных разбавителей-растворителей и одновременно повышает температуру стеклования эпоксинанокомпозитов (на 10—15 °С), прочность (в 1,5 раза), модуль упругости (в 2-2,5 раза), ударную вязкость (в 2 раза), чем существенно отличаются от действия активных разбавителей.

Определенные технологические трудности возникают при введении малых количеств наночастиц в полимеры и олигомеры в процессах переработки, что следует учитывать при выборе дозаторов, обеспечивающих заданную точность дозирования.

Таким образом, при введении наночастиц разной природы в оптимальном количестве (~ от 0,0025 об. % до 0,3 об. %) происходит снижение вязкости эпоксидного связующего на ~ 20—30%, что способствует улучшению качества пропитки волокнистых армирующих наполнителей и переработки эпоксинанокомпозитов в изделия. Для объяснения явления аномального реологического поведения дисперсных наносистем необходимо выявить весь сложный комплекс физико-химических явлений связанный с ним, что требует его всестороннего и тщательного изучения.

ЛИТЕРАТУРА
1. Симонов-Емельянов И.Д. и др. Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов . МИТХТ. 2014.
2. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Смотрова С.А., Ковалева А.Н. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокомпозитов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №2, С. 2–7.
3. Тростянская Е.Б., Головкин Г.С. Новые тенденции в оптимизации свойств наполненных пластиков. Пластические массы. №11. 1976. С. 11–17.
4. Симонов- Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Принципы создания композиционных материалов М.: МИТХТ. 1987. 76 с.
5. Tanaka H., Araki T. Viscoelastic phase separation in soft matter: Numerical-simulation study on its physical mechanism // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. P. 2108–2141.
6. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров М.: Химия. 1978. 216 с.

Влияние режима синтеза и состава технологической среды на характеристики композиционных порошков «Al-2B»

А.А. Рязанцева, Н.Н. Лознецова, А.И. Малкин, В.И. Савенко, Ю.П.Топоров, А.А. Ширяев

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

petalenal@inbox.ru

Введение. Одним из перспективных направлений в области создания новых энергетических материалов является использование композиционных порошков «Al-2B». Для изготовления таких порошков наиболее удобны методы механического легирования, основанные на совместной обработке компонентов в шаровых мельницах – активаторах [1]. Технология синтеза должна обеспечивать отсутствие в конечном продукте боридов алюминия и продуктов реакции с компонентами размольной среды, минимальное содержание свободного бора и требуемый гранулометрический состав порошков. В связи с этим возникает проблема установления зависимости структурно-морфологических и гранулометрических характеристик порошкового продукта от технологии изготовления. Целью работы является исследование влияния режима обработки и состава размольной среды на характеристики композиционных порошков «Al-2B».

Материалы и методика. В экспериментах использовались порошки алюминия марки АСД-4 и аморфного бора марки Б-99В. В качестве размольных сред использовался чистый гексан и растворы в гексане олеиновой кислоты (2,5%), парафина (3%) и скипидара (3%). Обработка порошковых смесей проводилась в лабораторной планетарно-центробежной мельнице с водяным охлаждением АГО-2У при загрузке

смеси 10 г, шаровой загрузке – 100 г шаров диаметром 6 мм из сплава ШХ-15, скорости вращения барабанов 1061,5 об/мин. Продолжительность обработки составляла от 3 до 21 мин.

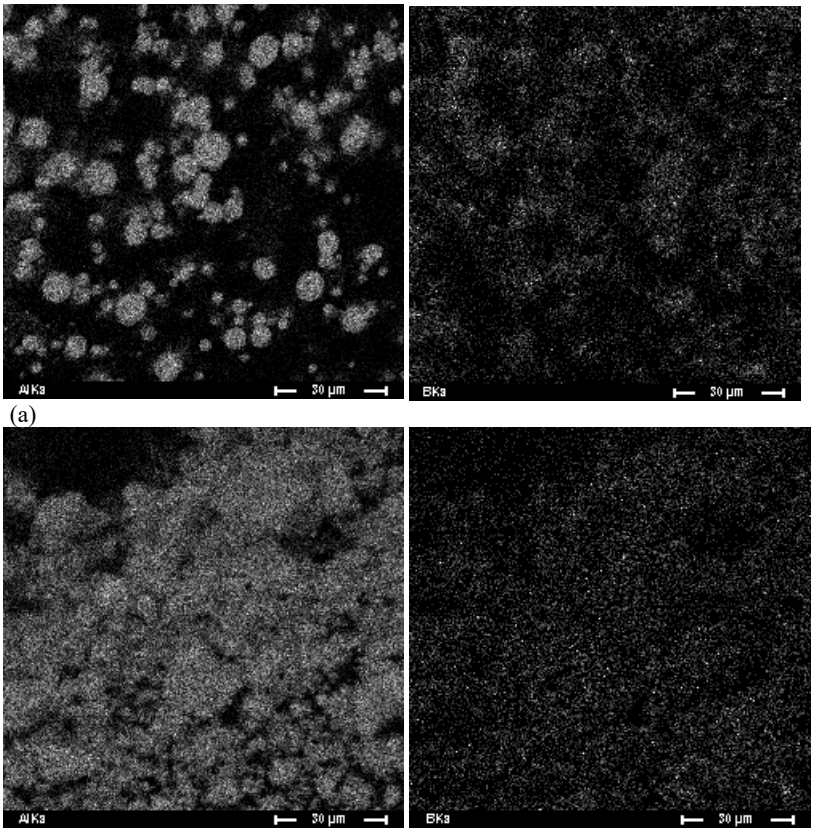
Структурно-морфологические исследования проводились с использованием сканирующих электронных микроскопов Camebax и JSM-6460LA с приставками энергодисперсионного анализа. Содержание кристаллических фаз контролировалось методами рентгеновской дифрактометрии на установках Empyrean и Stoe Humber G670. Гранулометрический состав определялся на жидкофазном лазерном дифрактометрическом анализаторе высокого разрешения Microtrac S3500. Для устранения слабосвязанных агрегатов проводилось ультразвуковое вибродиспергирование порошковых проб.

Результаты и обсуждения. Качественная картина синтеза композиционных порошков системы «Al-2B» вполне прозрачна. В процессе обработки происходит интенсивное внедрение твердых субмикронных частиц бора в приповерхностные слои относительно крупных и пластичных частиц алюминия. Одновременно протекают два конкурирующих процесса — разрушение и холодная сварка композиционных частиц. На начальной стадии, при продолжительности обработки 3…5 мин, превалирует холодная сварка. Исходно сферические частицы алюминия укрупняются и приобретают сильно анизометричную пластинчатую форму. Средний размер частиц увеличивается в несколько раз. С увеличением продолжительности процесс укрупнения резко тормозится за счет разрушения крупных композиционных частиц. Форма фрагментов близка к изометричной и отличается остроугольным габитусом, что свидетельствует о квазихрупком характере разрушения.

При обработке в течение 7…9 мин относительное содержание бора в композиционных частицах, вне зависимости от состава среды, стабилизируется и в дальнейшем не меняется, причем поверхностные слои заметно переобогащены бором. Содержание свободного бора мало: при вибрационной обработке сухих образцов характерное для субмикронных порошков бора пыление не наблюлось. На рис. 1 представлены электронные микрофотографии проб исходной смеси и композиционного порошка (время синтеза — 7 мин, среда — 2,5% раствор олеиновой кислоты в гексане), снятые в характеристическом излучении алюминия и бора.

Во всех исследованных образцах бориды алюминия, по данным рентгеновской дифрактометрии, практически отсутствует. Содержание оксидных фаз в несколько раз выше, чем в исходной смеси, что объясняется окислением в процессе приготовления образцов для аналитических исследований и обусловлено повышенной химической активностью механоактивированных алюминия и бора. Суммарное содержание продуктов механодеструкции и взаимодействия компонентов размольной среды с алюминием и бором оценивалось по величине массовой

доли углерода. При использовании в качестве размольной среды растворов парафина и скипидара содержание углерода в порошковых пробах достигает 8…10%. Значительно более низкое содержание углерода имеет место в образцах, изготовленных в растворе олеиновой кислоты. При обработке в гексане углерод практически отсутствует. Из результатов дифрактометрических исследований следует вывод об отсутствии в составе композиционных порошков кристаллических карбидов. Тем не менее, нельзя исключить возможность наличия карбидных фаз в рентгеноаморфном состоянии.



в излучении алюминия в излучении бора

Рис. 1 – Микрофотографии проб исходной смеси (а) и композиционного порошка (б), полученного при синтезе в растворе олеиновой кислоты продолжительностью 7 мин

В общем случае статистические свойства ансамбля композиционных частиц с удовлетворительной точностью описываются суперпозицией двух логнормальных распределений, отвечающих мелкой и крупной фракции. На начальной стадии синтеза качественный характер эволюции фракционного состава одинаков для всех размольных сред. Изначально бимодальные распределения, обусловленные большой разницей в дисперсности исходных порошков бора и алюминия, при продолжительности обработки 7…9 мин приближаются к одномодальным - наиболее вероятные размеры частиц крупной и мелкой фракции сближаются. Дальнейшая эволюция существенно зависит от состава среды. При обработке в гексане и в растворах парафина и скипидара эта тенденция сохраняется. Напротив, при обработке в растворе олеиновой кислоты с увеличением времени происходит обратный процесс и распределения вновь становятся бимодальными (рис. 2).

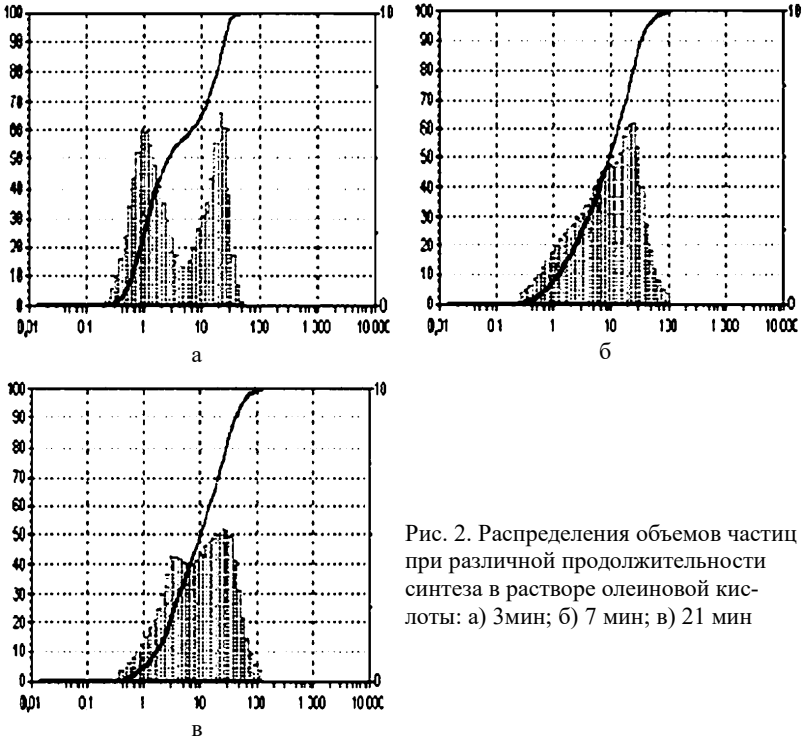


Рис. 2. Распределения объемов частиц при различной продолжительности синтеза в растворе олеиновой кислоты: а) 3мин; б) 7 мин; в) 21 мин

Как видно из рис. 2, наиболее вероятный размер частиц крупной фракции, в отличие от полуширины и весового множителя, практически не меняется со временем. Наиболее вероятный размер частиц мелкой

фракции на начальном этапе сильно возрастает, а затем падает до величины около 2 мкм.

Количественные характеристики распределений сильно зависят от состава среды. В частности, при продолжительности обработки 21 мин среднеобъемный размер частиц порошка, изготовленного в гексане, достигает 45 мкм, в растворах парафина и скипидара — около 25 мкм, в растворе олеиновой кислоты — 16 мкм. Рис. 3 иллюстрирует влияние времени синтеза и состава среды на величину удельной площади поверхности композиционных порошков.

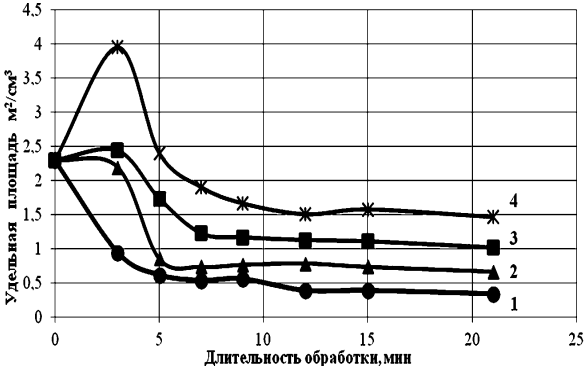


Рис. 3. Зависимости удельной площади поверхности порошков от времени синтеза в различных размольных средах: 1 – гексан; 2 – раствор парафина; 3 – раствор скипидара; 4 – олеиновой кислоты

Полученные результаты позволяют сформулировать сценарий формирования фракционного состава порошков. По мере насыщения бором и деформационного упрочнения пластичность композиционных частиц падает, разрушение приобретает квазихрупкий характер и ускоряется. Разрушение происходит преимущественно по межфазным поверхностям, что приводит к наблюдаемому переобогащению поверхностных слоев бором и снижает скорость укрупнения частиц за счет сварки. Обусловленная балансом между скоростями фрагментации и сварки стабилизация среднеобъемного размера и компонентного состава частиц происходит практически одновременно. Сильное влияние олеиновой кислоты на гранулометрический состав можно объяснить совместным действием двух факторов: снижением интенсивности процессов сварки из-за адсорбции олеиновой кислоты и увеличение скорости фрагментации композиционных частиц вследствие адсорбционного понижения прочности.

ЛИТЕРАТУРА

Ю.В. Кузьмич, И.Г. Колесникова, В.И. Серба, Б.М. Фрейдин. Механическое легирование. М.: Наука, 2005. 213 с.

Реологические свойства дисперсных систем, стабилизированных наночастицами различной химической природы

Д.П. Савицкий

Российский университет дружбы народов (Институт биохимической технологии и нанотехнологии), Москва, Россия

den.83@mail.ru

Фундаментальные закономерности регулирования реологических свойств и процессов структурообразования в дисперсных системах служат основой создания многих материалов с заданными физико-химическими свойствами. К таким материалам относятся: керамика, цементы, сорбенты и катализаторы, лакокрасочные материалы, смазочные и охлаждающие жидкости, буровые растворы, топливные материалы, взрывчатые вещества, пищевые продукты, удобрения, полимеры и композиты, лекарственные формы. Реологические свойства дисперсных систем зависят от многих факторов: размер, концентрация, гранулометрический состав, природа поверхности частиц дисперсной фазы, свойства дисперсионной среды. В основе регулирования реологических свойств дисперсных систем лежат физико-химические методы воздействия на силу и энергию контактных взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой, которые неразрывно связаны с поверхностными явлениями и границами раздела фаз. Среди физических методов воздействия выделяют: механические, магнитные, электрические, микроволновые, ультразвуковые, изменение температуры и давления. Химические методы воздействия предвидят использование химических реагентов, таких как электролиты, поверхностно-активные вещества (ПАВ), высокомолекулярные соединения (ВМС) [1–3]. В англоязычной литературе такие вещества объединяются общим термином “soft matter”. Принцип их действия основан на адсорбционном модифицировании поверхности частиц дисперсной фазы и структурировании дисперсионной среды. Изменяя природу поверхности частиц дисперсной фазы и свойства дисперсионной среды с помощью химических реагентов можно как упрочнять структуру, так и повышать текучесть дисперсной системы. При отсутствии притяжения между частицами дисперсной фазы (твердыми, жидкими или газообразными) дисперсные системы ведут себя как ньютоновские жидкости. Подвижность структуры таких дисперсных систем обеспечивают электростатические и ван-дер-ваальсовы силы. Если между частицами образуются химические связи, то пространственная структура становится жесткой. Межфазные слои играют решающую роль в формировании структуры дисперсных систем, особенно с жидкой и газообразной дисперсной фазой (эмульсии, пены).

В этих системах непосредственный контакт между частицами приводит к их коалесценции. Именно поверхностные слои придают эмульсиям и пенам упругие свойства за счет наличия структурно-механического барьера. Наиболее широко учение о структурно-механическом барьере как наиболее сильном факторе стабилизации дисперсных систем развито в трудах П.А. Ребиндера [4]. Не менее важную роль структурно-механический барьер играет в регулировании реологических свойств дисперсных систем. Структурно-механический барьер возникает при адсорбции ПАВ и ВМС на границах раздела фаз и противодействует коагуляции частиц дисперсной фазы за счет формирования адсорбционно-сольватного слоя. Этот слой характеризуется определенной толщиной и механическими свойствами. Высокую эффективность структурно-механического барьера определяют его родственность дисперсионной среде, механическая прочность и высокая вязкость адсорбционных слоев стабилизатора, способность сопротивляться деформации в сочетании с достаточной подвижностью, обеспечивающей восстановление возникающих дефектов слоя.

Значительный интерес для стабилизации и регулирования реологических свойств дисперсных систем представляют не только химические реагенты, но и твердые частицы. Впервые такой подход был реализован С.У. Пикерингом для стабилизации эмульсий [5, 6]. К основным преимуществам эмульсий Пикеринга, по сравнению с эмульсиями, стабилизированными традиционными ПАВ, следует отнести более высокую стабильность по отношению к коалесценции и изотермической перегонке. Для стабилизации эмульсий, суспензий, пен применяются различные по природе и размеру частицы: коллоидный диоксид кремния, гидрофобизированный аэросил, латексные микросферы, углеродные нанотрубки, фуллерены, оксид цинка, слоистые силикаты, гидроксид алюминия, магнетит и др [7, 8]. С точки зрения термодинамики твердые частицы, используемые в качестве стабилизаторов эмульсий, должны обладать существенно меньшими размерами по сравнению с размерами капель дисперсной фазы, частичной лиофобностью и избирательной смачиваемостью по отношению к дисперсионной среде. Твердые частицы, оказавшиеся в поверхностном слое, существенно меняют его реологические свойства и замедляют истечение жидкости из прослойки между сближающимися каплями эмульсии. Отрыв твердой частицы от межфазной поверхности энергетически невыгоден, в то время как адгезия твердой частицы к поверхности, которая ведет к снижению межфазной энергии, сопровождается большим общим выигрышем энергии. Применению твердых частиц, особенно наноразмерных, открывает большие возможности для стабилизации и регулирования реологических свойств дисперсных систем, поскольку является более эффективной, чем применения для этих же целей традиционных ПАВ и ВМС.

В настоящей работе приводятся результаты исследования реологические свойств водных суспензий угля, стабилизированных наночастицами пирогенного диоксида кремния: аэросил А-150, А-200, А-300 (Degussa AG, Germany). Водные суспензии угля термодинамически нестабильны из-за высокой дисперсности частиц угля и разности поверхностного натяжения дисперсной фазы и дисперсионной среды. Истинная плотность (ρ) аэросила составляет 2,2 г/см^3, значения насыпной плотности (ρ_n, г/см^3), удельной поверхности (S, м^2/г), среднего диаметра частиц (d, нм) и водородного показателя (pH) 4% дисперсии пирогенного диоксида кремния приведены в табл. 1. Реологические параметры водных суспензий угля: напряжение сдвига (σ, Pa) и вязкость (η, Pa·s) определяли методом ротационной вискозиметрии с помощью прибора Rheotest RV2.1. Стабильность водных суспензий угля (St, сутки) в статических условиях определяли методом измерения седиментационного объема образовавшегося осадка в стеклянном мерном цилиндре ($V = 0.1$ дм^3) при температуре ($T = 21$ °C). Зная начальный объем столба суспензии в пробирке (V_n) и седиментационный объем, образовавшийся в результате седиментационных и коагуляционных процессов после расслоения (V_s), рассчитывали коэффициент устойчивости суспензий (K_s) по формуле: $K_s = V_n - V_s/V_n$ (табл. 2). Изображение коагуляционной структуры, образующейся при взаимодействии наночастиц аэросила с поверхностью частиц угля в водной среде, получено методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100 CX II, JEOL, Japan).

Публикация подготовлена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 02.a03.21.0008).

Таблица 1. Физико-химические характеристики пирогенного SiO_2

Марка	Содержание, %				Параметры			
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	ρ_n, г/см^3	S, m^2/g	d, nm	pH
A-150	99.9	0.002	0.012	0.01	0.048	155	15	3.9
A-200		0.001	0.012	0.01	0.050	210	12	4.2
A-300		0.001	0.010	0.01	0.052	300	7	4.1

Таблица 2. Влияние концентрации SiO_2 на вязкость и стабильность водных суспензий антрацита ($C = 75\%$, $\eta_{ef} = 0.85$ Pa·s)

SiO_2, wt.%	A-150			A-200			A-300		
	η_{ef}, Pa·s	St, days	K_s	η_{ef}, Pa·s	St, days	K_s	η_{ef}, Pa·s	St, days	K_s
0.01	0.87	1.0	0.1	0,92	2.0	0.1	1.0	12	0.08
0.03	0.9	2.0	0.1	1,0	2.0	0.08	1.5	15	0.08
0.05	0.95	4.0	0.08	1,4	4.0	0.08	1.9	17	0.05
0.08	1.0	5.0	0.05	2.0	7.0	0.05	2.4	17	0.05
0.1	1.1	7.0	0.03	2.7	8.0	0.04	3.1	18	0.04

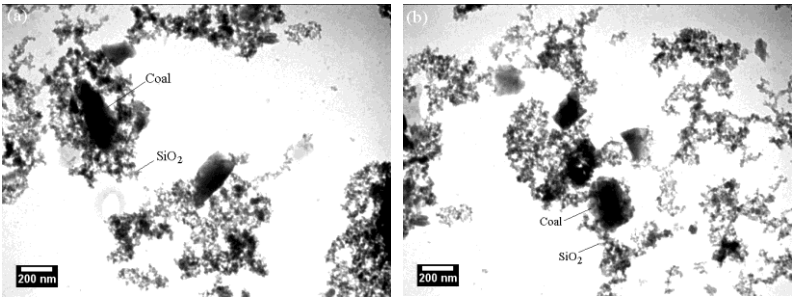


Рисунок. Коагуляционная структура, полученная в результате взаимодействии наночастиц аэросила с поверхностью частиц угля в водной среде.

ЛИТЕРАТУРА
1. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
2. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. 240 с.
3. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Часть 3. К.: Вища школа, 1977. 136 с.
4. П.А. Ребиндер. Избранные труды. Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. 371 с.
5. W. Ramsden. Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions. Proceedings of the Royal Society of London. 1903. V. 72. P. 156–164.
6. S.U. Pickering. Emulsions // Journal of the Chemical Society. 1907. V. 91. P. 2001–2021.
7. Y. Chevalier, M.A. Bolzinger. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2013. V. 439. P. 23– 34.
8. R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint. Emulsions stabilised solely by colloidal particles // Advances in Colloid and Interface Science. 2003. V. 100–102. P. 503–546.

Исследование вискозиметрических свойств водно-кислых растворов производных целлюлозы

А.Ф. Тымчук, О.В. Саламаха

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

Tymchuk@onu.edu.ua

Одной из многочисленных областей использования хитина и его производных является очистка воды и водоподготовка, где необходимо использовать стабильные во времени растворы флокулянтов, а эффективность их действия определяется, в том числе и гидродинамическими свойствами, немаловажную роль играют также структурные пара-

метры - молекулярная масса и степень деацетилирования. Наличие в составе хитозана аминогрупп приводит к существенному изменению его свойств по сравнению с хитином. Хитозан проявляет более высокую реакционную способность, обнаруживает свойства полиэлектролита, образует внутри- и межмолекулярные водородные связи.

В литературе недостаточно широко представлена корреляция между гидродинамическими свойствами производных целлюлозы (хитина и хитозана) и рядом других свойств, которые определяют области их использования: растворимостью в растворителях разной природы, реакционной способностью, биологической и поверхностной активностью [1-3]. Ряд авторов связывает свойства полимера с его конформационным состоянием в растворе: квазиглобулярная конформация макромолекулы хитозана, уплотненная водородными связями, конформация рыхлого клубка, спиральная конформация [4]. Очевидно, что существование каждой из предложенных моделей является следствием структурных изменений системы, которые определяются не только конкретными физико-химическими свойствами, но и способностью подобных систем к самоорганизации, результатом которой является изменение реологических свойств системы во времени.

Целью наших исследований явилось изучение структурных параметров хитина и его производного хитозана, а также вискозиметрических свойств их разбавленных водно-кислотных растворов в органических и неорганических кислотах с целью подбора наиболее подходящего растворителя, позволяющего получить системы с неизменными во времени характеристиками.

Использовали хитин и хитозан, полученные из ракообразных (HGD Tech Co. Ltd.). В качестве растворителей были опробованы органические и неорганические кислоты марки ХЧ: $C_6H_8O_7$; $C_2H_4O_2$; HCl; HNO_3; H_2SO_4. Для установления концентрационной зависимости вязкости растворов использовали серии водно-кислых растворов полимеров в интервале концентраций 0,01—1 г/дл. Перед измерениями исследуемый раствор выдерживали от 2 до 48 ч. Измерения проводили в интервале температур 291—308 К. Вязкость растворов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-4 с диаметром капилляра 0,63 мм.

Степень деацетилирования исследуемых образцов хитозана определяли методом Muzarelli [5]. В качестве опорной частоты была выбрана частота 2878 $см^{-1}$. В качестве второй частоты была выбрана частота, соответствующая деформационным колебаниям аминогруппы (амид I) 1655 $см^{-1}$. Спектры поглощения хитина и хитозана в ИК области записывали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum 100 в диапазоне частот 4000-400 $см^{-1}$. Образцы готовили методом прессования таблеток с KBr в соотношении 1:50.

Степень деацетилирования хитозана определяли также потенциометрическим титрованием. Титрование 0,4—0,8 % растворов хитозана осуществляли 0,5 М раствором NaOH. Степень деацетилирования хитозана, определенная двумя вышеуказанными методами, близка по значениям, в среднем составляет 80%

Молекулярную массу хитина и хитозана определяли вискозиметрическим методом и рассчитывали по уравнению Марка-Хаувинка. Константы уравнения брали из литературных данных.

В отличие от хитозана [3], хитин растворим в ограниченном количестве растворителей, растворяется при нагревании в концентрированных растворах некоторых солей, в смесях ДМФА с двуокисью азота. В исследуемых нами органических кислотах хитин не растворим. При растворении хитина в концентрированных кислотах происходит его постепенный гидролиз, в результате которого разрушается макромолекулярная цепь, образуется соль глюкозамина. В связи с этим возникают трудности в определении истинного значения молекулярной массы хитина. Из исследуемых кислот хитин растворяется в серной и азотной кислотах, причем деструкция полимерной цепи менее всего происходит в азотной кислоте. Наибольшая стабильность вискозиметрических свойств хитина наблюдается в растворах 6 М азотной кислоты, при растворении хитина в 12 М азотной кислоте происходит его постепенный гидролиз. Поэтому средневязкостную молекулярную массу хитина определяли в 6 М азотной кислоте, она составила 60000.

Способность хитозана лучше растворяться, по сравнению с хитином, позволяет использовать в качестве растворителей как неорганические, так и органические кислоты. Проведенные исследования по подбору наиболее подходящего растворителя показали, что растворы хитозана в соляной и лимонной кислоте менее стабильны, в азотной и серной кислоте происходит деструкция полимерной цепи. Наибольшая стабильность макромолекул хитозана наблюдалась в 0,3М уксусной кислоте, которая и была выбрана для дальнейших исследований. Вязкость растворов хитозана в уксусной кислоте существенно зависит от температуры и концентрации, при концентрации хитозана близкой к 1%, вязкость увеличивается. Появление аминогрупп в макромолекуле хитозана придает ему свойства полиэлектролита, одним из проявлений которого является эффект полиэлектролитного набухания. Этот эффект объясняется увеличением эффективного объема и асимметрии макромолекулы в результате отталкивания одноименных зарядов, которые возникают в результате протонирования аминогрупп. Для подавления эффекта полиэлектролитного набухания, измерение вязкости проводили в ацетатном буфере (0,3М CH_3COOH + 0,3М CH_3COONa), что приводит к снижению значений вязкости и дает прямолинейную зависимость относительной и приведенной вязкости от концентрации хитозана.

Поскольку для разбавленных растворов концентрационная зависимость числа вязкости является прямолинейной, характеристическую вязкость, которую использовали для нахождения молекулярной массы, получали графически. Молекулярная масса исследуемого хитозана составила 15000. Снижение молекулярной массы хитозана по сравнению с хитином подтверждает деструкцию цепи в процессе деацетилирования.

Изучение реологических свойств исследуемых систем в течение длительного промежутка времени (2-168 ч) в выбранных растворителях показало, что система хитин-кислота не пригодна для дальнейших исследований, поскольку длительный гидролиз приводит к существенному изменению структурных параметров хитина. В системах хитозан-кислота происходит незначительное уменьшение вязкости растворов во времени, однако это не объясняется деструкцией полимерной цепи хитозана в выбранной кислой среде, т.е. его структурные параметры сохраняются. Это подтверждают измерения поверхностного натяжения растворов хитозана в уксусной кислоте во времени. Значения поверхностного натяжения растворов остаются неизменно равными 50 мН/м. В условиях длительного влияния кислой среды происходит разрушение водородных связей, которые определяют жесткость макромолекул, ее потеря и последующий переход конформации спираль – клубок. Для описания взаимодействия макромолекул хитозана с растворителем и оценки формы макромолекулы определяли $K^{/}$ по уравнению Хаггинса . Константа Хаггинса для исследуемых систем составляет 0,5, а это, согласно литературным данным, говорит в пользу конформации рыхлого клубка.

Таким образом, стабильные водно-кислые растворы можно получить только для систем хитозан – органическая кислота, использование концентрированных неорганических кислот в случае хитина, приводит к деструкции полимерной цепи. Наиболее устойчивой во времени является система хитозан - уксусная кислота. Основной вклад в нарушение стабильности водно-кислых растворов хитозана вносит изменение конформации макромолекул.

1. R.A.A. Muzzarelli, M.G. Peter. Chitin Handbook. Europeam Chitin Siciety, Italy: Alda Tecnografica Grottanimare. 1997. 528 p.
2. Скрябин К. Г., Вихорева Г. А., Варламов В. П. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. М.: Наука. 2002. 361 с.
3. Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46, № 8. С. 1470–1487.
4. Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Федосеев В.Б. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2008. № 4. С. 59-64.
5. Muzzrarelli R.A.A., Tanfani F., Scarpini G. // J Appl. Biochem., 1980. V. 2. № 1. P. 54-59.

Получение и свойства геля карбоната кальция в присутствии оксиэтилидендифосфоновой кислоты

Я. И. Симонов, С. А. Соколов, М.В. Потешнова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, Россия

yarsimonoff@mail.ru

Введение. Получение дисперсных материалов с заданными свойствами является неотъемлемой частью современной науки и промышленности. Для этого необходимо детально разобраться в процессах образования отдельных частиц, а также в факторах, влияющих на их размеры и морфологию. Перспективным материалом является нанодисперсный карбонат кальция, привлекающий интерес в первую очередь биосовместимостью, простотой получения и разнообразием кристаллических форм. Одним из основных способов управления свойствами дисперсий карбоната кальция при его синтезе является введение в реакционную смесь адсорбционно-активных веществ [1], в первую очередь фосфоновых кислот [2,3]. Целью данной работы было изучение свойств геля, образующегося из высокодисперсных золей карбоната кальция, синтезированного в присутствии оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

Методики получения и исследования.

1. Получение геля карбоната кальция. Синтез карбоната кальция проводили по реакции: $Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaNO_3$. Условия эксперимента обеспечивали получение чистого кальцита без примесей других кристаллических модификаций: концентрация исходных растворов составляла 0,1 М, температура 43°С, скорость смешения 1 мл/мин. Использовались реагенты марки ЧДА. ОЭДФ вводили вместе с раствором Na_2CO_3 (во избежание образования хелатных комплексов с кальцием) в количествах, соответствующих концентрации в конечном объеме. Было обнаружено, что в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 10^{-2} М ОЭДФ образуется не оседающий золь карбоната кальция, который по прошествии 5-6 часов уплотняется и образует гелевую структуру, обладающую ярко выраженной склонностью к синерезису.

2. Исследование свойств геля карбоната кальция. Дисперсная система, полученная в присутствии 10^{-2} М ОЭДФ исследовалась сразу после осаждения (Образец №1), а также через сутки (Образец №2), две недели (Образец №3), два месяца (Образец №4).

Сканирующая электронная микроскопия образцов выполнялась на приборе Nova NanoSEM 230 FEI с автоэмиссионным источником и регулировкой ускоряющего напряжения до 30 кВ. Проводили детектирование вторичных электронов. Предварительно на образцы напылили слой вольфрама толщиной 5 нм на установке Cressington 208HR (магнетронное напыление).

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Дрон-3М с излучением Co-K*a*. Для обсчета рентгенограмм использовалась программа STOE WimXPOW с подключенной базой данных pdf2.

Определение предела текучести, вязкости, модулей накопления и потерь гелевых структур выполняли на вискозиметре Thermo Scientific HAAKE RheoStress 6000.

Результаты и их обсуждение.

Морфология частиц геля. Адсорбция ОЭДФ на образующемся карбонате кальция вызывает уменьшение размеров частиц и изменение их морфологии. В работе [4] было установлено, что данный эффект объясняется блокированием активных центров частиц молекулами хелатанта на ранних стадиях роста. Более того, меняется кристаллическая структура образца — в отсутствие добавок в тех же условиях образуется чистый кальцит [4], в то время как в наших экспериментах рентгенограммы показывают присутствие ватерита с незначительной примесью арагонита

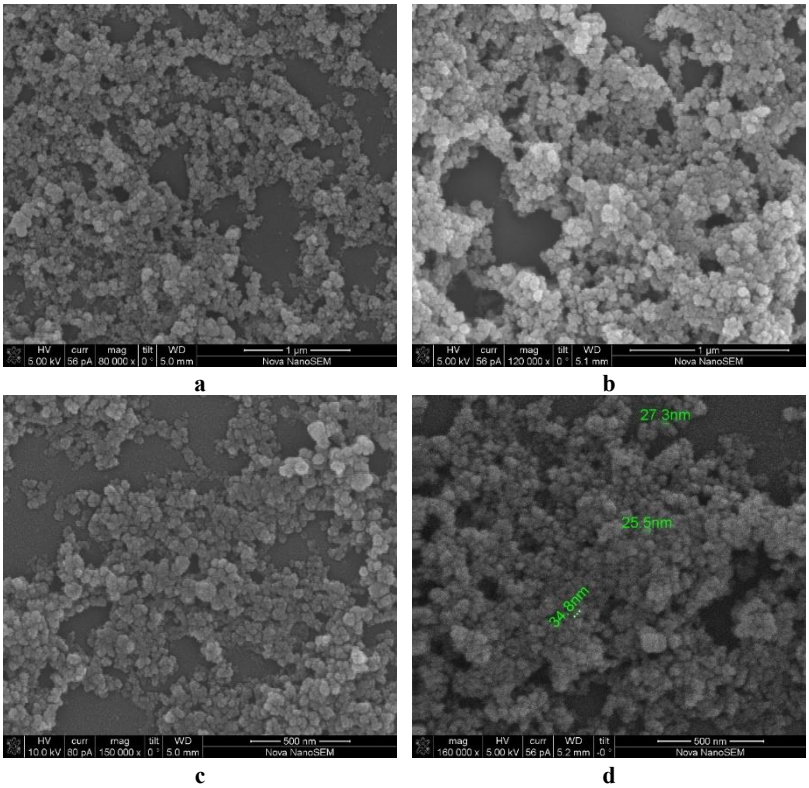


Рисунок 1. СЭМ-изображения образцов №1 (a), №2 (b), №3 (c) и №4 (d).

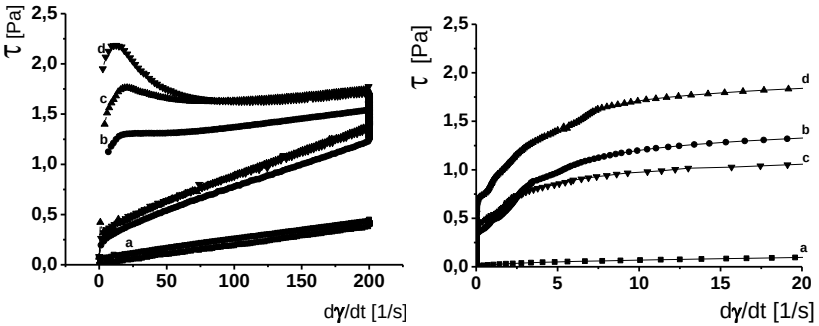


Рисунок 2. Кривые течения (график 1, слева) и тиксотропные кривые (график 2, справа) Образцов №1 (a), №2 (b), №3 (c) и №4 (d).

Таблица 1. Предел текучести и площадь под графиком тиксотропного поведения исследуемых образцов.

	Обр. №1	Обр. №2	Обр. №3	Обр. №4
Предел текучести (Па)	0	0,37	0,42	0,71
Тикостропия (Па/с)	13,3	114,9	147,2	167

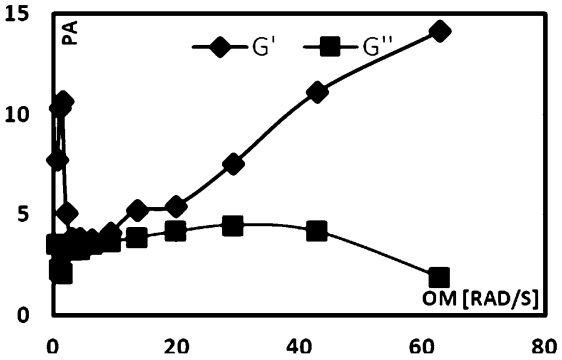


Рис. 3. Компоненты комплексного модуля системы карбонат кальция — ОЭДФ. G″ — истинная компонента, G″ — мнимая компонента.

Все образцы, независимо от времени выдержки, состоят из сферических частиц практически одинакового размера. Рентгенофазовый анализ показывает постепенный рост доли кальцита в образовавшейся твердой фазе.

Реологические испытания. Золь карбоната кальция сразу после приготовления ведет себя как ньютоновская жидкость с вязкостью 1,9 Па с (Рис. 2 (1), кривая a). В течение суток золь формирует студенистую структуру с образованием четкой границы с маточным раствором. Такой гель обнаруживает аномалию вязкости и предел текучести, равный 0,37 Па (Рис. 2 (1), кривая b). При напряжении, меньшем предела текучести

(0,2 Па), преобладает действительная компонента комплексного модуля, отражающая упругое поведение (Рис. 3).

С увеличением времени выдержки геля предел текучести (Рис. 2 (1), кривые c и d) и тиксотропные свойства возрастают (Рис. 2 (2), кривые b, c и d). Увеличение площади под кривыми тиксотропного поведения свидетельствует о возрастании доли разрушенных контактов в системе (Табл. 1).

Выводы. Разработан простой и удобный способ получения устойчивого геля, состоящего из наночастиц ватерита, исследована его устойчивость и реологические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fattah H. A., Parakhonskiy B.V., Svenskaya Yu., et al.** Size controlled hydroxyapatite and calcium carbonate particles: Synthesis and their application as templates for SERS platform. *J Colloids Surfaces B: Biointerfaces*. 2014. Vol. 118. P. 243-248. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2014.03.053.
2. **Xyla A., Giannimaras E.K., Koutsoukos P.G.** The precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces*. 1991. Vol.53. P. 241-255. DOI: 10.1016/0166-6622(91)80140-J.
3. **Spanos N., Kanellopoulou D. G., Koutsoukos P. G.** The Calcitic Marble/Water Interface: Kinetics of Dissolution and Inhibition with Potential Implications in Stone Conservation. *Langmuir*. 2006. Vol. 22. P. 2074-2081. DOI: 10.1021/la034015x.
4. **Я. И. Симонов, С. А. Соколов и др.** Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2017. В печати.
5. **Wray J. L., F. Daniels F.** Precipitation of Calcite and Aragonite // Journal of the American Chemical Society. 1957. V. 79. № 9. P. 2031-2033.

Одностадийный метод получения алюмосиликатных нанокомпозитов на основе полиолефинов

С.О. Слоболинский[1,2], Д.И. Менделеев[1], М.А. Гусева[1], М.Е. Миняев[1], Герасин В.А.[1,2]

[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
[2] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

gribnik1512@yandex.ru

Целью данной работы является получение полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена одностадийным методом с использованием низкомолекулярных и олигомерных модификаторов.

Активно исследуемый в качестве нанонаполнителя для полимеров слоистый силикат монтморилонит хорошо диспергируется только в по-

лярных полимерах [1]. Поэтому для получения нанокомпозитов на основе слабополярных или неполярных полимеров необходима многостадийная подготовка выделяемого из природного сырья монтмориллонита, включающая в себя замену межслоевых катионов на катионы натрия, получение водной суспензии глины, адсорбцию поверхностно-активных веществ, сушку, измельчение и классификацию глины. Такой метод модификации имеет существенные недостатки: во-первых, экономические затраты, во-вторых, поверхностно активные вещества должны быть растворимыми в воде. Последние обстоятельства ограничивает количество возможно используемых модификаторов.

Менее распространенным является одностадийный (one-pot) метод модификации глины, при котором она происходит в процессе смешения с полимером, при этом все компоненты в смеситель добавляют одновременно [2]. Это позволяет решить проблемы, присущие растворным методам и ускорить технологический процесс. Он обычно используется для полярных полимеров.

В данной работе аммониевая соль используется в одностадийном методе как для модификации поверхности монтмориллонита (ММТ), так и для раздвижения алюмосиликатных слоев. В процессе плавления молекулы ПАВ покрывают силикатные пластины, затем благодаря химической сорбции проникают внутрь силикатных слоев и раздвигают их. В этом процессе аммониевая соль способствует «втягиванию» полимерных цепей в межплоскостные пространства глины за счет Ван Дер Ваальсовых взаимодействий.

Таблица 1. Модификаторы монтмориллонита

Название	Химическая формула	*n*, атомов углерода в цепи	Молекулярная масса, а.е.м.
Цетилтриметиламмонийбромид (**ЦТАБ**)	$[CH_3–(CH_2)_{15}N^+Me_3]Br^–$	1*16	364
Диоктадецилдиметил-аммонийбромид (**ДОДАБ**)	$[(CH_3–(CH_2)_{17})_2N^+Me_2]Br^–$	2*18	630
Триэтил(н-алкил)-аммониййодид (**C80**)	$[CH_3–(CH_2)_nNEt_3]^+I^–$	1*80–90	≈1400
Триэтил(н-алкил)-аммониййодид (**C30**)	$[CH_3–(CH_2)_nNEt_3]^+I^–$	1*28–32	≈650

В работе в качестве матрицы использован полиэтилен средней плотности (ρ = 0,94 г/мл) ПЭ Р«А» производства ОАО «Казаньоргсинтез»; наполнитель — глинистый минерал монтмориллонит в Na-форме

(Cloisite® Na^+), с емкостью катионного обмена 95 мэкв/100 г глины производства фирмы Southern Clay Products (США), размером 10 μм. Модификаторами глины являлись алкиламмониевые основания, содержащие алифатические цепи различной длины n (табл.1).

Приготовление композиционных материалов проводили методом одностадийного смешения в расплаве. В лабораторный двухшнековый микроэкструдер HAAKE MiniLab Rheomex CTW5 засыпали полимер, глину и модификатор, согласно заданным массовым долям. Смешение проводили при температуре 150 °С и постоянной скорости вращения шнеков 100 об/мин. Образцы сравнения получали стандартным двухстадийным методом.

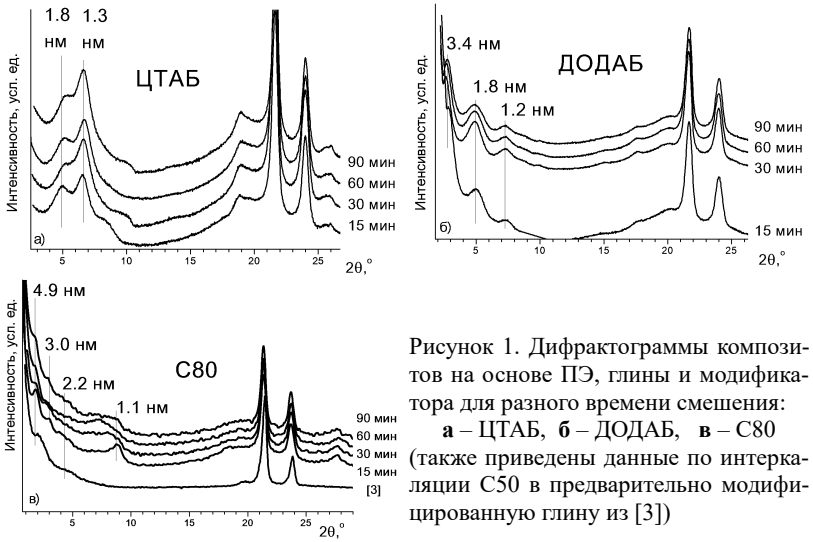


Рисунок 1. Дифрактограммы композитов на основе ПЭ, глины и модификатора для разного времени смешения:
а – ЦТАБ, **б** – ДОДАБ, **в** – С80 (также приведены данные по интеркаляции С50 в предварительно модифицированную глину из [3])

Из приведенных дифрактограмм видно (Рис.1), что композиты на основе модификаторов ЦТАБ и ДОДАБ имеют интеркалированную структуру, образующуюся уже в течение первых 15 минут смешения и не изменяющуюся при больших временах смешения. Таким образом, предложенный метод можно использовать для прямой модификации и получать нанокомпозиты в одну стадию.

Композиты с модификатором С80 имеют неоднородную структуру, наблюдается широкое распределение пиков, при этом сохраняется пик, соответствующий немодифицированной глине. Характер базальных рефлексов позволяет утверждать о частичной эксфолиации глины, при

этом образуется устойчивая смешаннослойная структура с межплоскостными расстояниями до 4.9 нм, схожая с наблюдавшейся ранее при интеркаляции олигомерного ПЭ С50 в заранее модифицированную ДОДАБ глину ([3] — 4.1—4.7 нм).

Для ЦТАБ (Рис. 2а) наблюдается слабо упорядоченная, сильно эксфолиированная структура с рефлексами, соответствующими как плоским монослоям (1.3 нм), так и бислоям (1.7 нм) модификатора, сильно отличная от псевдотройных монослоев при классической модификации (2.1 нм, [3]). Структура ДОДАБ при смешении в две стадии принципиально не отличается, за исключением параметров парафинового бислоя. Эти отличия возможно указывают на больший свободный объём в слое модификатора по сравнению с двухстадийной модификацией.

При сравнении композитов с разными модификаторами видно (Рис. 3), что даже при наполнении 10% для длинноцепных модификаторов при одностадийном смешении достигается успешная эксфолиация наполнителя.

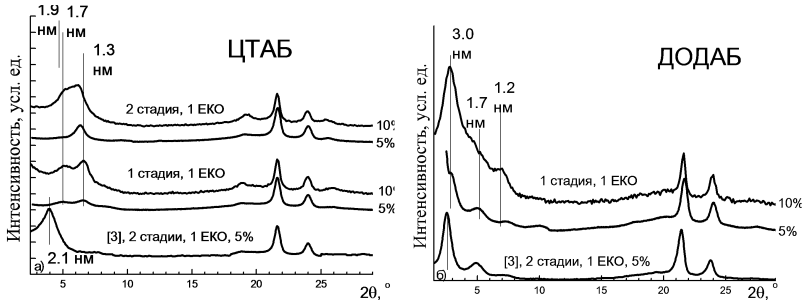


Рисунок 2. Рентгенограммы композитов различного наполнения, полученных в расплаве различными методами: **а** – ЦТАБ, **б** – ДОДАБ.

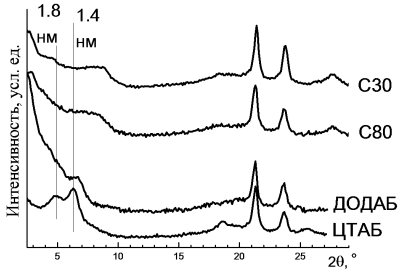


Рисунок 3. Рентгенограммы композитов с содержанием глины 10%, полученных с помощью модификаторов различного типа и длины цепи: 1– ЦТАБ , 2 – ДОДАБ, 3 – С80, 4 – С30.

Таблица 2. Физико-механические свойства нанокомпозитов (1 ЕКО)

	Модуль упругости	Прочность	Деформация
Ненаполненный ПЭ	360 ± 20	24.8 ± 1.5	880 ± 30
Одностадийный метод			
+ 5% ЦТАБ-ММТ	520 ± 40	24.5 ± 1.6	870 ± 50
+ 5% ДОДАБ-ММТ	630 ± 40	22.5 ± 1.7	825 ± 45
+ 5% С80-ММТ	600 ± 35	22.8 ± 1.7	815 ± 50
+ 10% ЦТАБ-ММТ	600 ± 40	22.6 ± 1.3	785 ± 30
+ 10% ДОДАБ-ММТ	790 ± 65	22.6 ± 0.9	750 ± 40
+ 10% С80-ММТ	1060 ± 50	22.8 ± 1.6	745 ± 35
+ 10% С30-ММТ	720 ± 40	25.3 ± 1.0	725 ± 20
Стандартный двухстадийный метод			
+ 5% ЦТАБ-ММТ	600 ± 40	22.8 ± 1.6	805 ± 65
+ 10% ЦТАБ-ММТ	680 ± 40	23.7 ± 0.6	775 ± 20
+ 5% ЦТАБ-ММТ [3]	500 ± 20	23.1 ± 2.1	900 ± 80
+ 5% ДОДАБ-ММТ [3]	520 ± 10	24.2 ± 1.7	920 ± 70

Физико-механические свойства полученных нанокомпозитов представлены в таблице 2 в сравнении с композитами стандартного двухстадийного смешения, а также с ранее полученными в лаборатории результатами.

Таким образом, метод одностадийного смешения в расплаве позволяет успешно получать композиты полиэтилена с ММТ и различными модификаторами. Установлено, что интеркаляция цепей модификатора в межслоевое пространство ММТ происходит за короткий период времени (15 мин). Полученные одностадийным способом композиты не уступают по механическим свойствам системам, приготовленным традиционным способом. Предлагаемый метод может быть использован для слабополярных, не растворимых в воде модификаторов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, P. Dubois. “One-pot” preparation of polymer/clay nanocomposites starting from Na+ montmorillonite. 1. Melt intercalation of etnylene-vinyl acetate copolymer // Chem. Mater. 2001, T. 13, C. 1380–1382.

2. D.D.J. Rousseaux, M. Sclavons, P. Godard, J. Marchand-Brynaert. Polypropylene/Clay Nanocomposites: An Innovative One-Pot Process // Polymer Composites. 2015, T.36, C. 644–650.

3. Бахов Ф.Н. Формирование органофильных слоев на Na+-монтмориллоните и влияние их структуры на совместимость полиолефинов с наполнителем в нанокомпозитах. Дис. ... канд. хим. наук, 2007.

Реология полимерных систем на основе смесей альгинат натрия — желатина

Нина Ивановна Соколан, Николай Георгиевич Воронько,
Юлия Анатольевна Кучина, Светлана Ростиславовна Деркач,
Людмила Казимировна Куранова

Мурманский государственный технический университет,
Мурманск, Россия

super_sheldon@mail.ru

В настоящее время в пищевой промышленности, биотехнологии, медицине и фармацевтике наблюдается тенденция к увеличению спроса на новые материалы на основе полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Такие комплексы могут образовываться из противоположно заряженных биополимеров — белков, полисахаридов и нуклеиновых кислот [1]. В качестве таких биополимеров могут быть использованы полисахариды морских бурых водорослей, в частности фукусовых. Из фукусовых в Баренцевом и Белом морях встречаются Ascophyllum nodosum и F. Vesiculosus, которые являются ценным сырьём, содержат большое количество полисахаридов (альгинатов, фукоиданов).Бурые водоросли используются в качестве источника альгинатов с целью получения из них неочищенных биогелей, что позволяет решать многие проблемы связанные с комплексным использованием сырья и обеспечением населения альгинат содержащими продуктами [2, 3].

Изучение вопросов формирования ПЭК ионных полисахаридов с полиамфолитами представляет большой научный интерес. Типичным полиамфолитом является желатина – продукт деструкции белка коллагена. В тканях хордовых коллаген несёт структурирующие функции. Коллаген имеет практически неисчерпаемый природный источник [4].

Макрореологические свойства структурированных систем на основе ПЭК «альгинат-натрия-желатина» во многом определяются характером межмолекулярных взаимодействий биополимеров при формировании комплексов.

Целью настоящей работы является исследование реологических свойств гидрогелей на основе ПЭК «альгинат натрия-желатина» в области формирования стехиометричных комплексов в водной фазе, pH которой выше изоэлектрической точки желатины.

Исследования являются продолжением серии работ [5–10].

В работе использовали щелочную желатину типа B из бычьей кожи с твёрдостью по Блуму 225 производства *Sigma-Aldrich* (США). В образце желатины изоэлектрическая точка pI 4,7;средневязкостная

масса $\overline{M}_{\eta}$ = 96 kDa. Образец характеризуется достаточно узким молекулярномассовым распределением, $\overline{M}_{w}$ = 110 kDa.

Использовали следующие образцы альгината натрия: образец из бурых морских водорослей производства *Sigma-Aldrich*(США) и экстракт, содержащий альгинат натрия и полученный из фукуса пузырчатого (F.vesiculosus) и фукуса узловатого (Ascophyllumnodosum), которые были собраны и высушены в естественных условии в августе-сентябре 2013—2014 гг. в губе Дальнезеленецкая Баренцева моря. Методика получения альгината натрия из бурых водорослей была подробно описана в [11].

Водные смеси полисахарида и желатины имели pH несколько выше $pI_{жел}$ (5,2—5,9).

Турбидиметрические измерения гидрогелей проводили при температуре 23 ºС на спектрометре T70 UV/visible (*PG Instruments*, Великобритания).

Реологические характеристики гидрогелей измеряли при температуре 24ºС в режиме сдвиговых деформаций на модульном компактном реометре PhysicaMCR302 (*Anton Paar*, Австрия) с использованием измерительной ячейки «конус–плоскость» (диаметр ячейки 50 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 1º).

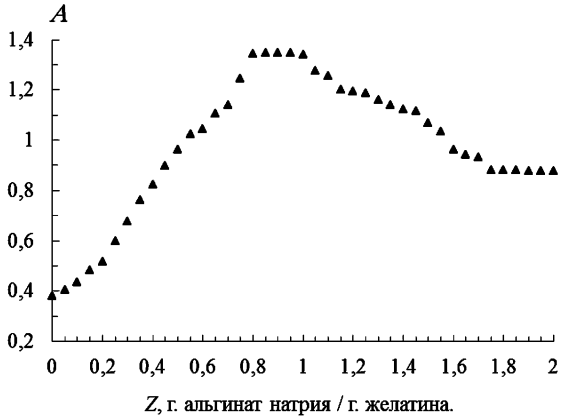


Рис. 1. Зависимость оптической плотности *A* смесей желатины с альгинатом натрия от массового соотношения биополимеров *Z* при титровании раствора желатины (0.5 %) раствором альгината натрия (0.5%); λ = 400 нм; *t* = 23 ºС

На рис. 1 представлена кривая турбидиметрического титрования раствора желатины (0.5 %) раствором альгината натрия (0.5 %). Видно, что при увеличении массового соотношения биополимеров *Z* в системе, оптическая плотность *A* растёт, достигая максимального значения 1.38 при *Z*≈ 0.90 г а.нат./г жел. До этого массового соотношения биополимеров при низком содержании альгината натрия и избытке желатины формируются стехиометричные ПЭК «альгинат натрия-желатина» постоянного состава. Увеличение оптической плотности связано с увеличением

концентрации комплексов в смеси. Дальнейшее увеличение Z (увеличение содержания полисахарида) приводит к уменьшению оптической плотности смесей. При этом формируются нестехиометричные комплексы желатины с альгинатом натрия переменного состава.

Были исследованы реологические характеристики фукусовых экстрактов (растворов), полученных после варки фукуса. Проведены исследования по влиянию введения желатины на реологические свойства фукусовых экстрактов.

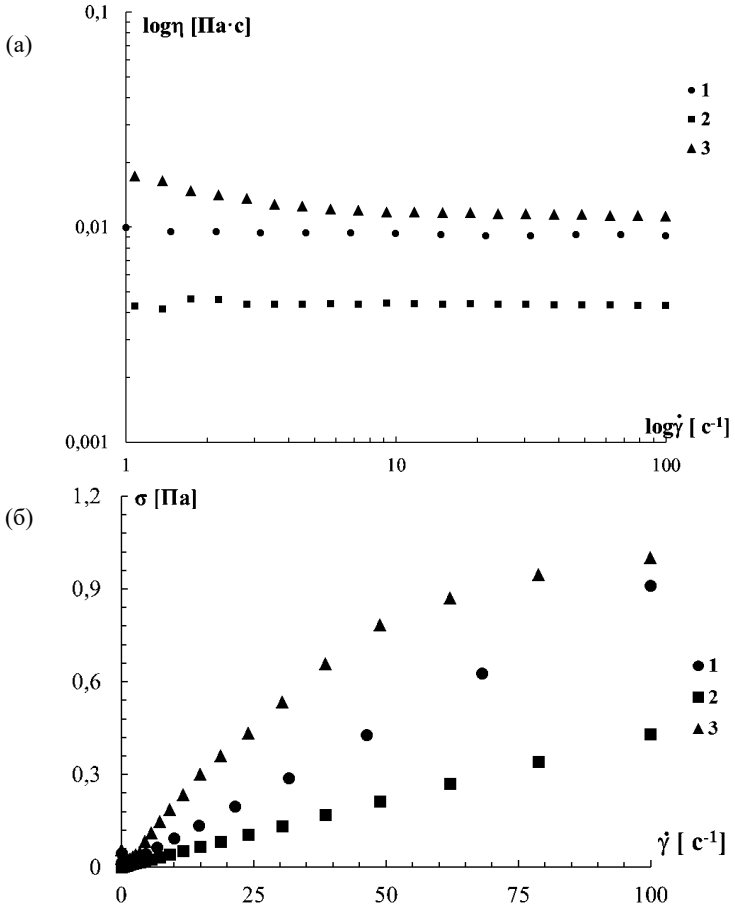


Рис.2. Кривые течения3%-го раствора желатины (1), экстракта после варки фукуса (2) и 3%-го раствора желатины, приготовленного на экстракте (3); $t = 24°C$.

На рис.2(а) видно, что в диапазоне скорости сдвига от 1 до 100 $с^{-1}$раствор желатины и экстракт фукуса проявляют ньютоновский характер. В то же время наблюдается неаддитивное увеличение вязкости фукусового экстракта после введения желатины (рис.2(б)). Кривая течения смеси принимает неньютоновский характер.

В области массовых соотношений биополимеров $Z \leq 0.90$ г а.нат./г жел. в водной фазе при pH 5.2 – 5.5 (> pI желатины) формируются стехиометричные полиэлектролитные комплексы «альгинат натрия-желатина». Введение желатины в фукусовый экстракт, содержащий альгинат натрия, приводит к неньютоновскому поведению системы.

Работа была выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-16-00076).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов, В. А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 5–23.
2. Goudoulas T. B., Germann N. Phase transition kinetics and rheology of gelatin-alginate mixtures // Food Hydrocolloids. 2017. V. 66 P. 49–60.
Sarika P.R. Polyelectrolyte complex nanoparticles from cationised gelatin andsodium alginate for curcumin delivery/ Sarika P.R., Nirmala Rachel James // Carbohydrate Polymers. 2016. V. 148 P. 354–361.
3. I.J. Haug, K. I. Draget. Gelatin // Handbook of hydrocolloids / G. O. Phillips, P. A. Williams (Edition). 2nd ed. Boca Raton, Boston, New York, Washington DC: CRC Press, 2009. P. 142–163.
4. S.R. Derkach, N.G. Voron'ko, A.A. Maklakova, and Yu.V. Kondratyuk. The rheological properties of gelatin gels Containing κ-carrageenan // Colloid Journal. 2014. V. 76, № 2. P. 146–152.
5. S. Derkach, I. Zhabyko, N. Voron'ko, A. Maklakova, T. Dyakina. Stability and the rheological properties of concentrated emulsions containing gelatin–κ-carrageenan polyelectrolyte complexes // Colloid and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. V. 483. P. 216–223.
6. S. R. Derkach, S. O. Ilyin, A. A. Maklakova, V. G. Kulichikhin, A. Ya. Malkin The rheology of gelatin hydrogels modified by κ-carrageenan // LWT – Food Science and Technology. 2015. V. 63. P. 612–619.
7. N. G. Voron'ko, S. R. Derkach, and V. N. Izmailova Rheological properties of Gels of Gelatin with Sodium Alginate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. V. 75, № 2. P. 790–794.
8. N.G. Voron'ko, S.R. Derkach, Y. A. Kuchina, N. I. Sokolan The chitosan–gelatin (bio)polyelectrolyte complexes formation in an acidic medium // Carbohydrate Polymers. 2016. V. 138. P. 265 – 272.
9. S.R. Derkach, N. G. Voron'ko, N.I. Sokolan. The rheology of hydrogels based on chitosan–gelatin (bio)polyelectrolyte complexes // Journal of Dispersion Science and Technology. 2017 V. 38. P. 1427–1434.
10. Облучинская, Е. Д. Технология лекарственных и лечебно-профилактических средств из бурых водорослей. Апатиты: Изд-во Кол. науч. центра РАН, 2005. 164 с.

Влияние температуры на морфологию и реологические свойства эмульсий в системе декан/полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир/вода.

М. Тао, Н.М. Задымова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, (химический факультет), Москва, Россия

zadymova@colloid.chem.msu.ru

Наноэмульсии – специфический тип дисперсий жидкость/жидкость, для которых средний радиус частиц ($r_{ср}$) находится в диапазоне 10–100 нм и которые характеризуются узким распределением капель по размерам. Наноэмульсии (НЭ) не являются термодинамически устойчивыми системами, однако при определенных условиях могут сохранять неизменными свои свойства в течение длительного времени. Уникальные свойства НЭ (низкая вязкость, высокая солюбилизационная емкость, способность проникать через органы и ткани человеческого организма и служить переносчиками лекарственных веществ различной природы) предопределяют все возрастающий интерес исследователей во всем мире и перспективность их применения в фармакологии, косметологии, медицине, пищевой индустрии и т.д.

Метод температурной инверсии фаз (ТИФ), предложенный в работах К. Шиноды [1, 2], считается наиболее перспективным для получения НЭ. Он пригоден при использовании в качестве стабилизаторов неионогенных ПАВ (НПАВ), растворимость которых в воде заметно уменьшается при увеличении температуры (Т) из-за дегидратации полиоксиэтилированных цепей. При этом ключевым параметром является температура инверсии фаз ($T_{ИФ}$), которая соответствует одинаковой растворимости стабилизирующего НПАВ в воде и в масле, следствием чего является нулевая кривизна межфазного слоя, ультранизкие значения межфазного натяжения и формирование биконтинуальных структур. При $T < T_{ИФ}$, когда полиоксиэтилированные цепи гидратированы, НПАВ лучше растворяется в воде и стабилизирует эмульсии масло/вода (М/В). Если $T > T_{ИФ}$, то дегидратированное НПАВ более растворимо в неполярной фазе и стабилизирует эмульсии вода/масло (В/М). Метод ТИФ, являющийся низкоэнергетическим, заключается в осторожном диспергировании эмульсионной композиции при $T_{ИФ}$ с последующим быстрым охлаждением для получения прямых НЭ или же быстрым нагреванием для формирования обратных НЭ. Однако такой способ не всегда гарантирует получения стабильных наноэмульсий [3]. Причины этого, как и механизмы формирования НЭ при инверсии фаз под действием температуры, до настоящего времени во многом остаются гипотетическими и

дискуссионными. При этом влияние изменения реологических свойств эмульсионных систем в результате морфологических изменений при изменении температуры практически не исследовано, хотя эти свойства могут во многом определять эффективность процесса получения наноэмульсий.

В данной работе для композиций декан/НПАВ/вода проведено исследование влияния температуры на тип эмульсий и их реологические свойства, а также оценена перспективность метода ТИФ при получении прямой наноэмульсии.

В качестве НПАВ был выбран полиоксиэтилен (4) лауриловый эфир (Brij® 30), который плохо растворим в водной среде и не обладает способностью к самоорганизации в мицеллы. По данным производителя (Sigma-Aldrich, США) гидрофильно-липофильный баланс данного НПАВ равен 9,7, а молекулярная масса $M_w \approx 362$ Да. Вода содержала 0,01 М NaCl.

Эмульсионные композиции, обозначаемые далее как К1, К2 и К3, готовили весовым методом, они содержали 4 % масс. НПАВ и соответственно 20, 30 и 40 % масс. декана.

Экспериментальные методы:

Электропроводность эмульсий при различных температурах (10 – 95°С) исследовалась с помощью установки, состоящей из универсального шейкера LC 120 (ЛАБ-ПУ-02, Россия), термостатируемой герметичной стеклянной ячейки с отверстием для щупа термоконтроллера, кондуктометра марки «FiveGo™ FG3» (от «Mettler-Toledo», Швейцария) и водяного циркуляционного термостата. Частота колебаний при возвратно-поступательном движении платформы шейкера составляла 250 мин$^{-1}$ при амплитуде перемещения платформы 10 мм. Удельную электропроводность (к) измеряли через каждые 0,1° с точностью ±0,5 %. Температуру повышали со скоростью 2°С/мин.

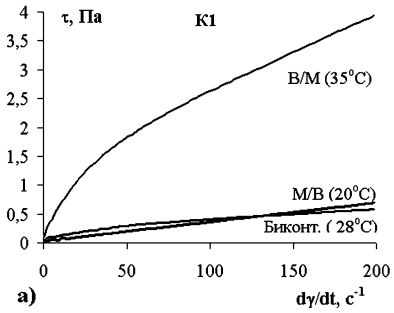
По кривым удельной электропроводности от температуры к(Т) определяли температуру инверсии фаз для различных эмульсионных композиций. Значения $T_{ИФ}$ оценивали как среднее значение температур, соответствующих максимальной и минимальной (т.е. равной 0) удельной электропроводности эмульсий. Кроме того, $T_{ИФ}$ определяли как температуру, соответствующую минимальному значению на зависимости производной $d\kappa/dT$ от T.

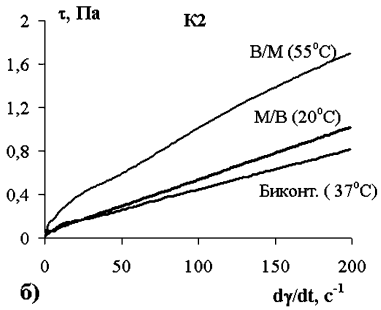
Для эмульсионных композиций К1, К2 и К3 значения $T_{ИФ}$ соответственно составили 28, 37 и 46,5°С. При температурах ниже $T_{ИФ}$ возникают М/В эмульсии, при $T_{ИФ}$ – эмульсии биконтинуальной структуры, а при $T > T_{ИФ}$ — обратные (В/М) эмульсии.

2. Реологические свойства эмульсий изучали с помощью реометра RheoStress1 (ThermoHaake, Германия) с термостатируемой измерительной ячейкой конус–плоскость (диаметр основания конуса — 60 мм, угол между направляющей конуса и плоскостью — 2°, зазор между вершиной конуса и плоскостью — 0,104 мм). Испытания проводили в стационарном режиме при контролируемом увеличении скорости деформации ($d\gamma/dt$) и получали кривые течения ($\tau = f(d\gamma/dt)$, где τ – напряжение сдвига) и кривые вязкости ($\eta = f(d\gamma/dt)$). В ряде случаев исследовали также обратную ветвь кривых течения (при уменьшении скорости деформации). Под термином деформация (γ) подразумевается относительная деформация.

3. Распределение частиц по размерам в М/В эмульсиях исследовали с помощью динамического рассеяния света на высокоскоростном анализаторе Zetatrac™ (модель NPA152 фирмы Microtrac INC, Nikkiso), работающем по принципу лазерной дифракции. Лазерный диод служил источником излучения с длиной волны 730 нм. В большинстве случаев предварительного разбавления образцов не требовалось. В качестве среды сравнения использовали 0,01 М водный раствор NaCl.

Результаты. Кривые течения эмульсий различной морфологии, полученных при различных температурах, приведены на рис. 1 (а, б, с), во всех случаях они имеют неньютоновский характер.





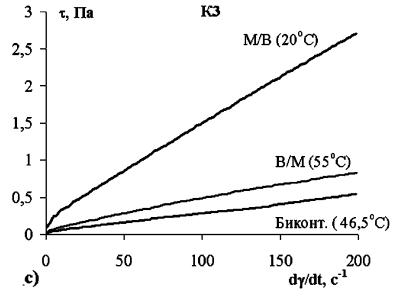


Рис. 1 (а, б, с). Кривые течения для эмульсий М/В, биконтинуальных и В/М, полученных на основе эмульсионных композиций К1 (а), К2 (б) и К3 (с) при различных температурах.

На основе анализа кривых течения и вязкости выявлены следующие закономерности:

— Для прямых эмульсий значения эффективной вязкости и ее аномалия возрастают с увеличением концентрации дисперсной фазы, то есть с ростом концентрации декана в эмульсионной композиции: К1 < К2 < К3;

—Для М/В эмульсий наблюдаются тиксотропные свойства, по-видимому, свидетельствующие о формировании структур с коагуляционными контактами между частицами дисперсной фазы;

— Аномалия вязкости для обратных эмульсий также увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы (воды), то есть возрастает в следующем порядке для исследуемых композиций: К3 < К2 < К1;

— Композиционный состав незначительно влияет на кривые вязкости эмульсий биконтинуальной структуры, однако наблюдается тенденция уменьшения значений эффективной вязкости при сближении количеств полярной и неполярной фаз в составе эмульсии, при этом наименьшие значения η наблюдаются для композиции К3, содержащей примерно равные объемы декана и воды (рис. 2).

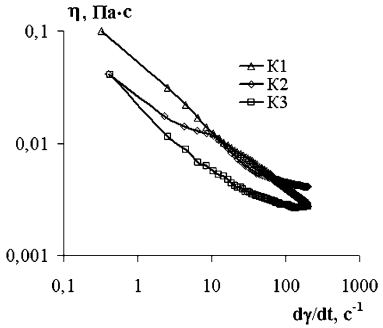


Рис. 2. Кривые вязкости для эмульсий биконтинуальной структуры, полученных при $T_{ИФ}$ для составов К1, К2 и К3.

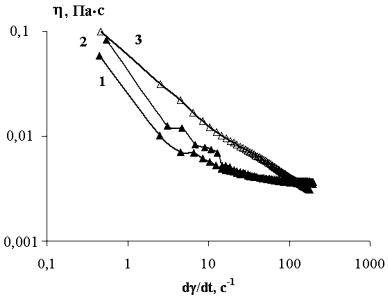


Рис. 3. Кривые вязкости для наноэмульсии (1), а также прямой (2) и биконтинуальной (3) эмульсий на основе композиции К1.

На основе композиции К1 методом температурной инверсии фаз получена стабильная М/В наноэмульсия (со средним диаметром частиц $d_{ср}$ = 90 нм), что подтверждают данные дисперсионного анализа. При этом традиционное диспергирование при комнатной температуре и при том же композиционном составе К1 приводит к формированию прямой эмульсии с субмикронными размерами частиц и их бимодальным распределением ($d_{ср1}$ = 461 нм (82,8 % об.) и $d_{ср2}$ = 91 нм (17,2 % об.)).

Проанализировано изменение эффективной вязкости при получении М/В наноэмульсии методом ТИФ (рис. 3):

— Нагревание до $T_{ИФ}$ приводит к инверсии обычной прямой эмульсии в биконтинуальную, что сопровождается некоторым увеличением значений η и аномалии вязкости (кривые 2 и 3);

— Резкое охлаждение биконтинуальной эмульсии до 20°С приводит к ее трансформации в М/В наноэмульсию с наименьшими значениями эффективной вязкости (кривая 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № *15-08-04546а*).

ЛИТЕРАТУРА
1. Shinoda K., Saito H.J., *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, V. 26, p. 70
2. Shinoda K., Saito H.J., *J. Colloid Interface Sci.*, 1969, V. 30, p. 258
3. Arshakyan G.A., Zadymova N.M., 2017, *Colloid Journal,* 2017, V. 79, No. 1, p. 1.

Вязкость расплавов Cu–Ni

Е.П. Тетюкова, О.А. Чикова, Г.А. Ткачук , В.В. Вьюхин

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

jenya_tetukova@mail.ru

Цель работы — изучение температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов системы Cu–Ni. Диаграмма состояния системы Cu–Ni характеризуется непрерывным рядом твердых растворов [1]. В результате анализа температурных зависимостей кинематической вязкости определялись температуры, при которых происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава [2-3].

Кинематическую вязкость расплавов системы Cu-Ni ν измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом [4] в режиме изотермических выдержек 30 минут, со ступенчатыми изменениями температуры по 40°С. Измерения кинематической вязкости проводились в режиме охлаждения. Исследованы расплавы Cu-Ni с содержанием никеля 10,20,30, 40,50,60,70,80,и 90ат.%. Шихтовыми материалами при приготовлении образцов служили медь Мк00, никель МЖН5-1. В опытах использованы тигли из BeO. Методика измерений подробно описана в работах [5-6]. Систематическая погрешность измерения *ν* составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности p = 0,95 не превышала 1,5%.

Для всех изученных расплавов системы Cu-Ni обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости ν (t) (рис. 1). С целью качественного анализа характера аномалий ν (t) дополнительно построены зависимости ln(ν/t) (рис. 2). В результате определены характерные температуры T_1 и T_2, при которых происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава – энергии активации вязкого течения E и энтропийного множителя A в уравнении Аррениуса:

$$\nu = A \exp (E/kT) \qquad (1)$$

Значения температур T_1 и T_2 приведены в Таблице.

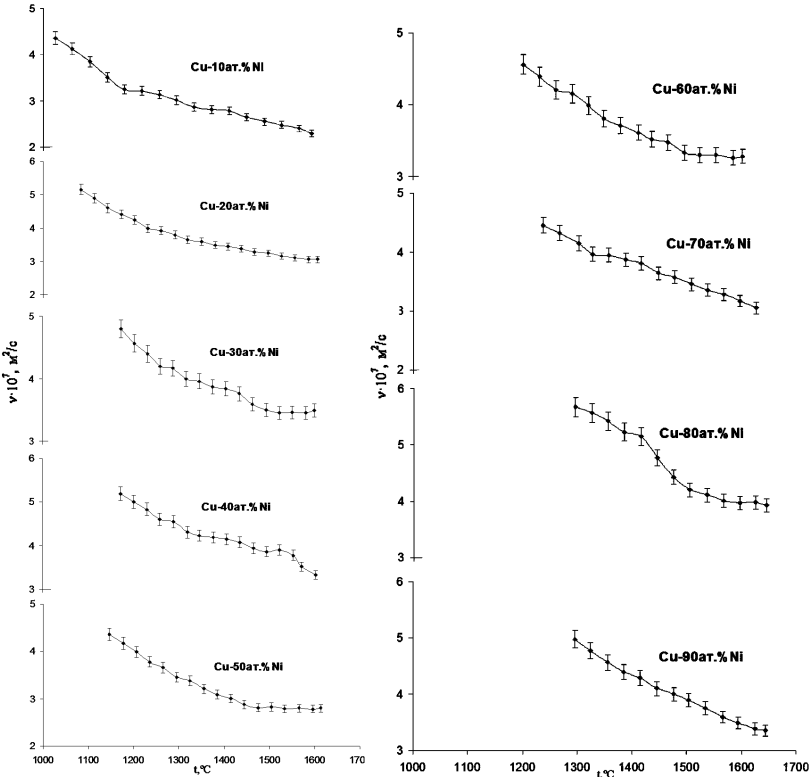


Рис. 1. Зависимости кинематической вязкости от температуры расплавов Cu–Ni

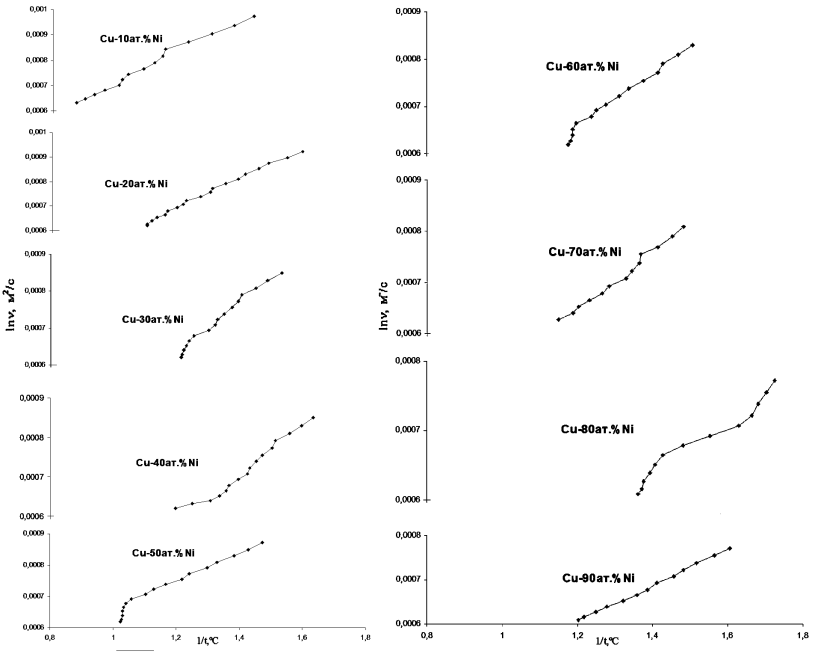


Рис. 2. Зависимости $\ln \nu(1/t)$ расплавов Cu–Ni

Согласно теории Эйринга [7] температурная зависимость вязкости расплавов описывается уравнением:

$$\nu = hN_A/\mu \cdot \exp(\Delta G^{\neq}/RT) = hN_A/\mu \cdot \exp(-\Delta S^{\neq}/R)\exp(\Delta H^{\neq}/RT), \quad (2)$$

где h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро, $\Delta G^{\neq}$ — свободная энергия активации вязкого течения, μ — молярная масса, $\Delta H^{\neq}$ — энтальпия активации вязкого течения, $\Delta S^{\neq}$ — энтропия активации вязкого течения, R — универсальная газовая постоянная и T — 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 $\Delta S^{\neq}$. В рамках теории абсолютных скоростей реакций [7] температурная зависимость динамической вязкости описывается уравнением

$$\eta = N_a/V_\mu (2\pi mkT)^{1/2} e^{\varepsilon_0/kT} \upsilon_f^{1/3} \quad (3)$$

здесь υ_f — флуктационный свободный объем. Согласно теории Френкеля — Эйринга для дисперсных систем, структурированных за счёт ограниченного обьёма [8], частицы расплава двигаются в потенциальном поле, создаваемом соседними частицами и вязкость равна:

$$\eta = [(2\pi mkT)^{1/2}/\upsilon]\ 2de^{\varepsilon_0/kT} \quad (4)$$

Принимая $m = \rho\pi d^3/6$, можно оценить кинематическую вязкость как $\nu = Bd^{-1/2}T^{1/2}e^{\varepsilon_0/kT}$, где d — размер дисперсной частицы, ρ — плотность, $B = (\pi/4)(k/3\rho)^{1/2}$. Таким образом, опираясь на данные исследования v (t), по предэкспоненциальному множителю можно оценить характерный размер структурной единицы вязкого течения d [8]. Авторы [9] предлагают энтропийный множитель A в уравнении Аррениуса (1) представлять в виде зависимости от υ — объема на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер): $A = h/\upsilon\cdot\rho$.

Таблица. Характерные температуры изменения структурного состояния расплавов системы Cu–Ni

Расплав	T_1, °C	T_2,°C
Cu – 10 ат. % Ni	1185	1424
Cu – 20 ат. % Ni	1204	1353
Cu – 30 ат. % Ni	1237	1443
Cu – 40 ат. % Ni	1295	1505
Cu – 50 ат. % Ni	1265	1534
Cu – 60 ат. % Ni	1296	1475
Cu – 70 ат. % Ni	1325	1414
Cu – 80 ат. % Ni	1415	1536
Cu – 90 ат. % Ni	1385	1504

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник : В 3 т. Т. 2. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.

2. Баум Б.А. Металлические жидкости. М.: Наука. 1979. 135 с.

3. 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.

4. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988. 304 с.

5. Г.В. Тягунов, В.С. Цепелев, М.Н. Кушнир, Г.Н.Яковлев. Установка для измерения кинематической вязкости металлических расплавов // Заводская лаборатория. 1980. № 10 С. 919—920.

6. А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. Пат. № 2386948 РФ. Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов. Опуб. 20.04.2010, бюл. № 11.

7. 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. литры. 1948. 583 с.

8. Чикова О.А. Флуктуационный свободный объем как характеристика структрного состояния металлической жидкости. // Расплавы.2008. №9. С.65—76.

9. J.X. Hou, C.W. Zhan. Metallurg. and Mater // Structure of Cu-Sn melt at high temperature. 2012. № 12. P. 4023–4027.

Разработка методик изучения адсорбции ПАВ, полиэлектролитов на слоистых силикатах по содержанию обменных катионов в маточном растворе

В.А. Тихомиров[1,2], В.В. Куренков[1], В.А. Герасин[1,2]

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

[2] Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

hasn200@mail.ru

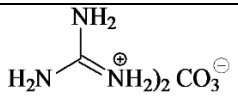
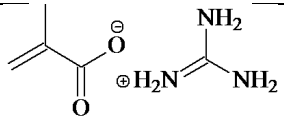
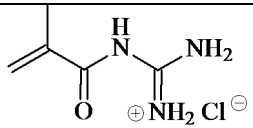
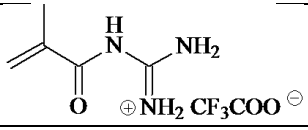
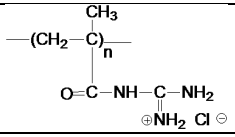
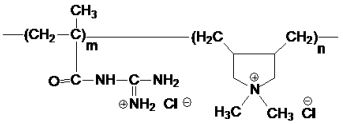
Монтмориллонит — глинистый минерал, относящийся к подгруппе диоктаэдрических смектитов [1], способный интеркалировать органические молекулы между своими слоями [2]. Глинистые минералы с химически привитыми органическими или неорганическими катионами могут быть использованы как в качестве наполнителей, улучшающих механические свойства и влияющих на барьерные характеристики полимеров, так и в качестве тиксотропных добавок и загустителей для лакокрасочных материалов. В результате модификации глинистых минералов могут быть получены функциональные добавки различного назначения, в том числе предназначенные для борьбы с вредными и болезнетворными организмами, то есть обладающие биоцидным эффектом.

Перспективными биоцидными препаратами широкого спектра действия являются гуанидины и полигуанидины. Они эффективно уничтожают бактерии и вирусы (в том числе возбудителей некоторых особо опасных инфекций), а также грибы, водоросли и ряд насекомых-кератофагов, кроме того являясь низкотоксичными и чрезвычайно стабильными в отношении окислительной и термической деструкции соединениями.

Химическую прививку органических и неорганических катионов к поверхности монтмориллонита (ММТ) обычно осуществляют путем ионного обмена межслоевых катионов глины на катионы-сорбаты. Адсорбцию проводят из разбавленного раствора ПАВ водной суспензией (золем) глины. Кинетика модификации Na^+-ММТ будет определяться скоростью катионного обмена, зависящей от множества факторов [3]. Понимание закономерностей, описывающих равновесные и кинетические характеристики процессов адсорбции, необходимо для корректного планирования и эффективного проведения процессов получения органомодифицированных глин, что требуется при решении разнообразных научных и практических задач.

В настоящей работе методом потенциометрии изучена кинетика адсорбции новых гуанидиновых мономеров и полимеров на Na^+-ММТ, представленных в таблице 1. Ранее подобный метод изучения адсорбции органических соединений на глинах не был описан.

Таблица 1. Гуанидиновые мономеры и полимеры.

№	Соединение	Формула (мономерное звено)	Молярная масса, г/моль
Низкомолекулярные соединения			
1	Дигуанидин карбонат (ДГК)		120,09
2	Метакрилат гуанидин (МАГ)		145,16
3	Метакрилоилгуанидин гидрохлорид (МГГХ)		163,61
4	Метакрилоилгуанидин трифторацетат (МГТФА)		241,17
Высокомолекулярные соединения			
1	ПолиМГГХ (ПМГГХ)		163,61
2	Сополимер полиметакрилоилгуанидин гидрохлорид - полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПМГГХ-соПДАДМАХ 78:22 мол.%)		163,18

Для определения равновесной концентрации адсорбированных ПАВ в маточных растворах использовали метод УФ-видимой спектроскопии предварительно снятых калибровочных зависимостей коэффициента экстинкции от длины волны для каждого сорбируемого соединения.

Содержание обменных катионов (Na^+ и Ca^{2+}) в исходном монтмориллоните до проведения и после достижения равновесной адсорбции гуанидинсодержащих мономеров и полимеров определяли рентгенофлюоресцентным методом анализа.

Анализ содержания натрия, выделившегося в маточный раствор в результате адсорбции обменных катионов, предполагали определять с помощью натриевого ион-селективного электрода. Абсолютные значения адсорбции данным методом определить сложно ввиду влияния следующих факторов на измеряемую ЭДС ион-селективного электрода: изменение pH среды в результате протекающих в системе реакций, отличие pH исходных растворов мономеров и полимеров от pH суспензии глины, а также отсутствие селективности электрода к изменению концентрации Ca^{2+}. Эти факторы делают практически невозможным построение калибровочной зависимости ЭДС ион-селективного электрода от содержания десорбирующихся ионов Na^{+}. Однако кинетические зависимости изменения ЭДС от времени адсорбции позволяют качественно охарактеризовать время протекания обменных реакций.

На рис. 1 приведены зависимости ЭДС ион-селективного электрода от времени для некоторых из приведённых выше гуанидиновых соединений.

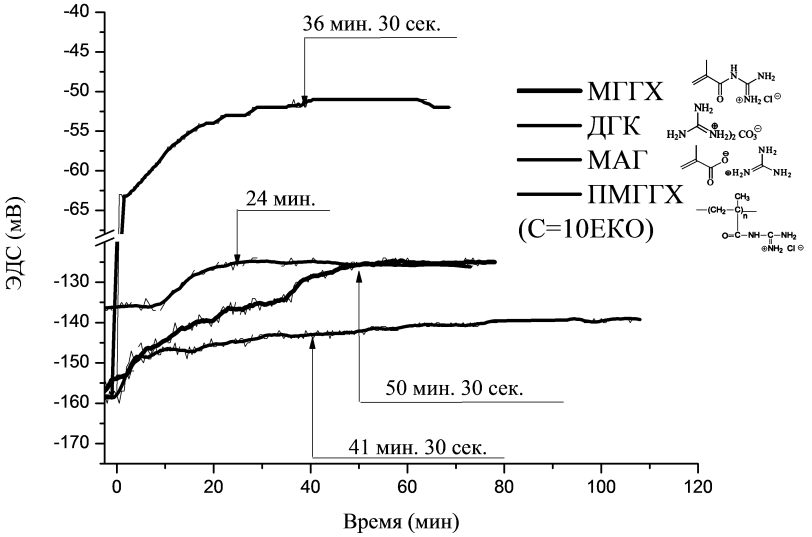


Рис. 1. Потенциометрические кинетические кривые процесса адсорбции некоторых гуанидиновых соединений на ММТ.

Из приведенных на рис. 1 результатов следует, что реакции обмена достигают равновесия:

для МГГХ — за 50 минут 30 секунд;

для ДГК — за 24 минуты;

для МАГ — за 41 минуту 30 секунд;

для ПМГГХ, взятом в количестве в 10 раз превышающем ЕКО – за 36 минут 30 секунд.

Исходя из указанного выше, можно заметить, что время установления равновесия растёт в соответствии с увеличением молекулярной массы сорбатов. Для ПМГГХ, взятого в количестве, равном 1 ЕКО установлено, что равновесие не устанавливается за довольно длительное время (свыше 2-х часов), и следует провести дополнительные исследования для уточнения времени адсорбции.

В УФ и видимой области большинство растворов гуанидинсодержащих мономеров и полимеров не имеет характерных полос поглощения. Поэтому для растворов в воде были построены зависимости коэффициента экстинкции от длины волны, по которым были рассчитаны остаточные концентрации адсорбатов в маточных растворах. Так, для МГГХ концентрация гуанидина в отфильтрованной дисперсионной среды глиняной суспензии составила 0,000190,4 моль/л. Исходя из того, что исходная концентрация 0,00114 моль/л, адсорбировалось 83,3% вещества. Данный результат согласуется с результатом элементного анализа, согласно которому степень замещения ионов натрия в модифицированной глине составляет 0,88 для МГГХ и 0,81 для ДГК.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Кристаллов.net: классификация и систематика минералов, горных пород, окаменелостей и метеоритов: http://kristallov.net/montmorillonit.html
[2] Fahn R. Innerkristalline Quellung und Farbstoffadsorption säurebehandelter Montmorillonite // Kolloid-Zeitschrift. 1963. Vol. 187. Issue 2. P. 120–127.
[3] Yang K., Zhu L., Xing B. Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite // Environ. Pollut. 2007. V. 145. No. 2. P. 571–576.

Математическое моделирование процесса получения полимерной пленки растворным способом в условиях двуосного растяжения

Юлия Борисовна Трегубова

Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

jtregubova@gmail.com

В современном мире полимерные пленки играют не всегда заметную, но очень важную роль, делая более комфортным наше повседневное существование. Чтобы понять важность этого материала, достаточно перечислить лишь несколько областей народного хозяйства, в которых они нашли свое применение. Так, например, пленки широко используются в медицине, промышленности, сельском хозяйстве.

Полимерные пленки получают одним из двух основных способов: из растворов или расплавов полимеров. Растворный способ является одним из старейших и применяется с полимерами, которые могут не выдержать высокотемпературных процессов. Его суть в том, что растворы полимеров через фильеру наносят на движущуюся ленту или барабан, а структуру и свойства плёнок регулируют скоростью испарения растворителя.

В последние годы как наука, так и промышленность проявляет интерес к биополимерам — классу полимеров, встречающихся в природе в естественном виде. Одним из представителей биополимеров является хитозан. Его получают из хитина, который содержится в панцирях ракообразных. Для формования полимерных пленок из хитозана используют растворный метод [1]. Многие эксперты считают, что через 20 - 30 лет хитозан войдет в нашу жизнь так же, как в свое время вошел полиэтилен. Поэтому большой интерес представляет моделирование процесса получения пленки из раствора биополимера, то есть полимерной жидкости. Ведь это позволит снизить расходы при настройке оборудования для производства пленки с заданными конечными свойствами.

В данной работе было рассмотрено течение полимерной жидкости в одномерном приближении соответствующее процессу получения полимерной пленки из раствора.

При описании процесса формования полимерной пленки учтено, что получаемая пленка охлаждается и, одновременно, подвергается растяжению. Поэтому, при математическом моделировании этих процессов, необходимо совместное решение уравнений для напряжений и массопереноса.

Для нахождения установившихся напряжений при растяжении была использована обобщенная реологическая модель Виноградова-Покровского [2], параметры которой являются известными функциями температуры.

$$\begin{gathered}\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\frac{\eta_0}{\tau_0}a_{ik};\\ \frac{d}{dt}a_{ik} - v_{ij}a_{jk} - v_{kj}a_{ji} + \frac{1+(\kappa-\beta)I}{\tau_0}a_{ik} = \frac{2}{3}\gamma_{ik} - 3\frac{\beta}{\tau_0}a_{ij}a_{jk},\end{gathered} \tag{1}$$

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 анизотропии второго ранга; $I = a_{jj}$ – первый инвариант тензора анизотропии; $\gamma_{ik} = ½$

$(v_{ik} + v_{ki})$ — симметризованный тензор градиентов скорости; к, β — феноменологические параметры модели, учитывающие в уравнениях динамики макромолекулы размеры и форму молекулярного клубка.

Была показана возможность использования модифицированной реологической модели Виноградова-Покровского для описания течений растворов линейных полимеров в различных режимах деформирования [3].

Система уравнений динамики записана в одномерном приближении, с учетом массопереноса, когда продольная скорость, температура, скорость удлинения, ненулевые компоненты тензора напряжений являются функциями только продольной координаты, а параметры реологической модели являются известными функциями концентрации растворителя.

Получена система обыкновенных дифференциальных уравнений для зависимости полуширины и толщины пленки от ее продольной скорости в случае двуосного растяжения. Было осуществлено так называемое обезразмеривание задачи, т.е. приведение всех уравнений системы, граничных условий и т.д. к безразмерному виду. Что предоставило возможность ввести в рассмотрение безразмерные числа: Пекле, Нуссельта, Рейнольдса и Вайсенберга — параметры модели.

В результате преобразованная система была решена и исследовано влияние параметров на полуширину пленки и концентрацию растворителя. Так же было рассмотрено влияние параметра анизотропии растяжения потока (рис. 1). С увеличением значения параметра анизотропии потока α, ширина пленки растет.

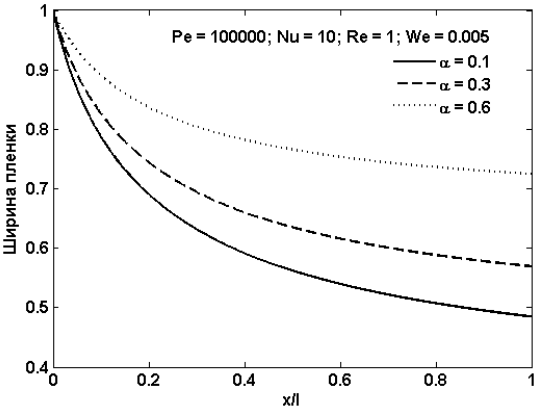


Рис. 1. Влияние параметра α на ширину пленки

Исследовано влияние параметров модели, таких как: начальная сдвиговая вязкость, начальное время релаксации, коэффициент испарения, коэффициент диффузии, коэффициенты наведенной анизотропии и коэффициент анизотропии потока на вид получаемых зависимостей продольной скорости, концентрации растворителя, ненулевых компо-

нент тензора напряжений от расстояния до выхода из фильеры. Полученные результаты показывают необходимость учета анизотропии потока при моделировании процесса формования полимерных пленок в одномерном приближении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-41-04003-сибирь.

ЛИТЕРАТУРА
1. N.O. Gegel , A.B. Shipovskaya , L.S. Vdovykh , T.S. Babicheva. Preparation and Properties of 3D Chitosan Microtubes, J. Soft Matter., 2014, 9, (2014), ID 863096.
2. Г.В. Пышнограй, В.Н. Покровский, Ю.Г. Яновский и др. Определяющее уравнение нелинейных вязкоупругих (полимерных) сред в нулевом приближении по параметрам молекулярной теории и следствия для сдвига и растяжения // Докл. АН, 1994, Т. 339, №5, С. 612—615
3. G.V. Pyshnograi, A.S. Gusev, V.N. Pokrovskii Constitutive equations for weakly entangled linear polymers// Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2009, v. 163, N1-3, p. 17–28.

Топологические модели течения структурированных дисперсных систем

Л.Е. Трофимова

Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Одесса, Украина

lara.reverberator119@gmail.com

Одесской Государственной Академией строительства и архитектуры совместно с Лабораторией высококонцентрированных дисперсных систем Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской АН, руководимой академиком РАЕН, доктором химических наук, профессором Н.Б. Урьевым, в течение ряда лет проводится комплекс исследований, цель которых — установление закономерностей образования, устойчивости и разрушения структурированных дисперсных систем в гетерогенных химико-технологических процессах получения строительных материалов с заданными структурой и свойствами при снижении энергоемкости их производства. Исследовательская программа предусматривает решение задач, связанных с описанием и анализом таких явлений, когда увеличение интенсивности технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы. Методологическая основа исследований – анализ процессов структурообразования дисперсных систем в динамических условиях с позиций теории катастроф.

К настоящему времени накоплен значительный объем результатов экспериментальных исследований структурных изменений в многообразных дисперсиях, в том числе и служащих основой для получения большинства строительных материалов. Анализ собранной информации показал, что существует целая категория скачкообразных явлений, наглядной иллюстрацией которых служит нестандартная S-образная геометрия реологических зависимостей.

По известной классификации Бартенева и Ермиловой для структурированных дисперсных систем характерно существование кривых течения двух типов. Достаточно хорошо изученным реологическим кривым типа I присуща однозначная зависимость вязкости η и градиента скорости сдвига $\dot{\varepsilon}$ от напряжения P сдвига. У менее изученных кривых типа II наблюдаются области изменения вязкости или скорости развития деформации, которым соответствует неоднозначное изменение напряжения: падение P в определенном интервале значений $\dot{\varepsilon}$, что и проявляется в S-образном ходе кривых течения. Реологические кривые S-образного вида были получены Ребиндером с сотрудниками для некоторых глинистых суспензий (рис. 1) и исследованы Бартеневым и Ермиловой с позиций предложенной ими молекулярно-кинетической теории неньютоновского течения.

Как установлено Н.Б. Урьевым, такой эффект может быть обусловлен возникновением разрывов сплошности и слоистым характером течения. Поскольку кардинальные изменения в поведении структурированных дисперсных систем характеризуются S-изломами реологических кривых, предполагается, что их аномальный ход идентичен стандартной кривой стационарных состояний. В соответствии с монографией Гленсдорфа и Пригожина, S-образная форма последней обусловлена тем, что «…число стационарных состояний открытой системы может сильно возрастать вдали от равновесия»; при этом верхняя и нижняя части кривой представляют собой ветви

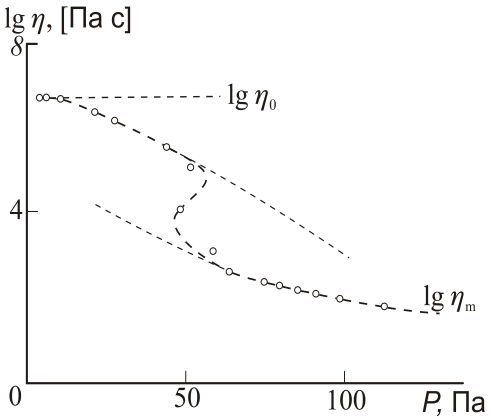


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости η от напряжения сдвига P для 10%–ной суспензии Na-бентонита. η_0 — наибольшая вязкость практически неразрушенной структуры и η_m — наименьшая вязкость предельно разрушенной структуры.

устойчивых, а средняя часть — ветвь неустойчивых стационарных состояний. Этот факт делает возможных существование трех стационарных режимов при одних и тех же значениях некоторого (управляющего) параметра, в силу чего возможны гистерезисные явления. Точки излома кривой соответствуют бифуркационным значениям параметра, при которых скачкообразно («катастрофически») изменяется число стационарных состояний с одновременным изменением типа устойчивости. Причем неустойчивые состояния на среднем участке практически никогда не реализуются в реальных системах.

Таким образом, кривой стационарных состояний присущи черты, типичные для кривых течения II. Необходимо отметить, что аналогия, по-видимому, не только внешняя, но и смысловая. Как следует из молекулярно-кинетической теории неньютоновского течения Бартенева и Ермиловой, в некоторой зоне резкого падения вязкости при одном и том же напряжении сдвига наблюдается два устойчивых и один неустойчивый режимы течения (рис. 1).

В случае реологических кривых, область возврата напряжений на которых обусловлена разрывом сплошности, данная модель, вероятно, отображает явление скачкообразного перехода деформируемой системы из состояния с практически неразрушенной структурой в качественно новое состояние с разрушением слоистого вида. «Пороговые» напряжения, при которых отмечаются изменения в ходе реологических кривых, рассматриваются как бифуркационные. Находящийся между точками перегиба аномальный участок, скорее всего, отвечает нереализующимся состояниям объемного изотропного разрушения структуры, поскольку получение полной реологической кривой в диапазоне изменения эффективной вязкости от значений наибольшей вязкости неразрушенной структуры до минимальной вязкости предельно разрушенной структуры возможно лишь при осуществлении «чисто однородного сдвига». Нижний участок графической зависимости соответствует искаженным данным измерений, описывающим фактически только процессы трения между ограниченными поверхностями скольжения слоями и возможное частичное разрушение структуры в непосредственно примыкающих к разрыву зонах. Такой подход в соответствии с экспериментальными данными трактует скачок на реологической кривой как следствие развития при внешних воздействиях из микронеоднородностей структуры дисперсии макронеоднородности — разрыва сплошности.

Для достаточно широкого класса дисперсных систем (в частности, на минеральных вяжущих) может быть получен полный набор реологических кривых с возрастающей S-образностью по мере увеличения концентрации твердой фазы φ, значение которой регламентирует саму вероятность возникновения разрыва сплошности и его вид. С учетом такого эффекта представляется информативным трактовать образование и развитие аномальности течения при сдвиговом деформировании как ка-

тастрофу «сборка», поскольку рассмотренная кривая стационарных состояний представляет собой ее поперечные сечения при фиксированных значениях φ (рис. 2).

Катастрофа такого типа описывает исследуемый процесс с помощью одной переменной состояния (η или $\dot{\varepsilon}$), двух управляющих параметров P и φ и изображается качественной моделью (поверхностью) в трехмерном пространстве этих обобщенных координат. Наиболее интересным свойством данной поверхности является наличие двух линий складок, начинающихся в так называемой точке сборки B и образующих на плоскости управляющих параметров P, φ бифуркационную кривую — полукубическую параболу с острием в точке B_1. Эти точки соответствуют первой критической концентрации φ_0, при достижении которой начинает возникать пространственная структурная сетка и наблюдаются аномальности в течении дисперсной системы. Устойчи-

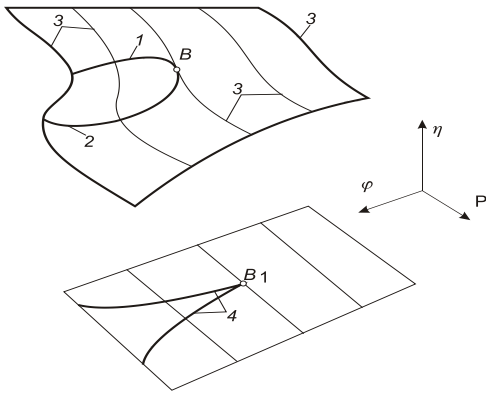


Рис. 2. Схематическое представление зависимости вязкости η водной дисперсии кальциевого бентонита от напряжения сдвига P и содержания дисперсной фазы φ (модель «сборка», принцип максимального промедления): 1 и 2 – линии складок; 3 – поперечные сечения модели; B – точка сборки; 4 – бифуркационная кривая; B_1 – точка бифуркации.

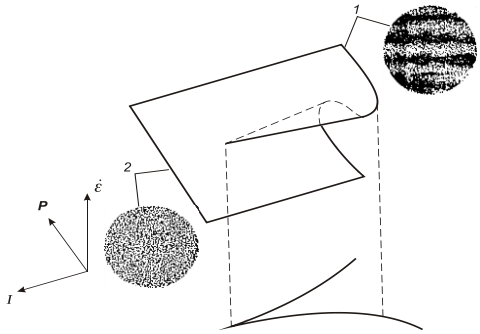


Рис. 3. Трансформация кривых течения $\dot{\varepsilon}$ (P) с ростом интенсивности вибрации I при сочетании непрерывного сдвига с ортогонально направленной к нему осцилляцией (модель «сборка»); реологические зависимости и соответствующие им структуры дисперсий: 1 – без вибрации; 2 – при вибрации с оптимальными параметрами.

вые стационарные режимы геометрически отвечают точкам поверхности многообразия катастрофы «сборка», лежащим на верхнем и нижнем листах снаружи кривой складок, а неустойчивые — точкам на среднем листе внутри кривой складок («область недоступности», которую, видимо, можно трактовать как зону нереализующихся состояний изотропного разрушения структуры даже с ростом интенсивности внешних воздействий). Наложение на деформируемую систему вибрации с оптимальными параметрами коренным образом изменяет характер ее разрушения в сдвиговом потоке. Имеет место разрушение уплотненных слоев с лавинным образованием микроагрегатов частиц при одновременном формировании структуры в виде ячеек с ослабленными коагуляционными контактами; при этом зоны скольжения исчезают. Предполагается, что модель «сборка», расположенная как указано на рис. 3, наглядно иллюстрирует особенности структурных изменений в дисперсных системах по мере роста *I*, проявляющихся в перестройке хода кривых течения.

Таким образом, нарушения непрерывности развивающихся процессов различных видов, присущих технологии разнообразных дисперсных систем и материалов, можно представить в виде стандартных катастроф. При этом типовая модельная поверхность, обобщая отдельные эффекты, наглядно иллюстрирует качественные структурные перестройки дисперсий в ходе их эволюции в динамических условиях. Возможность такого модельного синтеза свидетельствует об общем характере рассматриваемых явлений и дает важную отправную точку для дальнейшего изучения поведения структурированных дисперсий в критических ситуациях как исследовательского, так и прикладного характера. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00473).

Структурообразование в пектинсодержащих пищевых системах

Б.Б. Тюсюпова, Д.М. Артыкова, С.М. Тажибаева, К.Б. Мусабеков, О.А. Есимова

Казахский национальный университе имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

baimuratovna78@mail.ru

В последние годы все большую озабоченность в обществе вызывают проблемы здоровья, связанные с неправильным питанием. Дисбаланс современного рациона питания обусловлен такими причинами, как снижение физической активности и, как следствие, уровня энергозатрат; современные технологии переработки продовольственного сырья; изменение структуры питания — недостаточное разнообразие пищевого

рациона. Несмотря на некоторые различия в структуре питания, нарушениях пищевого статуса и их последствий для здоровья населения, повсеместно выделяется проблема избыточной массы тела и возникающих в связи с этим таких болезней, как ожирение, сердечно-сосудистые заболевания и сахарный диабет. Причем число людей, страдающих сахарным диабетом, неуклонно возрастает.

Для укрепления защитных функций организма и снижения риска воздействия вредных веществ на него в настоящее время разрабатывается пищевые продукты с заданными функциональными свойствами. В этой связи особую актуальность приобретает получение легкоусвояемых пищевых продуктов на основе пектинсодержащего сырья, которые отличаются как пищевой ценностью, так и высокой структурируемостью. Такими пищевыми продуктами являются структурированные кондитерские изделия: мармелад, зефир, пастила, получаемые из биополимеров, и структурированные напитки. В основе технологии получения таких продуктов лежит структурирование биополимеров в присутствии сахара, красителей и консервантов.

Для создания научных основ получения таких стандартизованных по физико-химическим, биологическим, эстетическим, энергетическим параметрам структурованных пищевых систем первостепенное значение имеет определение особенностей структурообразования в смешанных биополимерных системах и механизма взаимодействия их компонентов между собой. Поэтому целью работы явилось получение пищевых гелей на основе желатина и дынной мякоти и изучение их структурно-механических свойств.

Наиболее важными структурно-механическии и характеристиками являются прочность (Р), текучесть ($Р_к$), модуль упругости (Е), пластичность (П), вязкость (η) и эластичность (λ). С целью определения этих величин для систем желатин-вода, желатин-вода-сахар, желатин-дынная мякоть-сахар-лимонная кислота, желатин-дынная мякоть, желатин-дынная мякоть-сахар, желатин-дынная мякоть-сахар-лимонная кислота построены кривые зависимости их деформации от времени ($\varepsilon = f(t)$). На их основе получены полные реологические характеристики исследованных систем (таблица 1). Для полимерных студней особо ценными являются эластичность (λ) и пластичность (П). Эластичные свойства систем в присутствии воды оказались ниже, нежели для систем, полученных в присутствии дынной мякоти. Введение сахара в системы желатин-вода и желатин-дынная мякоть снижает пластичность этих систем. Однако пластичность студней желатин-дынная мякоть-сахар-лимонная кислота оказалась очень высокой. По сравнению с желатином пластичность студней желатин-вода-сахар-лимонная кислота также является высокой. Это свидетельствует о том, что лимонная кислота повышает пластичность студней, т.е. оказывает на желатин пластифицирующее действие.

Таблица 1. Стуруктурно-механические характеристики сложных студней желатина

Система	Структурно-механические константы					Структурно-механические характеристики	
	$E_1 \cdot 10^{-4}$, дин/см^2	$E_2 \cdot 10^{-4}$, дин/см^2	$E \cdot 10^{-4}$, дин/см^2	$\eta \cdot 10^{-6}$, пз	$P_к \cdot 10^{-3}$, дин/см^2	λ	$П \cdot 10^4$, сек$^{-1}$
желатин–вода	6,5	0,5	0,4	4,6	2,5	0,92	5,4
желатин–вода–сахар	4,5	0,9	0,8	5,8	2,0	0,94	3,5
желатин–вода–сахар–лимонная кислота	4,4	0,7	0,6	5,3	3,0	0,85	5,6
желатин–дынная мякоть	12,2	0,9	0,8	8,2	4,0	0,89	4,9
желатин–дынная мякоть–сахар	4,6	0,9	0,8	9,4	2,2	0,82	3,7
желатин–дынная мякоть–сахар–лимонная кислота	5,8	1,0	0,9	7,9	2,0	0,84	6,9

Согласно литературным данным, добавление к биополимерам пектиновых веществ регулирует их структурно-механические свойства. Введение в желатин дынной мякоти уменьшает эластические и пластические свойства студней. Это можно объяснить низким соотношением пектин/желатин в составе гелей. В присутствии же лимонной кислоты растет пластичность студней. Некоторые кислотные группы пектина, содержащегося в дыне, находятся в солевой форме. Лимонная кислота способна к вытеснению из них ионов металлов. Постепенное освобождение карбоксильных групп от ионов металлов ведет к росту возможности пектиновых групп к образованию водородных связей, в результате чего увеличивается студнеобразующая способность дынной мякоти.

Определение структурно-механических свойств системы желатин-дынная мякоть показало, что при введении в биополимер дынной мякоти уменьшается его прочность и увеличивается способность к деформации. Другими словами, добавки дынной мякоти к желатину уменьшают прочность его студней.

Добавление к системе желатин-дынная мякоть сахара и лимонной кислоты повышает прочность студней и уменьшает предел текучести до $P_к = 2{,}0 \cdot 10^3$ дин/см^2. Снижение предела текучести, в свою очередь, ведет к улучшению эластических и пластических свойств и к росту вязкости студня. Вязкость системы желатин-дынная мякоть оказалась особенно высокой в присутствии сахара: если в системе желатин/вода значение вязкости составляет $4{,}6 \cdot 10^6$ пз, то в результате введения дынной мякоти оно повышается до $9{,}4 \cdot 10^6$ пз.

В литературе изучено структурирование лишь отдельных (индивидуальных) полимеров и не уделено достаточного внимания их взаимодействию с другими веществами. В этой связи получены студни на основе природного полимера — желатина и дынной мякоти, определены механизм их образования и основные структурно-механические характеристики структурированных систем. Установлено, что введение в систему сахара и лимонной кислоты приводит к увеличению прочности и эффективной вязкости и уменьшению пластичности, эластичности и текучести. Показано, что определяющую роль в регулировании реологических характеристик студней взаимодействию играет взаимодействие пектинов в составе дынной мякоти с лимонной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева Т.Т. Мониторинг состояния больного сахарным диабетом 2-го типа с помощью индекса клинико-метаболического статуса // СВОП. 2010. № 6. С. 23–26.
2. Джанашия П.Х. Основные принципы лечения сахарного диабета // РМЖ. 2006. Т. 14. № 2. С. 112–117.
3. Маршалкин Г.А. Технология кондитерских изделий. М.: Пищевая промышленность, 1978. 298 с.
4. S.N. Guerro, S.M. Alzamova. Effect of pH, temperature and glucose addition on flow behavior of fruit purees: Peach, Papaya and Mango Puree// Journal of Food Engineering. 1998. V. 33. P. 239–256.
5. K. Holm, K. Wendin. Sweetness and texture perceptions in structured gelatin gels with emedded sugar rich domains // Food Hydrocolloids. 2009. V. 23. P. 2388–2393.
6. M. Javanmard, J. Endan. A survey on rheological properties of fruit jams // Int. Journal of Chemical Engineering and application. 2010. V. 1, № 1. P. 1.
7. Иванова Е.А. Биотехнология в производстве пищевых ароматов // Пищевая промышленность. 1998. № 8. С. 18–19.
8. Крац Р., Колеснов А.Ю. Использование пектина в производстве конфитюра, желе и мармелада // Пищевая промышленность. 2002. № 4. С. 20–23.
9. Gipsy Tabilo-Munizaga., Gustavo V. Barbosa-Canovas. (2005). Rheology for the food industry. Journal of Food Engineering, 67, 147–156.

Образование межзеренных прослоек металла в щелочногалоидных кристаллах

Д.А. Фархутдинова, В.Ю. Траскин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Москва, Россия

glu1024@rambler.ru

Наряду с общими особенностями эффекта Ребиндера, свойственными всем типам твердых тел, неоднократно отмечалась специфика поведения кристаллов с ионным типом связи в контакте с адсорбционно-активными жидкими средами [1]. Наибольшее число работ было выполнено на щелочногалоидных кристаллах, преимущественно на хлориде

натрия [2]. Это объясняется как изученностью этого соединения в лабораторных условиях, так и разнообразными возможностями практического использования пластов каменной соли. Однако при этом вне поля зрения исследователей долгое время оставалась такая яркая особенность NaCl и других солей этого класса, как способность приобретать окраску при различных воздействиях (облучение, твердофазный электролиз, нагревание в контакте с щелочным металлом). Носителями окраски служат как точечные центры (F-центры и другие), так и вкрапления щелочного металла коллоидных размеров. Влиянию среды на механические характеристики окрашенных кристаллов солей посвящены лишь отдельные работы. Можно упомянуть изучение действия воды на прочность облученного хлорида натрия [3] и использование его обесцвечивания для доказательства роли переноса через раствор как механизма рекристаллизационной ползучести [4].

Вместе с тем, до сих пор систематически не рассматривались возможные радиогенные изменения механических свойств каменной соли в местах захоронения радиоактивных отходов, допустимость которого продолжает интенсивно обсуждаться. Особого внимания при этом заслуживает сеть границ зерен (ГЗ) как система структурных дефектов большой протяженности, всегда присутствующая в любой геологической среде и наиболее уязвимая для воздействий любых адсорбционно-активных агентов.

Цель данной работы состояла в исследовании условий образования межзеренных металлических прослоек в щелочногалоидных поликристаллах. Возможность концентрирования металла на ГЗ солей можно было ожидать, исходя из ранее опубликованных данных об образовании наночастиц натрия при нагреве NaCl в контакте с жидким металлом [5] или при облучении соли электронами с энергией порядка МэВ [6]. Существенно, что участками локализации наночастиц служили в основном линии или стенки дислокаций, что послужило основой для разработки метода их визуализации [7].

Экспериментальная часть данной работы сводилась к следующему. Сплошные беспористые поликристаллические образцы NaCl, KCl и KBr получали горячим прессованием соответствующих монокристаллов марки чда, приобретенных на предприятии ЛОМО (СПб). Сразу же после прессования образцы подвергали длительному рекристаллизационному отжигу при температуре около 0,8 – 0,9 $T_{пл}$ с последующим медленным охлаждением. Средний размер зерна составлял от долей мм до нескольких мм.

Полученные образцы нагревали в закрытом стальном контейнере при той же температуре в парах металлического натрия или по методу Рексера (в контакте с каплей расплавленного металла на стыке двух кристаллов [7]). Режим обработки подбирался заранее на монокристаллах таким образом, чтобы равновесие между точечными центрами окраски и коллоидными частицами металла (натрия или калия) было смещено в

сторону последних. Контроль осуществлялся по спектрам поглощения окрашенных кристаллов в видимой области. Средний размер частиц металла составлял от десятков до 100 – 150 нм.

Работа с поликристаллическими образцами потребовала дополнительных мер предосторожности, связанных с их повышенной чувствительностью к скорости нагрева и охлаждения в присутствии адсорбционно-активного жидкого щелочного металла.

Было установлено, что при правильном подборе температуры и длительности нагревания, а также скорости охлаждения, металл избирательно концентрируется на некоторых ГЗ, в то время как другие остаются неокрашенными. В многочисленных работах, посвященных межзеренному смачиванию в поликристаллических материалах любой природы, показано, что вероятность смачивания индивидуальной границы возрастает с увеличением ее свободной энергии $\sigma_{ГЗ}$. Нами также наблюдалась корреляция между преимущественным окрашиванием границ и величиной противолежащего двугранного угла α, что соответствует известному правилу Херринга в приближенном виде (без учета вращающего момента): $\sigma_{ГЗ} \sim \sin \alpha$. Однако для окончательного вывода о зависимости вероятности заполнения жидким металлом межзеренных границ в поликристаллах соли данного состава от их энергии требуется более представительная выборка. Тем не менее, уже по результатам данной работы можно считать установленным, что доля окрашенных ГЗ, составляющая в NaCl, KCl и KBr около 50 – 60%, значительно превышает ранее установленный для поликристаллов кубической сингонии порог перколяции для межзеренного распространения смачивающей жидкой фазы, близкий к 20% [8]. Отсюда следует, что в случае радиогенного образования металлического натрия в соляных пластах (которое не считается полностью исключенным [9]), риск его распространения на большие расстояния и взаимодействия с пластовыми водными растворами заслуживает специального рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. // Успехи физических наук. 1972. Т. 108, № 9.
2. Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Перцов А.В. // В сб.: Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. Ч. 1 2007. Т. 5, с. 35—52.
3. Skvortsova Z., Biryukova M.B., Trofimova D. et al. // Vestnik MSU. 995. n. 2980–B98.
4. Traskine V., Skvortsova Z., Kasianova I. // 2001. Geophys. Research Abstracts,V. 3, p. 307–309.
5. Rexer E.// Naturwissensch. 1932. Bd. 21, S. 332.
6. Turkin A., Sugonyako A. et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2006. V. 18, p. 5655–5668.
7. Амелинкс С. // Методы прямого наблюдения дислокаций. М. : Мир, 1968.
8. Traskin V., Volovitch P. et al. // Colloid Journ. 2003. V. 67, n. 3, p. 404–409.
9. Pilot tests on radioactive waste disposal in underground facilities // . —Proceeding of a workshop, Braunschweig, Germany / Ed. B.Haijtink. 1991. 308 p.

Синтез на основе сложнооксидных никелатов стронция для применения в составе электрореологических жидкотекучих суспензий

И. М. Харламова[1], Е. В. Коробко[1], Л. В. Махнач[2]

[1] Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
[2] Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

gri-inga@yandex.ru

Основные эффективные составы электрореологических жидкостей (ЭР-жидкостей) включают, как правило, в качестве структурирующегося дисперсного наполнителя частицы простых оксидов (природных или синтезированных), таких, как MgO, SiO_2, Al_2O_3. Частицы простых оксидов, находящиеся в диэлектрической среде, под действием электрического поля поляризуются с образованием поверхностных зарядов, что обусловливает их силовое взаимодействие друг с другом и возникновение структурных мостичных образований в дисперсионной среде. Эти изменения приводят к увеличению эффективной вязкости, пластичности, а в высоконаполненных суспензиях и к возникновению упругости (ЭР-эффекта). Возможности использования жидкостей с управляемой структурой широки – устройства гидроавтоматики, виброзащитные приспособления для прецизионной аппаратуры, амортизаторы для мобильных машин, системы фиксации в машиностроении, в частности, при механообработке поверхности немагнитных изделий, приспособления медицинского назначения и т. п. Однако, широкое использование ЭР-жидкостей сдерживается ограниченностью их работоспособности в расширенном температурном диапазоне. Так при температурах более ~ 50°C фиксируется снижение ЭР-эффекта в результате увеличения тока проводимости до пробойной ситуации, что является следствием увеличения подвижности поверхностных зарядов и уменьшения числа связанных зарядов, создающих поляризованный эффект, а также в результате изменения поляризационной ситуации на границе раздела частица–дисперсионная среда. В настоящий момент задача поиска термостабильных наполнителей для ЭР-суспензий является наиболее актуальной. Мерой поляризации диэлектриков является вектор поляризации $\vec{P} = \lim_{V\to 0}(\frac{1}{V} \quad {}_{i=1}^{n} \vec{p_i})$, где n — число диполей-молекул в объеме V, $\vec{P_i}$ – дипольный электрический момент i-молекулы. Для однородного диэлектрика с неполярными молекулами: $\vec{P} = \varepsilon n \alpha \vec{E}$, где ε – значение диэлектрической проницаемости при постоянном напряжении. Согласно формуле

$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной и поляризационный эффект может быть увеличен, в частности, при воздействии постоянными внешними полями, за счет увеличения первой составляющей ε'. Поэтому исследователи обратили внимание на оксиды, имеющие не аморфную, как большинство эффективных материалов наполнителей ЭРЖ, в которых поляризационный эффект является результатом межфазной поляризации (Максвелл-Вагнеровского типа), а кристаллическую структуру, которая может быть изменена на стадии синтеза. С этой целью исследовались сложные оксиды с перовскитной структурой. Известны единичные попытки создания ЭР-суспензий на основе $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ [1, 2]. В полученных суспензиях было зафиксировано увеличение ЭР-отклика ($\Delta\tau = \tau_E - \tau_{E=0}$,) до 200 Па. При модификации их структуры, например легированием $BaTiO_3$ иттрием, прирост составил ~ 330 Па [2]. ЭР-суспензии на основе TiO_2, модифицированного Al [3] показывают $\Delta\tau \sim 150$ Па при той же электрической напряженности E и скорости сдвига $\dot{\gamma}$, но они обладали высокой проводимостью (плотность тока $j \sim 14$ мкА/см^2 при $E = 1{,}5$ кВ/мм), что затрудняло их использование в условиях повышенных температур. Однако TiO_2 является перспективным материалом для решения поставленной задачи, поскольку обладает диэлектрической постоянной $\varepsilon \sim 90$–120 в зависимости от типа кристаллической решетки, как и сложнооксидные никелаты стронция $La_{1,8}Sr_{0,2}NiO_4$ и $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$, имеющие значения диэлектрической постоянной $\varepsilon \sim 10^4$ [4, 5].

С целью снижения проводимости ЭР-суспензий нами были синтезированы следующие сложнооксидные соединения на основе никеля и стронция: 1) Sr_3TiNiO_7; 2) $Sr_3Ti_{0,5}Al_{0,2}Ni_{1,3}O_{7-\delta}$; 3) $Sr_{2,5}Ca_{0,5}TiV_{0,5}Ni_{0,5}O_7$. Для получения необходимых соединений использовались следующие исходные реагенты, взятые в соответствующих стехиометрических количествах: $Sr(NO_3)_2$ (ч.д.а.), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), $Al(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (х.ч.), $Ca(NO_3)_2$ (х.ч.), TiO_2 (ч.д.а.), V_2O_5 (ч.д.а.). Получение никелатов стронция осуществляли твердофазным методом в несколько этапов. Схема синтеза и условия получения на последней стадии представлены в таблице 1 и на рисунке 1 соответственно.

Таблица 1. Составы оксидов, условия их получения

№ п/п	Состав	Условия получения (температура спекания, время выдержки, среда)
1	Sr_3TiNiO_7	T = 1320–1330°C; t = 30 ч; в токе O_2
2	$Sr_3Ti_{0,5}Al_{0,2}Ni_{1,3}O_{7-\delta}$	T = 1280–1300°C; t = 20 ч; в токе O_2
3	$Sr_{2,5}Ca_{0,5}TiV_{0,5}Ni_{0,5}O_7$	T = 1320–1330°C; t = 30 ч; в токе O_2

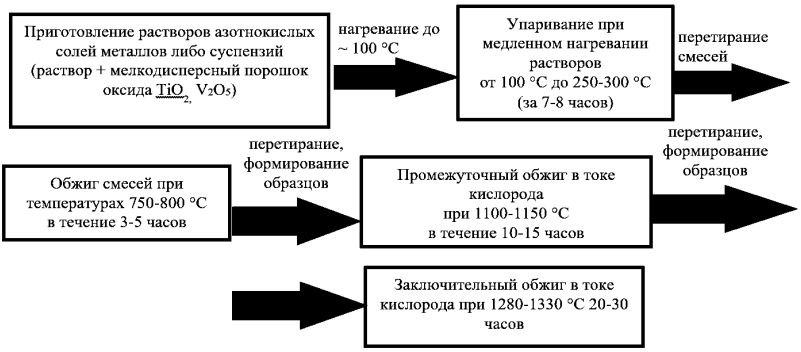


Рисунок 1. Схема синтеза никелатов из азотнокислых солей

Были приготовлены три ЭР-суспензии с содержанием полученных никелатов стронция 15 масс.%. В качестве дисперсионной среды использовали синтетическое масло Mobil. Получены кривые течения суспензий на приборе Physica MCR301 с использованием измерительной системы цилиндр-цилиндр для скоростей сдвига 0,01–1000 c^{-1} в электрическом поле напряженностью E = 0–3,5 кВ/мм при T = 20 °С (рисунок 2). Для кривых наблюдается различие во времени достижения установившегося течения в зависимости от приложенного электрического поля.

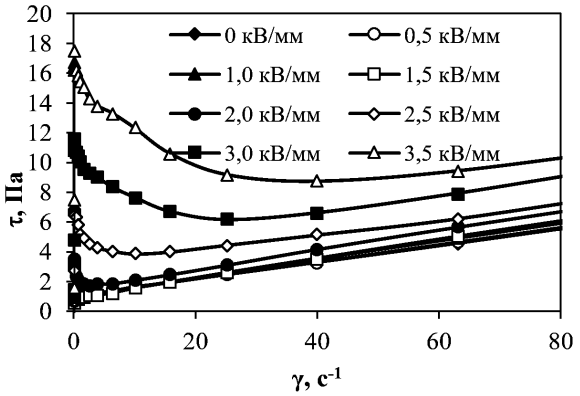


Рисунок 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в диапазоне γ = 0,01–80 c^{-1} при различных напряженностях электрического поля *E* для ЭР-суспензии, содержащей 15 масс.% $Sr_3Ti_{0,5}Al_{0,2}Ni_{1,3}O_{7-\delta}$,

Для ЭР-суспензий никелатов, были определены диэлектрические характеристики с использованием измерителя иммитанса Е7-20 в диапазоне частот 0,1–1000 кГц (рисунок 3). Самым высоким значением ε′ обладает суспензия на основе $Sr_3Ti_{0,5}Al_{0,2}Ni_{1,3}O_{7-\delta}$, что говорит о большей ее поляризации. Полученные значения ε″ от частоты f очень малы (ε″ ~ 0,01–0,04) по сравнению со значениями ε″ для других ЭР-суспензий, например [3] на основе TiO_2, модифицированного Al, где ε″ ~ 0,12–

0,21. Таким образом, можно сделать вывод, что основной вклад в поляризацию ЭРЖ на основе никелатов вносит действительная компонента диэлектрической проницаемости. На кривой зависимости ε″(*f*) (рисунок 3*б*) не наблюдается пиков, характерных для Максвелл-Вагнеровской поляризации в диапазоне частот 0,1—1000 кГц. Эти результаты согласуются с данными, полученными в [1] для суспензий с $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ и указывают на то, что в суспензиях никелатов наблюдается другой тип поляризации — структурный, возникающий в диапазоне частот $f < 0{,}1$ кГц. Он, в частности, характерен для материалов частиц дисперсной фазы, имеющих слоистую структуру.

На рисунке 4 представлены графики зависимостей напряжения сдвига τ и плотности тока j, от напряженности поля.

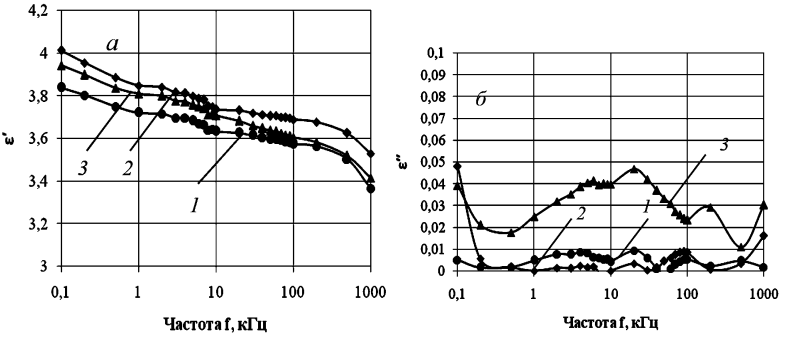
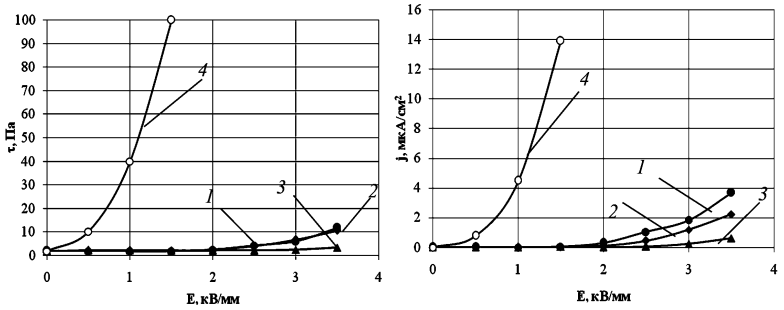


Рисунок 3. Зависимость действительной ε′ (а) и мнимой ε″ (б) части диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля для ЭР-суспензий



1 – Sr_3TiNiO_7; *2* – $Sr_3Ti_{0,5}Al_{0,2}Ni_{1,3}O_{7-\delta}$; *3* – $Sr_{2,5}Ca_{0,5}TiV_{0,5}Ni_{0,5}O_7$; *4* – TiO_2/7 мол.% Al [3]

Рисунок 4 – Зависимости напряжения сдвига (*а*) и плотности тока (*б*) от напряженности электрического поля при $\dot{\gamma} = 15$ с$^{-1}$; T = 20 °C для ЭР-суспензий на основе никелата стронция и оксида титана, модифицированного алюминием

Сравнивая кривые течения *1–3* можно отметить, что наличие катионов алюминия и титана в образцах вносит больший вклад в увеличение ЭР-активности (в ~ 5–6 раз) по сравнению с введением катионов кальция и ванадия (рис. 4, кривая *3*). При этом плотность тока сохраняется невысокой для всех соединений никелатов. Так, согласно результатам [3] ЭР-суспензии TiO_2, модифицированного 7 мол.% Al (рис. 4, кривая *4*) имеют высокую плотность тока (j ~ 14 мкА/см^2). Таким образом, результаты исследования показали, что использование сложнооксидных никелатов стронция в качестве дисперсной фазы в ЭР-суспензиях позволяет получить низкие значения плотности тока *j* (до 4 мкА/см^2 при E = 3,5 кВ/мм). Данная особенность делает возможным их применение в качестве дисперсной фазы для термостабильных ЭР-суспензий.

ЛИТЕРАТУРА
1. H. Bose, A Trendler. Comparison of electrorheological and electric properties of ER fluids based on different materials // Proc. 7th int. conf. on electrorheological fluids and magnetorheological suspensions; World Scientific, Singapore (R. Tao, Ed.). 2000. P. 80–87.
2. J.-B. Yin, X.-P. Zhao. Preparation and electrorheological characteristic of Y-doped BaTiO3 suspension under dc electric field // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. P. 3650–3659.
3. E. V. Korobko, Z. A. Novikova, A. N. Murashkevich, I. M. Kharlamova Effect of the filler composition on the electrorheological response of dielectric suspensions in an enlarged temperature range // J. of Intelligent Mat. Syst. and Struct. 2017. Vol. 28. DOI: 10.1177/1045389X17704073.
4. S. Krohnus, P. Punkenheimer and A. Loidi. Colossal dielectric constants in La15/8Sr1/8NiO4 / // IOP Conf. Series: Mat. Sci. and Engin. 2010. Vol. 8. DOI:10.1088/1757-899X/8/1/012014.
5. Т. И. Чупахина и др. Структура и диэлектрические свойства «B»-замещенных никелатов лантана // Инженерный вестник Дона. 2015. №2. http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2015/2904. 12.05.2017.

Изучение реологических свойств полимерных материалов в режиме больших и малых периодических деформаций

Надежда Анатольевна Черпакова, Ольга Александровна Кондратьева

Алтайский государственный технический университет,
Барнаул, Россия

nadja-cherpakova@mail.ru

Оценка числа релаксационных процессов при моделировании соотношений линейной вязкоупругости. Осциллирующие деформации при сдвиге являются эффективным способом исследования сложных жидкостей. При малых амплитудах, они настолько малы, что измерение не возмущает микроструктуру данного образца.

Метод малоамплитудного динамического сдвига - один из стандартных методов исследования реологических свойств материалов. При его применении исследуемый образец деформируется с частотой ω по гармоническому закону с заданной малой амплитудой $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$. Под малой амплитудой понимается такая величина деформации, при которой возникающие в материале напряжения прямо ей пропорциональны. В этом случае временная зависимость напряжения также является гармоникой $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$.

Необходимость учета множественных релаксационных процессов при моделировании динамики растворов и расплавов полимеров не вызывает сомнения. Решение этой задачи для подавляющего большинства реологических моделей находят, создавая их многомодальные приближения [1-2].

При этом часто удается разделить параметры модели, отвечающие за области линейной и нелинейной вязкоупругости. Соотношения нелинейной вязкоупругости определяют особенность реологических моделей и здесь пока не рассматриваются. В то же время соотношения линейной вязкоупругости, полученные в области малых градиентов скорости, приводят к похожим выражениям и оценка параметров реологических моделей, которых может быть достаточно много, в этом случае представляет научный интерес.

Одной из важных характеристик линейной вязкоупругости являются компоненты динамического модуля: модуль сдвига и модуль потерь, зависимости которых от частоты выглядят так:

$$G'(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{n} \frac{\omega^2 \tau_\alpha \eta_\alpha}{1 + (\omega \tau_\alpha)^2}; \; G''(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{\omega \eta_\alpha}{1 + (\omega \tau_\alpha)^2}.$$

Здесь ω — частота,τ_α — набор времен релаксации, η_α — набор сдвиговых вязкостей; $\alpha = 1,2,\ldots,n$; n — число учитываемых релаксационных процессов.

Таким образом, может быть поставлена следующая задача: подобрать значения τ_α и η_α, так, чтобы минимизировать отклонение, например, методом наименьших квадратов, расчетных величин от экспериментальных данных. Решение этой задачи содержит несколько этапов:

Зафиксируем набор τ_α.

Подберем η_α^1 — минимизируя зависимость G' от частоты ω от экспериментальных данных.

Подберем η_α^2 — минимизируя отклонения зависимости G'' от частоты ω.

В качестве искомых зависимостей вязкости возьмем

$$\eta_\alpha = (\eta_\alpha^1 + \eta_\alpha^2)/2 .$$

Эти этапы можно легко реализовать в одной из вычислительных сред, например, в Excel или MATLAB [5].

Не останавливаясь на деталях вычислений, посмотрим, как влияет n-число мод на точность построенных моделей. Это связано с тем, что в литературе часто рассматривается десяти- и более модовые приближения. Так как в дальнейшем полученные модели используются для описания более сложных течений, например, течений в сходящихся каналах, расчеты которых требуют существенных затрат машинного времени, то возникает вопрос, не является ли такое число учитываемых мод при оценке соотношений линейной вязкоупругости чрезмерным.

Для этого построим частотные зависимости компонент динамического модуля для одного, трех и пяти модовых приближений.

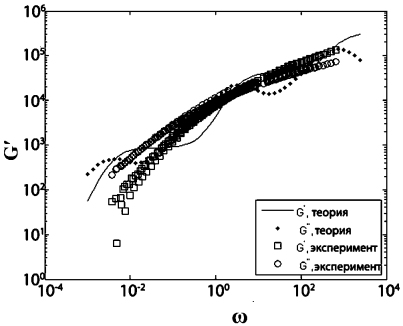


Рисунок 1. Зависимость компонент динамического модуля от частоты для трехмодового приближения

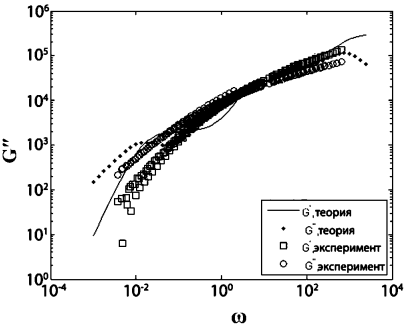


Рисунок 2. Зависимость компонент динамического модуля от частоты для пятимодового приближения

При этом расчеты показывают, что одномодовое приближение позволяет адекватно описывать частотные зависимости G′ (ω) и G″ (ω) в диапазоне двух десятых порядков.

В то же время приближения с тремя и пятью временами релаксации, как видно из рисунков 1 и 2, позволяют перекрывать по частоте диапазон в шесть порядков. И если для трех мод на расчетных зависимостях видны точки перегиба, то для пяти и более мод этого уже не наблюдается.

В итоге приведенный анализ показал, что для обеспечения необходимости точности расчетов по реологическим моделям нет необходимости учитывать большое число мод. Для инженерных расчетов достаточно учитывать три или пять релаксационных процесса.

Нелинейные эффекты при моделировании больших осциллирующих колебаний на основе модифицированной реологической модели Виноградова—Покровского. Анализ вязкоупругих свойств

различных материалов при наложении больших периодических деформаций относится к важнейшим и наиболее распространенным способам характеристики этих веществ.

На основе модифицированной реологической модели Виноградова-Покровского [1-2], были выполнены численные расчёты, наложения периодических деформаций с большой амплитудой на течения полимерных жидкостей. Особенностью этой модели является учет тензорного характера коэффициента трения бусинок, который определен наведенной анизотропией сдвигового потока.

Было проведено моделирование колебаний как с большой, так и с малой амплитудой. При исследовании предполагалось, что образец подвергался деформациям с частотой ω по гармоническому закону с заданной большой амплитудой γ_0: $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$. Отклик материала представляет собой зависимость напряжения от времени. Отклик при периодическом деформировании материала с больший амплитудой уже не является правильной гармоникой. Это подтверждается как результатами моделирования (рисунок 3), а также экспериментами.

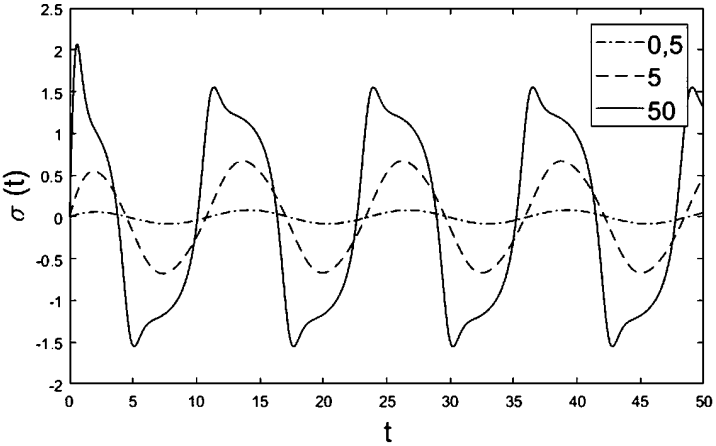


Рисунок 3. Изменение отклика материала при увеличении амплитуды деформирования материала

При исследовании поведения материала при больших деформациях, была получена нелинейность вязкоупругих свойств, которую можно интерпретировать, с помощью построения фигур Лиссажу. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод об увеличении нелинейности отклика образца при увеличении амплитуды колебаний.

Для линейного вязкоупругого поведения фигуры Лиссажу являются эллипсами, а при нелинейном отклике образца преобразуются в фигуры различной формы[3].

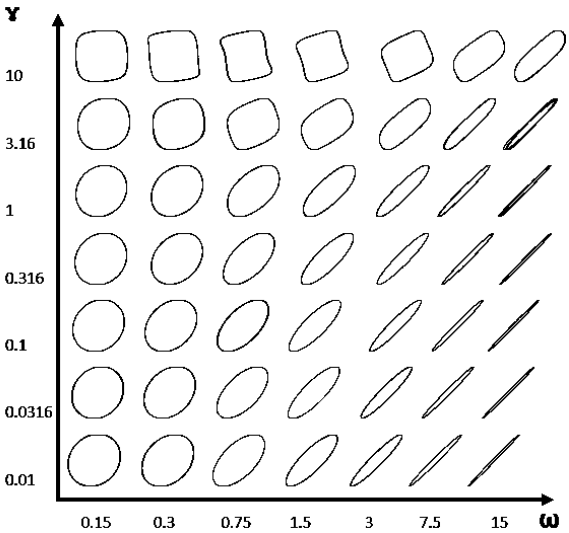


Рисунок 4. Изменение фигур Лиссажу при увеличении амплитуды, при различной частоте колебаний

На рисунке 4 представлены фигуры Лиссажу, при различных амплитуде и частоте. Нелинейность механического поведения при больших деформациях отражается в неэллиптичности фигур Лиссажу.

В ходе сравнительного анализа полученных результатов с известными ранее экспериментальными и теоретическими данными [4], можно сделать вывод, что модель позволяет достаточно точно описать поведение полимерных материалов при наложении больших периодических деформаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Алтухов, А. С. Гусев, Г. В. Пышнограй, К. Б. Кошелев Введение в мезоскопическую теорию текучих полимерных систем: монография/ АлтГПА, Барнаул, 2012. С. 121.

2. Гусев А.С., Пышнограй Г.В. Частотные зависимости динамических характеристик линейных полимеров при простом сдвиге // Механика композиционных материалов и конструкций. 2001. Т. 7. № 2. С. 236—245.

3. С. О. Ильин, А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин Применение метода высокоамплитудных гармонических воздействий для анализа свойств полимерных материалов в нелинейной области механического поведения // Высокомолекулярные соединения Серия А, 2014, том 56, № 1, С. 99—112.

4. Randy H. Ewoldt, A. E. Hosoi, and Gareth H. McKinley New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear (LAOS) // Hatsopoulos Microfluids Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139.

Реологические свойства расплавов на основе сополимера САН и нанонаполнителей

Екатерина Александровна Чумасова[1,2],
Сергей Владимирович Котомин[1],
Игорь Дмитриевич Симонов-Емельянов[2]

[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
[2] Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

Katyapogarcity@mail.ru

В настоящее время полимерные композиционные материалы на основе термопластичной матрицы находят широкий спектр применения. Поскольку основная масса термопластов перерабатывается через расплав, исследование реологических свойств прекурсоров нанокомпозитов представляет собой первостепенную задачу. В качестве нанонаполнителей широко используют различные виды углеродных нанотрубок, графенов, диоксидов титана, фуллеренов и т.д. В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации наноалмазов детонационного синтеза (ДНА) и слоистого алюмосиликата монтмориллонита Closite 30B на реологические свойства термопласта. В качестве полимерной матрицы был выбран сополимер акрилонитрила и полистирола марки А20С-333 фирмы Toray Industries Inc. (ПТР = 26 г/10 мин, плотность 1,07 г/см^3). Для наполнения полимеров использовали ДНА (ПУОО-СХ марка 96), синтезированный на комбинате «Электрохимприбор», г. Лесной, представляющий собой порошок светло-серого цвета (ТУ 95-98 Ж83-Р1229 ТУ) с массовой долей ДНА в порошке не менее 98%, насыпной плотностью 0,2 г/см^3, истинной плотностью 3.4 г/см^3, удельной поверхностью 350 м^2/г, диаметр частиц которого составляет 4—6 нм, параметр ϕ_{max} (упаковка частиц, максимальная доля наполнителя) ~ 0,29 об.д. и монтмориллонит Closite 30B фирмы Southern Clay Products Inc., диаметр частиц которого составляет ~6 нм, удельная поверхность 750 м^2/г, насыпная плотность 0,31 г/см3, истинная плотность 2,4 г/см^3, параметр ϕ_{max} ~ 0,54. О распределении наночастиц ДНА и глины и их размерах в термопласте судили по спектрам мутности и кривой Геллера с помощью колориметра КФК-2. Исследование влияния концентрации ДНА и глины на реологические свойства термопласта САН марки А20С-333 проводили на капиллярном реометре Rosand (фирма Malvern, Великобритания). В приборе имеется две вискозиметрические камеры с капиллярами конечной и нулевой длины. На первом

реализуется параболический профиль скоростей, т.е. пуазейлевское течение, на втором – сходящееся течение, отвечающее растяжению расплава. Показано, что продольная вязкость всегда выше сдвиговой, причем с повышением степени наполнения эта разница возрастет. Показано, что при введении наночастиц в оптимальной концентрации в термопластичную матрицу наблюдается их агломерация, которая сопровождается анамальным поведением дисперсной системы со снижением вязкости. Анализ концентрационной зависимости сдвиговой вязкости показал, что на ней имеется минимум при содержании дисперсных наполнителей ~ 0,2-0,4% об.

Изменение вязкостных свойств водоугольных суспензий при добавлении карбонатного шлама водоочистки

А.Р. Шайхутдинова[1], А.О. Макарова[1], Д.В. Ермолаев[2], О.С. Зуева[1], Ф.И. Бурганова[1], Д.Р. Салихзянова[1], Э.Р. Зверева[1]

[1] Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия
[2] Исследовательский центр проблем энергетики КазНЦ РАН, Казань, Россия

alenkadar369@gmail.com

В последние годы возрос интерес к использованию в малой и средней энергетике угля и нетрадиционных видов топлива. В ближайшей перспективе прогнозируется повышение роли угля в топливно-энергетическом балансе страны, что связано с его крупными запасами. Однако экологические ограничения требуют разработки и внедрения новых угольных технологий, обеспечивающих высокую полноту использования топлива в энергетических системах и комплексах с целью повышения их экономичности, надежности, безопасности и снижения вредного воздействия на окружающую среду. Решение указанных проблем может быть достигнуто при создании конкурентоспособных технологий переработки угля и утилизации отходов в виде суспензионных угольных топлив [1-3]. Использование водоугольного топлива (ВУТ) позволяет решить ряд вопросов, связанных с транспортировкой угля в ряде случаев более экономичным и пожаробезопасным видом транспорта - трубопроводным. При этом исключаются потери, связанные с ухудшением качества топлива: процессами окисления, выветривания, пыления, смерзания и т.п., что является важным элементом энергосбережения и ресурсосбережения при транспортировке энергоносителей, решении проблем

развития энергетики городов и регионов, энергетических систем и комплексов.

Транспортировка ВУС и надежность их трубопроводного транспорта в значительной мере определяется физическими характеристиками этих систем - в первую очередь реологическими свойствами. Реологические методы необходимы для изучения процессов структурообразования в дисперсных системах в зависимости от химического состава, температуры дисперсионной среды, количества и вида твердых компонентов и т.п., и для прогнозирования структурно-механических свойств дисперсных материалов в условиях воздействия факторов внешней среды.

Целью данного исследования явилось изучение реологических свойств ВУТ при различных концентрациях присадок обезвоженного карбонатного шлама. Карбонатный шлам, образуемый в процессе коагуляции и известкования природных вод на тепловых электростанциях, с производственной точки зрения является отходом. Как продукт, полученный химическим осаждением, он обладает комплексом специфических физико-химических свойств, в частности, высокой дисперсностью, пористостью и поверхностной активностью. По своему строению и качествам обезвоженный карбонатный шлам близок к наноструктурным образованиям. В качестве присадки к топливу целесообразно использовать тонкодисперсную фракцию обезвоженного карбонатного шлама с размером частиц не более 0,09 мм с суммарным содержанием карбонатов кальция и магния не менее 85 %. Накопленные объемы шлама водоподготовки, а также их ежегодный прирост являются неограниченным ресурсом для того, чтобы начать массовое и планомерное применение обезвоженного карбонатного шлама в энергетической отрасли в качестве доступной и дешевой присадки к различным видам топлива. Выбор карбонатного шлама в качестве присадки диктовался полученными нами ранее хорошими результатами по улучшению реологических свойств топливных мазутов при использовании данной присадки [4,5].

Предварительные результаты, полученные нами для проб водоугольного топлива, приготовленного на основе тощего угля Кузнецкого месторождения в присутствии карбонатного шлама в концентрации 0.5 мас. %, показали возможность значительного снижения вязкости ВУТ при использовании шлама (рис. 1) в случае нагрева топлива до температур 65 ^{o}C и 75 ^{o}C [6]. Однако при транспортировке ВУТ температура топливной суспензии должна быть другой. В данной работе было проведено изучение с помощью вискозиметра Энглера ВУ-М-ПХП условной вязкости ВУТ в диапазоне температур 30–45 ^{o}C. Основной целью работы было исследование концентрационных зависимостей условной вязкости и определение наиболее оптимальных значений концентрации присадки – карбонатного шлама.

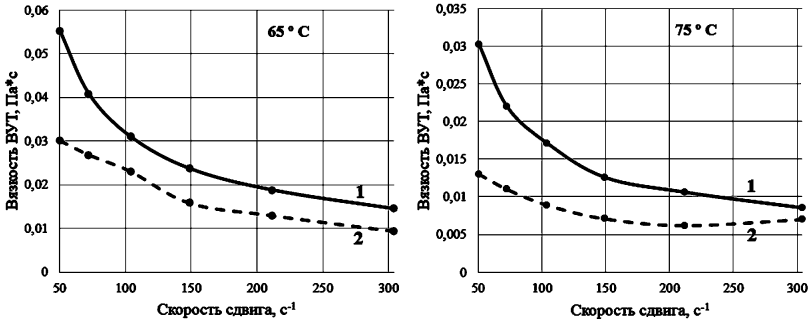


Рис. 1. Зависимость динамических вязкостей проб чистого водоугольного топлива (**1**) и ВУТ с добавлением 0.5 мас. % карбонатного шлама (**2**) от скорости сдвига при температурах 65 °С, 75 °С

Приготовление образцов водоугольной суспензии проводилось следующим образом: дробленый уголь из бункера направлялся на измельчение в вибрационную мельницу. Полученная угольная пыль просеивалась на отдельные фракции. Частицы с определенными размерами взвешивались и подавались в смеситель, в который дозировалась дистиллированная вода из мерной емкости и готовилась водоугольная суспензия путем перемешивания компонентов. В данной работе были изучены водоугольные суспензии с размерами частиц угля 0.09÷0.125 мм и 0.005÷0.01. Доля угля в суспензии составляла 30%. Концентрация присадки – обезвоженного карбонатного шлама варьировалась от 0 до 0.5 мас. % (были взяты значения 0, 0.1, 0.3, 0.5 мас. %).

Результаты экспериментальных исследований представлены в виде концентрационных зависимостей условной вязкости ВУТ (рис. 2).

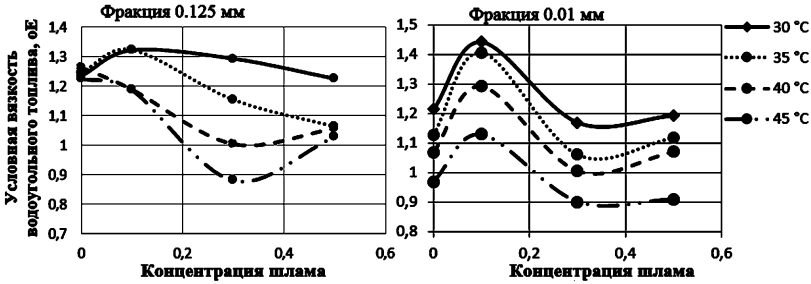


Рис. 2. График зависимости условной вязкости ВУТ от концентрации присадки — карбонатного шлама для двух фракций частиц угля при различных температурах

При анализе полученных кривых обнаружено достаточно сильное изменение условной вязкости композиционного водоугольного топлива в зависимости от концентрации и температуры образца. Введение малых количеств карбонатного шлама (0.1 мас. %) приводило к увеличению вязкости ВУТ. При добавлении 0.3 мас. % карбонатного шлама вязкость образцов снижалась до своего минимального значения. Дальнейшее увеличение концентрации приводило к росту условной вязкости. Поскольку по своему строению и свойствам частицы обезвоженного карбонатного шлама являются наноструктурными образованиями, проведенные эксперименты относятся к воздействию наночастиц на поведение жидких гетерогенных систем. В наших предыдущих работах на основании анализа литературных данных, описывающих вязкость растворов и расплавов гетерогенных систем различного состава в присутствии наночастиц, выявлены особенности механизма влияния внедряемых наноструктурных образований на реологические характеристики дисперсных систем, в том числе на вязкостные характеристики различных видов углеводородного топлива [7,8]. Для объяснения реологического поведения нефтяных и водоугольных гетерогенных систем нами было предложено использовать выдвинутую ранее модель гетеросфер [8] – областей дополнительного структурообразования дисперсионной среды вокруг наночастиц в жидкости, приводящих при некоторой достаточно малой концентрации наночастиц к послойному сдвиговому течению. С помощью этой теории можно объяснить наблюдаемые эффекты.

Воздействие малых концентраций карбонатного шлама сводится к поглощению наиболее жидкой фракции дисперсионной среды и к повышению вязкости ВУТ. Увеличение концентрации присадки до 0.3 мас. % приводит к возникновению внутреннего структурообразования вокруг частиц шлама. Указанная концентрация способствует образованию структур с малопрочными коагуляционными контактами по плоскостям, определяющим значительное развитие пластичных деформаций, приводящих к послойному сдвиговому течению и снижению вязкости.

Проведенные исследования вязкости композиционного водоугольного топлива при различных концентрациях карбонатного шлама и температурах позволили определить оптимальные значения концентрации присадки в исследованных образцах топлива, составляющие 0.3 мас. % и позволяющие значительно уменьшить вязкость ВУТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-00731-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Наноматериалы и нанотехнологии в энергетике /Под редакцией Шамсутдинова Е.В. и Зуевой О.С. Казань, изд-во Каз. гос. энерг. ун-та. В 2 томах.

2. Зверева Э.Р., Лаптев А.Г., Ганина Л.В. // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2007. № 11-12. С. 12-18.
3. Zvereva E.R., et al. // International Journal of Pharmacy & Technology. 2016. Vol. 8 (4). P. 26744–26752.
4. Зверева Э.Р., Мингалеева Г.Р., Хабибуллина Р.В., Ахметвалиева Г.Р. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 73–75.
5. Zvereva E.R., et al. //Material Science Forum. 2016. Vol. 870. P. 666-670.
6. Зверева Э.Р. и др. Улучшение эксплуатационных и экологических характеристик жидких органических котельных топлив добавками, включающими углеродные нанотрубки // Отчет за 2016 г. по гранту РФФИ № 16-08-00731. – 81 с.
7. Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V., Makarova A.O. // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11. P. 2950-2954.
8. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. Влияние углеродных наноматериалов на реологические характеристики гетерогенных систем / Сборник статей XXIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» – Москва: ИФХЭ РАН, 2016. С. 279-288.

Улучшение реологических свойств тяжелого котельного топлива при добавлении углеродных нанотрубок

А.Р. Шайхутдинова[1], Э.Р. Зверева[1], А.О. Макарова[1], Д.В. Ермолаев[2], Ю.К. Монгуш[1], О.С. Зуева[1]

[1] Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия
[2] Исследовательский центр проблем энергетики КазНЦ РАН, Казань, Россия

alenkadar369@gmail.com

Мазут продолжает играть важную роль в топливно-энергетическом балансе нашей страны. В последние годы наблюдается устойчивая тенденция снижения качества топлива, поступающего на предприятия топливно-энергетического комплекса, в том числе на тепловые электрические станции, котельные и предприятия нефтедобычи и нефтепереработки, обусловленная увеличением в топливе доли тяжелых остаточных фракций за счет более глубокой переработки нефти. Улучшение технологических свойств топлива возможно при введении в них специальных веществ – присадок. В последнее время при создании нетрадиционных присадок к маслам и топливам используются методы и материалы нанотехнологий, в том числе функциональные наноразмерные структуры, дисперсии в маслах и топливах, нанокатализаторы горения, моющие нанокомпоненты и др. Уменьшение вязкости топлива, приводящее к снижению энергетических затрат при его перекачке по трубопроводам, разгрузке из цистерн и подаче в котел, имеет принципиальное значение

в целях энергосбережения. Известно, что для улучшения реологических свойств жидких гетерогенных систем, к которым относятся и топливные мазуты, могут быть использованы малые добавки наночастиц любой природы, в том числе углеродные нанотрубки [1,2]. Для объяснения эффектов, наблюдавшихся в гетерофазных системах, были предложены различные механизмы снижения вязкости, объяснявшие изменение морфологии композита и переход к стратифицированному (послойному) течению. При исследовании концентрационных кривых зависимостей вязкости рассматриваемых жидкостей было отмечено наличие минимумов при некоторой концентрации наночастиц [2].

Все вышесказанное дает основания для изучения возможностей использования углеродных наноматериалов с целью улучшения эксплуатационных и экологических свойств органического котельного топлива, в том числе совместно с другими наноструктурными добавками, уже доказавшими ранее свою эффективность. Следует отметить, что углеродные нанотрубки, несмотря на то, что они являются биологически неразлагаемыми веществами, полностью сгорают вместе с топливом, поскольку состоят из чистого углерода, а их каталитические свойства приводят к более полному сгоранию других компонентов топлива. Целью данной работы явилосьнахождение оптимальной концентрации углеродных нанотрубок, добавляемых в тяжелые топливные мазуты для улучшения их реологических свойств, а также степени снижения вязкости полученного композиционного топлива.

В качестве добавок были использованы многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) углеродного наноматериала «Таунит» (http://www.nanotc.ru), диспергированные в водной дисперсии додецилсульфата натрия (ДСН, анионный ПАВ) с концентрацией 100 мМ и в дипроксамине (хорошо растворимый в маслах неионогенный ПАВ, http://www.kazanorgsintez.ru). Выбор указанных ПАВ диктовался их распространенностью и имеющимся у авторов опытом работы с ними [3-7]. В качестве котельного топлива были взяты образцы высокосернистого топочного мазута марки М100 производства Нижнекамского НПЗ, используемого на ТЭЦ г. Казани в качестве аварийного и резервного топлива. Следует отметить, что пробы одинаковой марки чистого мазута М100, но различных месторождений достаточно сильно отличаются по вязкостным и другим свойствам.

Проведенные нами опыты по исследованию реологических свойств мазута с добавлением углеродных нанотрубок, диспергированных в водных растворах анионного ПАВ – додецилсульфата натрия, доказали существование снижения вязкости при введении достаточно большого количества УНТ (0,82 мас. %) [3]. Использовать углеродные нанотрубки в таких концентрациях нерентабельно. Поэтому в качестве более пригодной среды диспергирования для УНТ был выбраннеионогенный ПАВ — Дипроксамин-157 производства КАЗАНЬОРГСИНТЕЗ

(http://www.kazanorgsintez.ru), обычно использующийся в качестве деэмульгатора и ингибитора парафиноотложений. Предварительные результаты исследования динамической вязкости данного композиционного топлива при температурах 65 °С и 75 °С приведены на рис. 1.

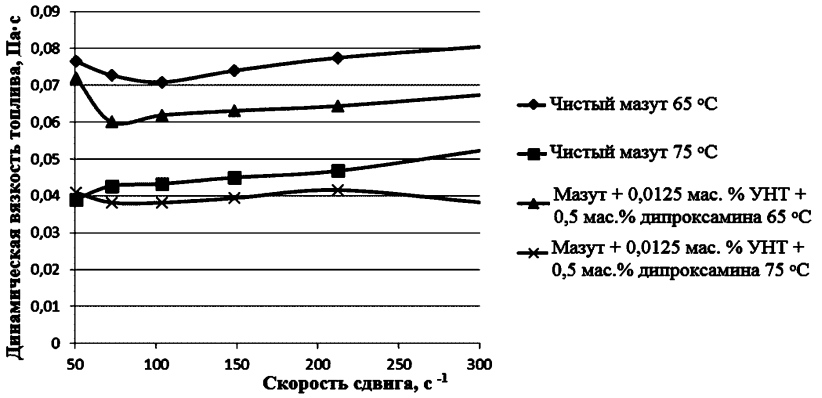


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости проб чистого мазута и мазута с добавлением 0.0125мас. % УНТ, диспергированных в дипроксамине, от скорости сдвига

При проведении исследований с помощью ротационного вискозиметра Rheomat RM 100 угловая скорость вращения цилиндра варьировалась от 50 до 300 $с^{-1}$. Определялся вращающий момент, пропорциональный тангенциальному напряжению в кольцевом зазоре, который преобразовывался в электрический сигнал. Значения вязкости вычислялись при помощи встроенного микропроцессора, анализирующего изменения крутящего момента и скорости сдвига. Работа вискозиметра управлялась с персонального компьютера через программное обеспечение «VISCO-RM SOFT».

Полученные результаты хорошо описываются предложенной в работе [8] концепцией гетеросфер – дополнительного структурообразования дисперсионной среды вокруг наночастиц в жидких гетерогенных системах. В частности, ход кривых рис. 1 говорит о том, что наличие углеродных нанотрубок приводит к изменению внутренней структуры топочного мазута, характеризуемой возникновением структурной сетки, связывающей большие ассоциаты молекул высокомолекулярных алканов или смолисто-асфальтеновых компонентов. Углеродные нанотрубки сами начинают играть роль структурообразующих центров, вокруг которых под действием избыточной поверхностной энергии наночастиц

образуются упорядоченные слои компонентов материала матрицы. Механическое воздействие приводит к разрушению связей, т.е. к уменьшению вязкости.

Согласно теории гетеросфер, особую роль приобретают концентрационные зависимости вязкости, позволяющие определить оптимальную концентрацию наночастиц, соответствующую почти полному структурированию в объеме образца. В этом случае гетеросферы становятся разделенными тонкими прослойками оставшейся менее плотной части дисперсионной среды. При этом плоскость скольжения от приложенной деформации будет приходитьсяименно на эту прослойку, приводя к возникновению послойного сдвигового течения и, соответственно, резкому уменьшению вязкости для небольшой области концентраций. Последующее увеличение концентрации наночастиц приводит к сцеплению гетеросфер и увеличению кинематической вязкости.

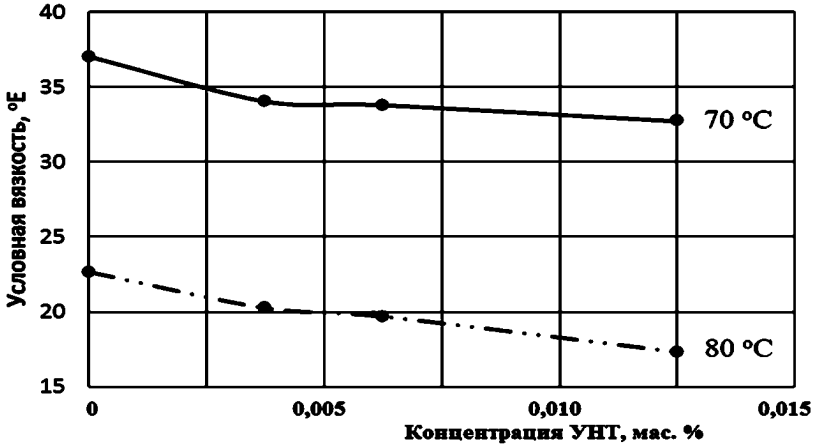


Рис. 2. Зависимость условной вязкости проб мазута от концентрации УНТ для температур 70 °С и 80 °С.

В связи с вышесказанным нами была исследована на вискозиметре Энглера ВУ-М-ПХП условная вязкость очередных проб мазута марки М100 в зависимости от концентрации углеродных нанотрубок (рис. 2). К сожалению, исследованная нами фракция топлива отличалась очень большими значениями вязкости и не соответствовала образцу, исследованному ранее (рис. 1). Полученные нами кривые в исследованной области концентраций не имеют минимума в отличие, например, от аналогичных зависимостей для водоугольного топлива. Значения условной вязкости понижаются по мере увеличения концентрации углеродного

наноматериала.Скорее всего, это говорит о том, что для образцов такого тяжелого топлива оптимальная концентрация УНТ не была достигнута.

Таким образом, проведенные нами исследования вязкости образцов топливного мазута показали возможность улучшения его реологических свойств при введении присадки – углеродного наноматериала в концентрации 0,0125 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16–08–00731–а).

ЛИТЕРАТУРА
1. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. Влияние углеродных наноматериалов на реологические характеристики гетерогенных систем / Сборник статей XXIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» – Москва: ИФХЭ РАН, 2016. С. 279-288.
2. Пыхтин А.А. и др. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 4. С. 113-117.
3. Зверева Э.Р. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 5 (597). С. 15–19.
4. Zvereva E.R., et al. //Material Science Forum. 2016. Vol. 870. P. 666-670.
5. Губайдуллин А.Т. и др. //Известия АН. Сер. химическая. 2016. № 1. С. 158–166.
6. A.O. Borovskaya, B.Z. Idiatullin, O.S. Zueva // J. Phys. Conf. Ser., 2016. Vol. 690. № 012030.
7. Зуева О.С. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 5. С. 1–7.
8. Мокочунина Т.В. Упрочняющее модифицирование продуктов нефтепереработки углеродными наночастицами. Дисс. на соискание уч. степени к.т.н. Москва, 2015.

Изучение процесса отверждения эпоксиаминного связующего, модифицированного полиариленэфиркетоном

М.К. Шмарова, В.А. Костенко, М.В. Шустов, М.Л. Кербер, И.Ю. Горбунова

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

marya.shmarova@yandex.ru

Изучение процессов отверждения очень важно при получении материалов с заданными свойствами. Особенности процесса структурирования определяют технологию получения связующих, степень отверждения (т.е. неизменность свойств в процессе эксплуатации) и конечные эксплуатационные характеристики. Поэтому исследование процесса отверждения композиций на основе реакционно-способных олигомеров и их математическое описание являются важными задачами.

В настоящей работе процесс отверждения системы эпоксидный олигомер — диаминодифенилсульфон, модифицированной полиариленэфиркетоном, исследовалась различными методами: дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), динамическим механическим анализом (ДМА), вискозиметрией при различных температурах. Методом ДМА фиксировалось изменение модуля упругости и тангенса угла механических потерь в процессе отверждения, методом ДСК – выделение теплоты в процессе отверждения композиции, вискозиметрией – изменение вязкости. Важной задачей также было сравнить экспериментальные данные, полученные различными методами, и определить адекватно ли они описывают процесс отверждения на различных этапах.

Наиболее распространенным методом исследования процессов отверждения реакционно-способных олигомеров является метод дифференциальной сканирующей калориметрии. В данной работе этот метод использовался для изучения изменения степени превращения в процессе отверждения; «калориметрическая» степень отверждения β_K определяется по относительному количеству тепла, выделившегося к моменту времени t:

$$\beta_K = \frac{Q(t)}{Q_M}$$

где $Q(t)$ — тепловой эффект химической реакции при изотермическом протекании реакции за время t; Q_M — общий тепловой эффект химической реакции, полученный в сканирующем режиме при скорости нагрева 1 °С/мин.

Введение модификатора не меняет общего характера кинетики процесса отверждения, однако, приводит к незначительному снижению скорости реакции. Вероятно, уменьшение скорости отверждения обусловлено тем, что добавление термопластичного компонента приводит к повышению вязкости реакционной смеси. Кроме того, происходит уменьшение концентрации реакционных групп из-за разбавления отверждающейся композиции термопластом.

Изучение процесса отверждения эпоксиаминной композиции проводили методом динамического механического анализа. Были получены значения зависимости динамического модуля упругости G' и тангенса угла механических потерь tg δ в зависимости от времени отверждения при различных температурах. Характер кривых G' — $t_{отв}$ также свидетельствует о том, что введение полиариленэфиркетона приводит к замедлению процесса отверждения.

Данные ДСК и ДМА показывают, что введение в систему термопластичного модификатора не приводит к изменению механизма протекания реакции отверждения. Это свидетельствует о том, что модификатор не принимает участие в процессе отверждения системы, а занимает свободные участки в трёхмерной сетке.

Также были получены зависимости вязкости от времени отверждения композиции. Введение термопласта в эпоксидные смолы существенно увеличивает вязкость полимерной композиции, и, следовательно, ведёт к уменьшению подвижности системы, что в свою очередь вызывает замедление реакции отверждения. В процессе отверждения на отдельных участках происходит снижение вязкости системы, что свидетельствует о выделении модификатора в отдельную фазу. Такое явление может быть объяснено процессом фазового разделения в системе, инициированным процессом отверждения.

При сопоставлении данных, полученных тремя различными методами в процессе отверждения, можно отметить, что метод ДСК и вискозиметрический метод информативны на начальных стадиях процесса отверждения, в то время как метод ДМА фиксирует изменения, происходящие в системе, когда изменение характеристик, оцениваемых другими методами уже не происходит. Калориметрические методы являются наиболее чувствительными к изменению степени сшивания на начальных этапах процесса, но при приближении системы к стеклованию регистрация изменения теплового потока практически прекращается. В то же время вклад образования новых химических связей при больших степенях превращения очень значителен. Основные изменения модуля упругости и температуры стеклования происходят после завершения реакции по калориметрическим данным.

Таким образом, в ходе изучения процесса отверждения показано, что введение модификатора в систему не оказывает влияние на химизм и кинетику процесса отверждения. Кинетическое уравнение для описания процесса отверждения модифицированной и не модифицированной систем остаётся постоянным. Метод ДСК информативен на начальных стадиях процесса отверждения; в ходе отверждения происходит выделение модификатора в отдельную фазу.

Регулирование реологических свойств тяжелых нефтяных дисперсных систем в присутствии поверхностно-активных добавок

Н.В. Яковец, О.Н. Опанасенко, Н.П. Крутько, Ю.Н. Шемет

Институт общей и неорганической химии НАНБ, Минск, Беларусь

yakov25@tut.by

В настоящее время при добыче, транспортировке и переработке тяжелых нефтей для оптимизации технологических процессов необходимо регулировать их структурно-механические и реологические свойства. С точки зрения коллоидной химии, они представляют собой лиофильные системы, в которых дисперсная фаза – асфальтены, дисперси-

онная среда – смолы и жидкие углеводороды. На устойчивость подобных нефтяных дисперсных систем (НДС) сильное влияние будут оказывать стерический и структурно-механический факторы стабилизации [1, 2]. Их можно оценить по изменению реологических свойств системы, которые определяются толщиной адсорбционно-сольватных слоев, характеризующихся определенной упругостью, что вызывает расклинивающее давление, которое в совокупности с внешним давлением действует на частицы асфальтенов, стремясь их раздвинуть, оттолкнуть друг от друга, препятствуя коагуляции частиц дисперсной фазы. Использование в качестве диспергирующих агентов нефтерастворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) является одним из способов стабилизации НДС и предотвращения отложения асфальтенов, так как ПАВ будут окружать соседние асфальтеновые молекулы, образуя стерические коллоиды, подобно природным смолам [3].

Цель работы — изучение влияния катионных и неионогенных этоксилированных ПАВ на реологические свойства и устойчивость модельных НДС.

Объекты исследования. Модельные НДС, в качестве которых использовали 40-% коллоидные растворы нефтяного битума гель-типа и 8 % растворы смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в толуоле, содержащие 1 мас. % исследуемых **ПАВ**: **катионных** (октадецилпропилендиамин **(ОПДА)**, алкиламидоимидазополиамин **(АИПА)**, метил-бис-(олеоилэтил)-2-гидроксиэтиламмонийметосульфат (**ЭЧАС**)) и **этоксилированных неионогенных** (алкилдиамин (R= $C_{12}H_{25}$÷$C_{18}H_{37}$, *n* (ОЭ) = 3—6) — **(ОЭ)-АДА)**, бутиловый эфир кокосового жирного спирта (R = $C_{12}H_{25}$÷$C_{18}H_{37}$, *n* (ОЭ) = 10) – **(ОЭ)-БЭКС)**, этилендиамин тетрабис-(этоксилат-блок-пропоксилат)-тетрол, (n (ОЭ) = 64) — **(ОЭ-ОП)-ЭДА**). Порошкообразные САВ были выделены из битума по методу Гольде. Групповой химический состав битума: асфальтены — 31,80, смолы — 38,59, ароматические – 20,56 и насыщенные углеводороды —9,06 мас. %; а САВ — 65,2 мас. % асфальтенов и 34,8 мас. % смол.

Методы исследования. Изучение реологических свойств НДС было проведено при 20 ^{0}С методом ротационной реометрии на вискозиметре «Rheotest-2» (RHEOTEST Messgeräte Medingen GmbH, Германия) с использованием коаксиальных цилиндров. Толщину адсорбционно-сольватных слоев и степень сольватации в модельных НДС рассчитывали на основе вискозиметрических исследований при скоростях сдвига 40,5—1312 с$^{-1}$ [3]. Степень сольватации *S* определяли как отношение: $S = \varphi/\varphi_0$, где φ_0 и φ — объемные доли сухой дисперсной и сольватированной фаз. Толщину адсорбционно-сольватных слоев (δ) рассчитывали, используя следующие выражения:

$$\frac{D}{D_0} = \sqrt[3]{\frac{\varphi}{\varphi_0}}, \ \delta = \frac{D - D_0}{2},$$

где D_0 — средний размер частиц, D — искомый диаметр частиц с адсорбционно-сольватным слоем [4].

При расчете δ принимали, что в растворах САВ образуются ассоциаты со средним размером частиц $D_0 = 15 \ \ 10^{-9}$ м, а в растворах битума $D_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ м.

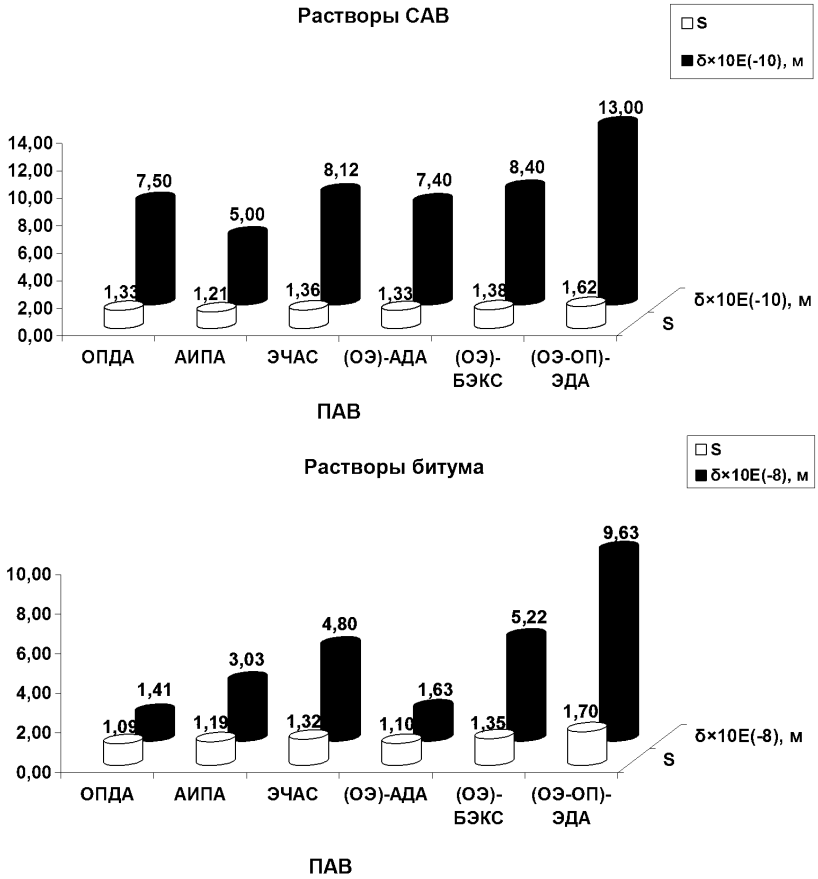
Результаты и их обсуждение. Для модельных НДС были получены зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига и реологические кривые течения, рассчитаны структурно-реологические параметры: условный статический и динамический пределы текучести; граничное напряжение, соответствующее предельному разрушению структуры; значения наибольшей и наименьшей пластической (бингамовской) вязкости; отношения пределов, являющихся показателями прочности структуры и характеризующих размер структурных элементов [3].

Установлено, что вид зависимостей эффективной вязкости от скорости сдвига для исследуемых модельных НДС характеризует реостабильные (нелинейно-вязкие) коллоидные системы, так как наблюдается отклонение от течения истинно вязких жидкостей, что свидетельствует об аномалии вязкости.

Добавление ПАВ к раствору битума приводит к повышению эффективной вязкости, по сравнению с исходной НДС, что, вероятно, связано с тем, что для коллоидных растворов, содержащих асфальтены, характерно возникновение сверхмицеллярного структурообразования. Помимо асфальтенов, в исследуемых НДС присутствует еще достаточно большое количество реакционноспособных смол и насыщенных углеводородов, которые способны вступать в межмолекулярные взаимодействия друг с другом и с ПАВ.

Для НДС, содержащих ПАВ, на реологических кривых течения выражена небольшая область условно-упругих деформаций и наблюдается наличие двух пределов текучести, что свидетельствует о наличии твердообразных структур и указывает на коагуляционное структурообразование в системе, при котором взаимодействие частиц происходит при их соприкосновении через сохраняющиеся равновесные прослойки дисперсионной среды. Введение ПАВ в НДС приводит к тому, что разрушение структуры НДС наблюдается при более высоких значениях граничного напряжения, определенных при скорости сдвига 1312 $с^{-1}$, что свидетельствует о повышении прочностных свойств структур, образованных в дисперсионной среде. Лиофобные группы ПАВ, способные к адсорбции, будут закрепляться на поверхности частиц, лиофильные участки молекул ПАВ, располагаясь в дисперсионной среде, сохраняют способность к тепловому движению. При сближении частиц происходит перекрытие лиофильных частей адсорбционных слоев ПАВ, которое вызывает появление сил отталкивания энтропийной природы, т.е. в

данном случае будет действовать стерический фактор стабилизации системы, что подтверждается результатами определения S и δ в модельных НДС, приведенными на рисунке.



Рисунок, Результаты определения показателей S и δ в модельных НДС в присутствии исследуемых ПАВ

В результате проведенных исследований установлено, что добавление ПАВ в НДС предохраняет асфальтеновые частицы от коагуляции благодаря действию защитных адсорбционно-сольватных слоев, причем наиболее плотные слои из катионных ПАВ образует ЭЧАС, а при использовании неионогенных ПАВ — (ОЭ-ОП)-ЭДА. Анализ полученных результатов позволил установить прямую зависимость роста степени сольватации частиц НДС и толщины адсорбционно-сольватных слоев

на их поверхности с увеличением степени этоксилирования молекулы ПАВ: **(ОЭ)-АДА < (ОЭ)-БЭКС < (ОЭ-ОП)-ЭДА.** В то время, как для катионных ПАВ в исследуемых модельных НДС подобной зависимости от количества амино- и других функциональных групп не наблюдается.

Сравнительный анализ структурно-реологических параметров и результатов определения толщины адсорбционно-сольватных слоев в НДС, модифицированных ПАВ, показал, что неионогенное ПАВ – блок-сополимер окиси этилена и пропилена на основе этилендиамина (ОЭ-ОП)-ЭДА – оказывает наиболее сильное влияние на изменение реологических свойств НДС, по сравнению с другими исследуемыми ПАВ, что связано с его разветвленным химическим строением, включающим в состав большое количество амино- и оксиэтилированных функциональных групп, что приводит к увеличению степени сольватации и толщины адсорбционно-сольватных слоев, повышению прочности структуры. Это будет препятствовать агрегированию частиц САВ, позволит лучше экранировать частицы САВ, предотвратить их коагуляцию и обеспечить агрегативную устойчивость НДС.

ЛИТЕРАТУРА
1. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification // Advances in colloid and interface science. 2009. № 145. P. 42–82.
2. Sheu E.Y., De Tar M.M., Storm D.A. Rheological properties of vacum residue fractions in organic solvents // Fuel. 1991. Vol. 70, № 10. P. 1151–1156.
3. Яковец Н.В., Опанасенко О.Н., Крутько Н.П. Реологические свойства модельных нефтяных дисперсий в присутствии ПАВ // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2014. №. 1. С.12–15.
4. Главати О.Л. Физикохимия диспергирующих присадок к маслам. Киев: Наук. думка. 1989. 184 с.

Исследование температурной зависимости реологических характеристик MIM-фидстока на основе порошка стали марки 4140

А.Н. Муранов, А.Б. Семенов, Д.Б. Голодец

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

MuranovAlecs@mail.ru

Совершенствование современных технологий изготовления деталей машин и приборов имеет две важные цели: повышение качества и характеристик материала в готовой детали; снижение стоимости, длительности и сложности технологического процесса переработки материала-заготовки в готовую деталь. Достижение этих целей, в частности,

обеспечивается за счет развития технологий, реализующих восходящий процесс создания материала и детали, когда деталь и материал формируются одновременно, а повышение качества материала в детали, достигается за счет возможности многомасштабного управления структурой материала. Так, область производства металлических изделий максимальной сложности сегодня занимают технология аддитивного производства (AM — additive manufacturing) и технология инжекционного литья порошковых композиций (PIM — powder injection molding), в основе которых лежит концепция восходящего процесса создания готовой детали с одновременным управляемым процессом создания мезомасштабной структуры её материала из порошков с заданной микроструктурой и химическим составом. При этом, особенности названных технологий предопределяют их следующее разделение: AM технология актуальна для единичного и мелкосерийного производства изделий, а PIM технология — для крупносерийного и массового производств. PIM технология позволяет изготавливать не только детали из металла (MIM — metal injection molding), но и керамические детали (CIM — ceramic injection molding). Однако 90 % рынка PIM изделий в настоящее время составляют именно изделия на основе металлических порошков. PIM технология, ставшая серьезным конкурентом традиционным технологиям литья и механообработки металлических деталей, горячего литья керамических изделий, порошковым технологиям, вытесняет эти технологии там, где делается упор на массовое производство точных деталей сложной конфигурации из труднoперерабатываемых сплавов и керамик.

Технология MIM основана на смешивании металлических порошков заданного состава с полимерным связующим, последующем впрыске этой смеси, называемой фидсток, в формообразующую полость литейной формы, отверждении отливки под давлением, извлечении отвержденной заготовки детали (зеленая деталь – деталь из полимера, наполненного металлическим порошком), удалении полимерного связующего (дебиндинг) и последующем спекании пористой металлической детали, в результате чего получается готовая (конечная) деталь. При необходимости, после спекания готовая деталь подвергается дополнительной механической и химико-термической обработке.

Многообразие возможных сочетаний дисперсный наполнитель – полимерная связующая смесь, приводит к существенному различию как количественно, так и качественно свойств такого литьевого композиционного материала — фидстока, что, в свою очередь, приводит к необходимости экспериментального исследования характеристик каждого конкретного фидстока. Результаты таких исследований являются основой для совершенствования как самих фидстоков и их характеристик, так и определения оптимальных технологических режимов переработки кон-

кретного фидстока в изделие. Так, целью настоящего исследования является определение зависимости реологических характеристик фидстока на основе порошка стали 4140 от температуры, что необходимо для выбора оптимальных режимов его переработки.

Объектом настоящего исследования является фидсток на основе порошка конструкционной легированной стали марки 4140 (аналог стали 38ХМА отечественной номенклатуры, а также стали 42CrMo4 в соответствии с номенклатурой Европейского союза), данная марка стали имеет широкое применяется в массовых изделиях оружейного назначения. Данный фидсток произведен компанией «ТСК» (г. Санто-Доминго, Доминиканская республика) [1], и имеет в своей основе 61,8 % по объему порошка стали 4140 с размером сферических частиц от 3 до 22 мкм (средний диаметр частиц D_{50} = 7—11 мкм), а в качестве связующего выступает полимерная смесь на основе полипропилена, воска, стеариновой кислоты и малого количества ПАВ, компатибилизаторов и аддитивов-модификаторов [2]. В России, данный фидсток перерабатывается в конечные изделия компанией ООО «Рифмет Про» (г. Дзержинск, Россия) [3].

Для выявления фазовых переходов компонентов в полимерной связующей смеси фидстока был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии, измерения проводились на приборе ДСК Netzsch DSC 204F1 со скоростью нагрева 10 К/мин, измеренная калориметрическая кривая представлена далее (Рисунок 1).

Из рисунка 1 хорошо видно, что область плавления воска в составе полимерной смеси лежит в диапазоне от 55 до 85 °С, а область плавления полипропилена — в диапазоне от 135 до 165 °С, при этом в условиях инертной атмосферы (аргон), исследуемый материал после 165 °С вплоть до 195 °С не претерпевает каких-либо изменений и все компоненты полимерной связующей смеси находятся в состоянии расплава.

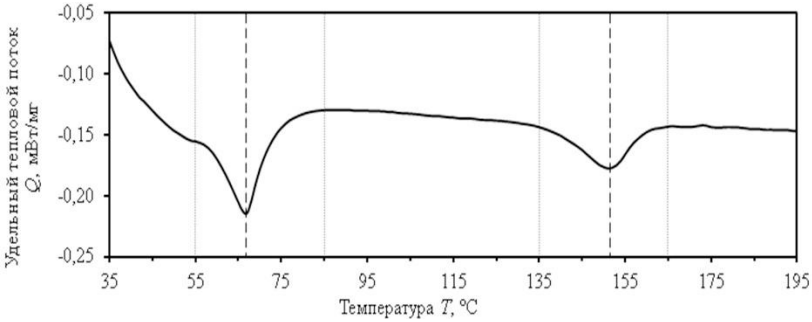


Рисунок 1 – Калориметрическая кривая исследуемого фидстока при скорости нагрева 10 К/мин

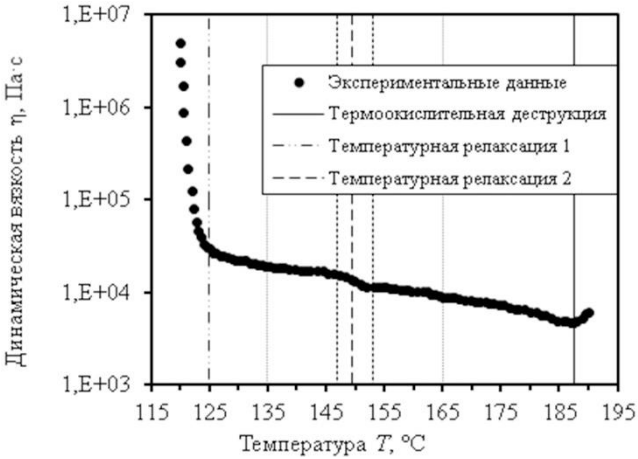


Рисунок 2. Зависимость динамической вязкость исследуемого фидстока при частоте 10 $с^{-1}$.

Для определения зависимость динамической вязкости от температуры (Рисунок 2) для исследуемого фидстока был использован метод ротационной вискозиметрии, а сами измерения проводились на приборе Malvern Kinexus Pro при скорости сдвига 10 $с^{-1}$.

Из рисунка 2 видно, что область температурной релаксации, связанная с существенным понижением динамической вязкости исследуемого материала, находится вблизи 125°C, что существенно выше температуры плавления воска (≈ 67°C), объем которого составляет от 50 до 62 % от объема полимерной связующей смеси. При этом изменение динамической вязкости фидстока, связанное с плавление полипропилена, объем которого составляет от 31 до 38 % объема полимерной смеси – ничтожно, а сама область этой температурной релаксации существенно уже (от 147°C до 153°C), чем область плавления полипропилена (от 135 до 165 °C), при этом, температурные пики плавления полипропилена и соответствующей температурной релаксации, практически совпадают и равны 150 ± 1°C. Кроме того, измеренная зависимость динамической вязкости показывает, что в условиях нормальной атмосферы, наблюдается термоокислительная деструкция исследуемого фидстока при температурах выше 185°C, что приводит к повышению его вязкости.

Изменение динамической вязкости исследуемого фидстока является термически активируемым процессом, и при температурах выше 165 °C, когда все компоненты полимерной связующей смеси находятся

в состоянии расплава зависимость вязкости от температуры удовлетворительно описывается активационным уравнением Френкеля-Андраде (1):

$$\eta(T) = A_1 \cdot \exp \frac{E_1}{R \cdot T} ,$$

здесь E_1 — энергия активации, равная 39,3148 кДж/моль; A_1 — коэффициент пропорциональности, равный 18,46 сПа·с; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К. Однако, для описания эффектов, связанных с изменением характера зависимости вязкости при температурных релаксациях материала ниже 165 °С, предпочтительно использование зависимостей типа Фогеля-Фулчера—Таммана (VTF) либо Вильямса—Ланделла—Ферри (WLF).

Исходя из проведенного экспериментального исследования и последующего анализа, для фидстока на основе порошка стали марки 4140, производства компании «ТСК» (г. Санто-Доминго, Доминиканская республика), выявлено, что в условиях нормальной атмосферы, рекомендуемый температурный диапазон его переработки (литья) лежит в диапазоне от 170 °С до 185°С, когда все компоненты полимерной связующей смеси находятся в состоянии расплава, а вязкость фидстока минимальна. Повышение температуры фидстока в условиях нормальной атмосферы приводит к повышению его вязкости из-за термоокислительной деструкции, которая, впрочем, не наблюдается в условиях инертной атмосферы вплоть до температуры 195°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Официальный сайт компании "ТСК": [сайт]. URL: http://tck-feedstock.com/ (дата обращения: 12.05.2017).
2. Coleman A.J., Murray K., Kearns M.[et al]. Effect of Particle Size Distribution on Processing and Properties of Metal Injection Moulded 4140 and 4340 // Sandvik Osprey Ltd.: Technical papers. URL: http://smt.sandvik.com/globalassets/global/ downloads/products_downloads/metal_powders/technical_papers/effect-of-particle-size-distribution-on-processing-and-properties-of-mim-4140-and-4340.pdf (дата обращения: 12.05.2017).
3. Официальный сайт компании ООО «Рифмет Про»: [сайт]. URL: http://rifmet.ru/ (дата обращения: 12.05.2017).

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Айдарова С.Б. 98
Алтунина Л.К. 109
Алфёрова М.В. 24
Андрианова Я.В. 27
Антусёва А.В. 31
Артыкова Д.М. 204
Артыкова Д.М-К. 33
Асадов С.М. 35
Ахметвалиева Г.Р. 39,43

Баранов А.Б. 47
Белова И.А. 142
Беркович А.К. 77
Богданова Ю.Г. 8
Богословский А.В. 109
Бойцова А.А. устн.док.
Бойцова Т.А. 146
Буканова Е.Ф. 118
Бурганова Ф.И. 39, 220
Быков А.Г. 51
Быкова Н.Ю. 55

Вагнер С.А. 59
Варфоломеева Л.А. 64
Вережников В.Н. 73
Виноградов М.И. 77, 69
Воронько Н.Г. 133, 182
Воропаев А.Ю. 73
Вьюхин В.В. 190

Гафиятуллина С.И. 94
Герасин В.А. 177, 194
Голова Л.К. 69
Голодец Д.Б. 234
Голубев Я.В. 69, 77
Горбунова И.Ю. 228
Грачев В.С. 81
Гусева М.А. 177

Деркач С.Р. 24, 182
Дремук А.П. 142

Елина Н.А. 86
Ерасов В.С. 90
Ермолаев Д.В. 39, 43, 220, 224
Есимова О.А. 204
Еськова Е.В. 118

Жигалова О.Л. 113
Задымова Н.М. 12,125, 186

Зверева Э.Р. 39, 43, 220, 224
Зуева О.С. 43, 220, 224

Ибатуллин И.М. 94
Исаева А.Б. 98
Калугина А.Д. 101
Камалов А.Н. 94
Кербер М.Л. 228
Клюева В.В. 105
Кожевников И.С. 109
Козинец Т.А. 113
Колотова Д.С. 24
Кондратьева О.А. 214
Кондрашева Н.К. устн.док.
Коробко Е.В. 210
Корыпаева В.В. 118
Костенко В.А. 228
Котомин С.В. 219
Кравченко И.В. 59
Крупская В.В. 122
Крутько Н.П. 230
Кузнецов Р.А. 122
Куликов-Костюшко Ф.А. 125
Куличихин В.Г. 14, 64
Куранова Л.К. 182
Куренков В.В. 194
Кускильдина Ю.Р. 31
Кучина Ю.А. 182

Литвинец И.В. 129
Лознецова Н.Н. 162
Лукша О.В. 113

Магсумова А.Ф. 155
Мадыбекова Г.М. 98
Макаревич Н.А. 146
Макаров И.С. 69
Макарова А.О. 43, 220, 224
Маклакова А.А. 133
Малкин А.И. 162
Малкин А.Я. 135, устн.док.

Махнач Л.В. 210
Менделеев Д.И. 177
Миняев М.Е. 177
Миронова М.В. 135
Михайлова М.С. 138
Монгуш Ю.К. 43, 224
Муранов А.Н. 234
Мусабеков К.Б. 33, 204
Мусина А.Д. 129

Назарова О.В. 142
Небогина Н.А. 129
Носков Б.А. 51

Овчинников М.М. 150
Опанасенко О.Н. 113, 230

Паламарчук И.А. 146
Панферова В.А. 90
Патлажан С.А. 59
Пахомов П.М. 27, 150
Перевозова Т.В. 150
Петрунина Е.С. 155
Печерский Г.Г. 31
Плетнев М.Ю. 86, 90
Покидько Б.В. 86
Потешнова М.В. 125, 174
Прозорова И.В. 129
Пыхтин А.А. 158

Ролдугин В.И. 14
Рязанцева А.А. 162

Савенко В.И. 162
Савицкий Д.П. 167
Саламаха О.В. 170
Салихзянова Д.Р. 39, 220
Семенов А.Б. 234
Симакова Г.А 138
Симонов Я.И. 174
Симонов-Емельянов И.Д. 47, 158,219
Скворцов И.Ю. 64, 101
Скворцова З.Н. 14, 81
Слоболинский С.О. 177
Смагина В.В. 142
Соколан Н.И. 182
Соколов В.Н. 122
Соколов С.А. 174
Стасьева Л.А. 109
Суриков П.В. 64

Тажибаева С.М. 33, 204
Тао М. 186
Тетюкова Е.П. 190
Тихомиров В.А. 194
Ткачук Г.А. 190
Топоров Ю.П. 162
Траскин В.Ю. 18, 207
Трегубова Ю.Б. 197
Трофимова Л.Е. 200
Тымчук А.Ф. 170
Тюсюпова Б.Б. 33, 204

Урьев Н.Б. 22

Фархутдинова Д.А. 207
Френкин Э.И. 135

Хабибуллина Р.В. 39
Хайдапова Д.Д. 105
Харламова И.М. 210
Хафизов В.А. 155
Хижняк С.Д. 27, 150
Хотимский В.С. 101

Чернов М.С. 122
Черных В.Я. 55
Черпакова Н.А. 214
Чикова О.А. 190
Чумасова Е.А. 219

Шабеко А.А. 101
Шайхутдинова А.Р. 220, 224
Шарипова А.А. 98
Шемет Ю.Н. 113, 230
Ширяев А.А. 162
Шмарова М.К. 228
Шустов М.В. 228

Юдин В.П. 73

Яковец Н.В. 230
Январёв Р.В. 122
Яхяева С.Т. 118

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок