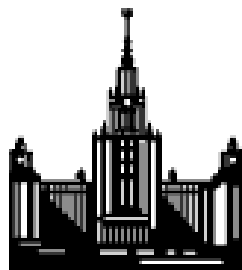
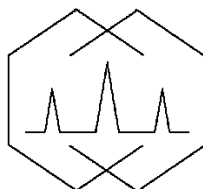


Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Научный совет по коллоидной химии  
и физико-химической механике РАН  
Реологическое общество  
им. Г.В. Виноградова

## **III КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

**“РЕОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ  
МЕХАНИКА ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМ”**

Программа и материалы конференции



**10-15 мая 2011 г.**

**г. Суздаль**

УДК 52 135:541.186/6

В сборнике помещены программа и материалы конференции молодых ученых, организованной Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, Научным советом по коллоидной химии и физико-химической механике РАН, Реологическим обществом им. Г.В. Виноградова. Тематика докладов охватывает широкий круг актуальных проблем реологии полимеров, дисперсных, биомедицинских и пищевых сред, а также физико-химической механики гетерофазных систем.

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

Ответственный редактор

член-корреспондент РАН, профессор  В.Г. Куличихин

Редакторы-составители:

кандидат технических наук

Л.И. Иванова

доктор химических наук

З.Н. Скворцова

© Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева РАН

© Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Оргкомитет.....	12
Программа конференции.....	13

### ЛЕКЦИИ

Алтухов Ю.А., Каракулова И.В., Никитина О.А.

«Влияние неньютоновских свойств жидкости на движение частиц вдоль стенки»

“Influence of non-Newtonian behavior of a fluid on the particle movement along a wall” .....23

Герасин В.А.

«Полимерные композиты с наноразмерными слоистыми алюмосиликатными наполнителями»

“Polymer composites with nanosize layered aluminosilicate fillers” .....24

Проценко П.

«Энтальпия смешения как определяющий фактор термодинамических и кинетических особенностей смачивания в металлических системах»

“Enthalpy of mixing as key factor for wetting thermodynamics and kinetics in metallic systems” .....28

Семаков А.В.

«Новые методы и приборы реологических испытаний полимерных материалов»

“New methods and devices for rheological testing of polymer materials” .....30

Скворцова З.Н.

«Эффект Ребиндера»

“The Reh binder effect” .....31

Стельмах Л.С.

«Реодинамика и теплообмен в процессах твердофазной технологии композиционных материалов»

“Rheodynamics and heat exchange in firm phase technologies of composite materials” .....32

Траскин В.Ю.

«Физико-химия землетрясений и цунами»

“Physico-chemistry of earthquakes and tsunami” .....33

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В., Трегубова Ю.Б.

«Модель гауссовых субцепей и имитационное моделирование поведения макромолекулы»  
 “A model of Gaussian sub-chains and imitation of the macromolecule behavior” .....34

Аршакян Г., Проценко П.

«Анизотропия смачивания в системе насыщенный водный раствор NaCl/  
 монокристаллический NaCl»  
 “Wetting anisotropy in saturated NaCl water solution/ monocrystalline NaCl system” .....36

Бабич О.В., Косянчук Л.Ф., Гетманчук И.П., Бусько Н.А., Шумский В.Ф.

«Влияние олигомерного азоинициатора на реокинетику формирования in situ смеси  
 ПММА/ПУ и морфологию конечных материалов»  
 “Effect of the oligomer azoinitiator both on rheokinetics of a formed in situ PMMA/PU  
 blend and morphology of produced materials” .....37

Баранов В.В., Баранов В.В., Калашникова И.С., Самсонова Н.Н., Тверитин А.Л.

«Капиллярно-спектрометрические способы определения вязкостных свойств капиллярной  
 крови»  
 “Capillary-spectrometric methods of determination of flow properties of capillary blood” .....39

Березовский Ю.М., Андреев В.Н., Шпаков И.Ю.

«Метод расчета скорости сдвига при испытании сред Гершеля-Балкли в ротационном  
 вискозиметре типа Серле»  
 “A method of shear rate calculation in deformation of the Herschel-Bulkley medium in a  
 rotational Searle viscometer” .....41

Болтенко Ю.А.

«Влияния дозировки рецептурных компонентов на изменение реологических свойств  
 пшеничного теста после замеса и качество готовых хлебобулочных изделий»  
 “Influence the dosage of prescription components to modify the rheological properties of  
 wheat dough after kneading and quality of finished bakery products” .....45

- Быкова Н.Ю., Попова Н.В., Харичков А.А., Прищепа О.А.  
 «Определение технологических свойств ржаной хлебопекарной муки по реологическим характеристикам ржаного теста»  
 “Determination of technological properties of rye flour according to rheological characteristics of rye dough” .....47
- Веденеева Ю.В., Маклакова А.А.  
 «Влияние полисахаридов на реологические свойства гелей желатины»  
 “The influence of polysaccharide chitosan on the rheological properties of gelatin gels” .....50
- Газизуллин И.Ф., Муралев А.Е.  
 «Исследование влияния фосфоновых кислот на рекристаллизационную ползучесть кальцита»  
 “Effect of phosphonic acids on calcite pressure solution” .....52
- Гончар А.Н., Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е., Савицкая Т.А., Шеймо Е.В.  
 «Особенности реологического поведения растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте»  
 “Rheological behavior features of cellulose solutions in orthophosphoric acid” .....54
- Грицкова И.А., Каданцева А.И., Шестаков А.М.  
 «Катионные поверхностно-активные вещества различной природы для синтеза полимерных суспензий с положительным зарядом частиц»  
 “Cationic surfactants of different nature for the synthesis of polymer suspensions with positive charge” .....56
- Гусев С., Шехирев М., Проценко П.  
 «Смачивание гидроксиапатита расплавом NaCl. Механизм растекания и термодинамические характеристики границ раздела фаз»  
 “Wetting of hydroxyapatite by molten NaCl/ Mechanism of spreading and thermodynamics of interfaces” .....57
- Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Рукавишников В.Н.  
 «Повышение прочности керамики полимеризацией бутилметакрилата в порах»  
 “Increasing to toughness of the ceramics by polymerization monomer inwardly porous” .....59

Емельянов Д.Н., Томилина А.В., Горшкова Н.В.

«Влияние гидрофобных взаимодействий на структурообразование водных растворов сополимеров акриловой кислоты с ее алкиловыми эфирами»

“Influence of hydrophobic interactions on the structure of aqueous solutions of copolymers of acrylic acid and alkyl ethers” .....61

Жгун П.А.

«Энергия межзеренных границ в поликристаллах NaCl»

“Grain boundaries energy in NaCl polycrystals” .....63

Зубов Д.Н., Жгун П.А., Породенко Е.В.

«Изучение диффузии гелия в поликристаллах хлорида натрия»

“Study of helium diffusion in sodium chloride polycrystals” .....64

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

Курганов А.А.

«Изучение пористости структуры полимерного монолита»

“Investigation of porosity of polymer monolithic structure” .....66

Иванов Р.А., Соболева О.А.

«Избирательное смачивание гидрофобизованного стекла растворами смесей лизоцим-ионогенное ПАВ»

“Selective wetting of hydrophobic glass by mixed solutions of lysozyme and ionic surfactants”...68

Иванов К.В., Агафонов А.В.

«Электрореология наноразмерных материалов синтезированных по темплатному золь-гель методу и по типу ядро-оболочка»

“Electrorheological effect of nanoscale materials synthesized by template sol-gel method and type of core-shell” .....70

Ильин С.О.

«Реология высококонцентрированных суспензий, используемых для получения электрореологических сред»

“Rheology of highly concentrated suspensions used for electrorheological media” .....72

Ионова В.Г., Костырева М.В., Шабалина А.А., Варакин Ю.Я., Горностаева Г.В.,  
Кунцевич Г.И.

«Особенности реологии эритроцитов и биохимические маркеры дисфункции эндотелия  
сосудов на разных этапах развития атеросклероза МАГ у пациентов с артериальной  
гипертонией и хронической цереброваскулярной патлогией»

“RBC rheological features and biochemical markers of endothelial function in atherosclerosis  
development different stages in patients with chronic cerebrovascular pathology  
background arterial hypertension” .....74

Ионова В.Г., Варакин Ю.Я., Горностаева Г.В., Сазанова Е.А., Сергеенко Н.П.

«Эффекты гелиогеофизических возмущений на гемореологические  
параметры крови здоровых людей»

“Effects of heliogeomagnetic disturbances on haemorheological parameters of human” .....76

Карпушкин Е., Duszkova-Smrckova M., Jiri Michalek and K. Dusek

«Реологические исследования гидрогелей полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата  
в режиме сдвиговых деформаций»

“Rheological investigations of polymer hydrogels of 2-hydroxyethylmetacrylate  
in shearing deformations” .....78

Козырева Е.В., Юкина О.В., Шиповская А.Б.

«Реология умеренно концентрированных растворов смесей  
хитозана с полиэтиленоксидом»

“The rheology of semi-concentrated chitosan-polyethylene oxide solutions” .....79

Кравченко И.В., Патлажан С.А.

«Реология двухслойной системы вязких жидкостей в режиме неустойчивого  
течения сдвига»

“The rheology of two-layer system of viscous fluids in the unsteady shear flow” .....80

Макаров А.В., Рогова Е.А., Подольская Т.И., Кузьмин Н.И.

«Реологические свойства концентрированных растворов высокомолекулярного  
полиакрилонитрила в ДМСО»

“Rheology of the high-molecular polyacrylonitrile concentrated solutions in DMSO” .....81

- Малахов С.Н., Белоусов С.И., Праздничный А.М., Чвалун С.Н.  
 «Получение ультратонких волокон из расплавов полимеров методом электроспиннинга.  
 Влияние вязкости расплава полимера на характеристики получаемого материала»  
 “Formation of ultra-thin polymer fibers by electrospin method. Influence of polymer  
 melt viscosity on the properties of the obtained material” .....83
- Мизова И.Х., Черных В.Я.  
 «Влияние режима пластикации маргарина на его реологические свойства и качество  
 булочных изделий»  
 “Influence of mastication regime margarine on its rheological properties and the quality  
 of baked goods” .....84
- Миронова М.В.  
 «Реологические свойства MQ-смола»  
 “Rheological properties of MQ-Resins” .....88
- Михайлова Д.А., Нурлыева Г.Д., Кузнецова О.А., Ахмерова Л.З., Вольфсон С.И.,  
 Охотина Н.А.  
 «Упруго-гистерезисные свойства динамических термоэластопластов,  
 модифицированных нанонаполнителем»  
 “The elastic-hysteresis properties of dynamically vulcanized thermoelastoplastics  
 modified nanofiller” .....89
- Молодова А.А., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н.  
 «Влияние структурно-реологического состояния пропитывающих растворов на  
 физико-механические свойства акриловых сополимеров, армированных тканью»  
 “Influence of structural and rheological state of soaking solutions on  
 the physic-mechanical properties of acrylic copolymers reinforced by fibre” .....91
- Надом Х., Афонин Г.Л., Третьяков И.В., Пышнограй Г.В., Пышнограй И.Г.,  
 Алтухов Ю.А.  
 «Некоторые решения системы уравнений динамики полимерных сред в  
 одномерном приближении»  
 “Some solutions of the dynamic equations for polymeric media  
 in one-dimensional approximation” .....93



- Паршин Д.А., Стельмах Л.С., Столин А.М., Баронин Г.С.  
 «Математическое моделирование СВС-экструзии при использовании наноматериалов в качестве металлической связки»  
 “Mathematical modeling of SHS extrusion, using nanomaterials as metal bond” .....95
- Пересторонина З.А., Булкина А.К., Петрова Г.П., Баранец И.В., Колобаева М.М.,  
 Хвостик Г.М., Курлянд С.К.  
 «Механические и реологические свойства композиций на основе полярного каучука и полиолефина»  
 “Mechanical and rheological properties of composites based on polar rubber and polyolefin” .....96
- Поломских В.С., Мизотин М., Проценко П.В.  
 «Алгоритм автоматической обработки данных гравиметрического седиментационного анализа»  
 “Automatic treatment of gravimetric sedimentation data: procedure development” .....97
- Попова Н.В., Руденко И.С., Черных В.Я.  
 «Разработка методик контроля реологических характеристик ржаного и пшеничного теста»  
 “Development of control methods for rheological characteristics for rye and wheat dough” .....99
- Руденко А.Е., Гуревич Б.И., Деркач С.Р.  
 «Оценка реологического состояния многокомпонентных закладочных смесей»  
 “Evaluation of the rheological condition of multicomponent backfill mixtures” .....101
- Синева Т.А., Севрук В.Д., Кулезнев В.Н.  
 «Сравнение реологических свойств при сдвиговом и продольном деформировании бимодального полиэтилена высокой плотности»  
 “Comparison of rheological properties at shift and longitudinal deformation of bimodal polyethylene of high density” .....102
- Спиридонова В.М., Ильин С.О., Пахомов П.М.  
 «Гелеобразование в водных растворах *L*-цистеина и нитрата серебра»  
 “Gelation in water solutions of *L*-cysteine and silver nitrate” .....103

Стельмах Л.С., Столин А.М., Бажин П.М., Замяткина Е.В.

«Компьютерное моделирование процессов реодинамики и теплообмена в СВС-технологии»  
 “Computer simulation of rheodynamics and heat exchange in the SHS-technology” .....105

Тимошенко В., Боченков В., Проценко П.

«Молекулярно динамическое моделирование анизотропии растекания в системе  
 расплав свинца/ монокристаллическая медь»  
 “Molecular dynamic modeling of spreading anisotropy for liquid lead/ monocrystalline  
 copper system” .....106

Толстых М.Ю., Макарова В.В., Васильев Г.Б.

«Фазовое равновесие в растворах производных целлюлозы и реологические свойства  
 растворов в разных фазовых состояниях»  
 “Phase equilibria in solutions of cellulose derivatives and the rheological properties of  
 solutions in various phase states” .....108

Тряпичникова А.А., Лазарева Е.В.

«Определение параметров смоченных межзеренных границ в поликристаллах  
 хлорида натрия аналитическим методом»  
 “Analytical determination of parameters of wetting grain boundaries in NaCl polycrystals” .....109

Фельдштейн М.М., Бермешева Е.В., Джин Д., Сигл Р.

«Влияние свободного объема на чувствительную к давлению адгезию в модельного  
 наноструктурированного полимер-олигомерного комплекса»  
 “Influence of free volume on the pressure-sensitive adhesion of model  
 nanostructured polymer-oligomeric complex” .....111

Ханчич О.А., Михнюк П.Н.

«Структурно-ориентационные явления в анизотропных растворах полигетероариленов»  
 “Structural and orientation effects in the anisotropic solution polyheteroarylenes” .....113

Цветкова Д.С.

«Адгезионные характеристики полинорборненов в модельных системах «Полимер-  
 жидкость»»  
 “Adhesive characteristics of poly(norborner)s in model polymer-liquid systems” .....115

Шабанов М.П.

«Регулирование устойчивости эмульсий, стабилизированных твердыми частицами»

“Rheological properties of emulsions stabilized by solid particles” .....117

Шабeko A.A., Семаков A.B.

«Электрические свойства композиций на основе полианилина и слоистого алюмосиликата»

“Electric properties of compositions on the basis of polyaniline and NA-montmorillonite” .....119

Широнина A.Ю., Кучина Ю.А.

«Реологические свойства ферментативных белковых гидролизатов»

“Rheological properties of enzymic protein hydrolysates” .....120

Шумилов Ф.А., Возняковский А.П.

«Влияние межмолекулярного взаимодействия на вискозиметрию полисилоксановых блок-сополимеров»

“Influence of intermolecular interaction on viscometry of polysiloxane block-copolymer” .....122

Шиханова И.В., Краев А.С., Агафонов А.В.

«Золь-гель синтез и физико-химические свойства наноразмерного диоксида кремния в полидиметилсилоксане в условиях наложения электрических полей»

“The sol-gel synthesis and physicochemical properties of nanodimensional silicon dioxide in polydimethylsiloxane under the imposition of electric fields” .....124

СПИСОК АВТОРОВ.....126

## ОРГКОМИТЕТ

Председатели:

Куличихин В.Г., чл.-корр. РАН

Русанов А.И., академик РАН

Члены оргкомитета:

Ионова В.Г.

Кулезнев В.Н.

Малкин А.Я.

Мачихин С.А.

Межиковский С.М.

Породенко Е.В.

Скворцова З.Н.

Траскин В.Ю.

Урьев Н.Б.

Френкин Э.И.

Секретариат:

Иванова Л.И.

Еленский А.А.

Куликов-Костюшко Ф.А.

Проведение конференции молодых ученых поддержано:

- Российским фондом фундаментальных исследований
- Отделением химии и наук о материалах РАН
- Целевой Программой Президиума РАН «Поддержка молодых ученых»

Четверг, 12 мая 2011 г

Утреннее заседание

9<sup>00</sup>-13<sup>15</sup>

**Председатели:** Куличихин В.Г.,  
Проценко П.В.

9 <sup>00</sup>	<b>Открытие конференции</b>
9 <sup>00</sup> -9 <sup>40</sup>	<p><b>Лекция</b></p> <p>Семаков А.В.</p> <p>«Новые методы и приборы реологических испытаний полимерных материалов»</p> <p>“New methods and devices for rheological testing of polymer materials”</p>
9 <sup>40</sup> -10 <sup>20</sup>	<p><b>Лекция</b></p> <p>Вольфсон С.И.</p> <p>«Получение, структура и свойства динамического термоэластопласта, модифицированного нанокomпонентом»</p> <p>“Synthesis, structure and properties of dynamic thermoelastoplastic modified with nanocomponent”</p>
10 <sup>20</sup> -10 <sup>35</sup>	<p>Тимошенко В., Боченков В., Проценко П.</p> <p>«Молекулярно-динамическое моделирование анизотропии растекания в системе расплав свинца/ монокристаллическая медь»</p> <p>“Molecular dynamic modeling of spreading anisotropy for liquid lead/ monocrystalline copper system”</p>
10 <sup>35</sup> -10 <sup>50</sup>	<p>Зубов Д.Н., Жгун П.А., Породенко Е.В.</p> <p>«Изучение диффузии гелия в поликристаллах хлорида натрия»</p> <p>“Study of helium diffusion in sodium chloride polycrystals”</p>
10 <sup>50</sup> -11 <sup>05</sup>	<p>Толстых М.Ю., Макарова В.В., Васильев Г.Б.</p> <p>«Фазовое равновесие в растворах производных целлюлозы и реологические свойства растворов в разных фазовых состояниях»</p> <p>“Phase equilibria in solutions of cellulose derivatives and the rheological properties of solutions in various phase states”</p>
11 <sup>05</sup> -11 <sup>30</sup>	Перерыв

11 <sup>30</sup> -11 <sup>45</sup>	<p>Ильин С.О.</p> <p>«Реология высококонцентрированных суспензий, используемых для получения электрореологических сред»</p> <p>“Rheology of highly concentrated suspensions used for electrorheological media”</p>
11 <sup>45</sup> -12 <sup>00</sup>	<p>Шабeko A.A., Семаков A.B.</p> <p>«Электрические свойства композиций на основе полианилина и слоистого алюмосиликата»</p> <p>“Electric properties of compositions on the basis of polyaniline and NA-montmorillonite”</p>
12 <sup>00</sup> -12 <sup>15</sup>	<p>Миронова М.В.</p> <p>«Реологические свойства MQ-смол»</p> <p>“Rheological properties of MQ-Resins»</p>
12 <sup>15</sup> -12 <sup>30</sup>	<p>Гусев С., Шехирев М., Проценко П.В.</p> <p>«Смачивание гидроксиапатита расплавом NaCl. Механизм растекания и термодинамические характеристики границ раздела фаз»</p> <p>“Wetting of hydroxyapatite by molten NaCl/ Mechanism of spreading and thermodynamics of interfaces”</p>
12 <sup>30</sup> -12 <sup>45</sup>	<p>Цветкова Д.С.</p> <p>«Адгезионные характеристики полинорборненов в модельных системах «Полимер-жидкость»</p> <p>“Adhesive characteristics of poly(norbornen)s in model polymer-liquid systems”</p>
12 <sup>45</sup> -13 <sup>00</sup>	<p>Аршакян Г., Проценко П.В.</p> <p>«Анизотропия смачивания в системе насыщенный водный раствор NaCl/ монокристаллический NaCl»</p> <p>“Wetting anisotropy in saturated NaCl water solution/ monocrystalline NaCl system”</p>
13 <sup>00</sup> -13 <sup>15</sup>	<p>Спиридонова В.М., Ильин С.О.</p> <p>«Гелеобразование в водных растворах цистеина и нитратов серебра»</p> <p>“Gel formation in water solutions of cysteine and argentic nitrates”</p>
13 <sup>15</sup> -14 <sup>20</sup>	Обед

Четверг, 12 мая 2011 г.*Вечернее заседание***14<sup>20</sup> – 16<sup>30</sup>****Председатели**                      **Семаков А.В.,  
Иванова Л.И.**

14 <sup>20</sup> -15 <sup>00</sup>	<b>Лекция</b> Герасин В.А. «Полимерные композиты с наноразмерными слоистыми алюмосиликатными наполнителями» “Polymer composites with nanosize layered alumosilicate fillers”
15 <sup>00</sup> -15 <sup>15</sup>	Иванов Р.А., Соболева О.А. «Избирательное смачивание гидрофобизованного стекла растворами смесей лизоцим-ионогенное ПАВ» “Selective wetting of hydrophobic glass by mixed solutions of lysozyme and ionic surfactants”
15 <sup>15</sup> -15 <sup>30</sup>	Газизуллин И.Ф., Муралев А.Е. «Исследование влияния фосфоновых кислот на рекристаллизационную ползучесть кальцита» “Effect of phosphonic acids on calcite pressure solution”
15 <sup>30</sup> -15 <sup>45</sup>	Тряпичникова А.А., Лазарева Е.В. «Определение параметров смоченных межзеренных границ в поликристаллах хлорида натрия аналитическим методом» “Analytical determination of parameters of wetting grain boundaries in NaCl polycrystals”
15 <sup>45</sup> -16 <sup>00</sup>	Жгун П.А. «Энергия межзеренных границ в поликристаллах NaCl» “Grain boundaries energy in NaCl polycrystals”
16 <sup>00</sup> -16 <sup>15</sup>	Поломских В.С., Мизотин М., Проценко П.В. «Алгоритм автоматической обработки данных гравиметрического седиментационного анализа» “Automatic treatment of gravimetric sedimentation data: procedure development”
16 <sup>15</sup> -16 <sup>30</sup>	Широнина А.Ю., Кучина Ю.А. «Реологические свойства ферментативных белковых гидролизатов» “Rheological properties of enzymic protein hydrolysates”

$16^{30}-16^{45}$	Шабанов М.П. «Регулирование устойчивости эмульсий, стабилизированных твердыми частицами» “Rheological properties of emulsions stabilized by solid particles”
-------------------	--

**Пятница, 13 мая 2011 г**

*Утреннее заседание*

**9<sup>00</sup>-13<sup>15</sup>**

**Председатели: Ямпольская Г.П.,  
Траскин В.Ю.**

$9^{00}-9^{40}$	<b>Лекция</b> Fuller G.G. «Реология службы спасения: решение проблем в технологии и биомедицине» “Rheology to the rescue: solving problems in technology and biomedicine”
$9^{40}-10^{20}$	<b>Лекция</b> Скворцова З.Н. «Эффект Ребиндера» “The Reh binder effect”
$10^{20}-10^{35}$	Фельдштейн М.М., Бермешева Е.В., Джин Д., Сигл Р. «Влияние свободного объема на чувствительную к давлению адгезию в модельного наноструктурированного полимер-олигомерного комплекса» “Influence of free volume on the pressure-sensitive adhesion of model nanostructured polymer-oligomeric complex”
$10^{35}-10^{50}$	Гончар А.Н., Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е., Савицкая Т.А., Шеймо Е.В. «Особенности реологического поведения растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте» “Peculiarities of the rheology on cellulose solutions in o-phosphoric acid”
$10^{50}-11^{05}$	Карпушкин Е., Duskova-Smrckova M., Jiri Michalek and K. Dusek «Реологические исследования гидрогелей полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата в режиме сдвиговых деформаций» “Rheological investigations of polymer hydrogels of 2-hydroxyethylmetacrylate in shearing deformations”



$11^{05} - 11^{30}$	Перерыв
$11^{30} - 11^{45}$	<p>Ионова В.Г., Костырева М.В., Шабалина А.А., Варакин Ю.Я., Горностаева Г.В., Кунцевич Г.И.</p> <p>«Особенности реологии эритроцитов и биохимические маркеры дисфункции эндотелия сосудов на разных этапах развития атеросклероза МАГ у пациентов с артериальной гипертонией и хронической цереброваскулярной патологией»</p> <p>“RBC rheological features and biochemical markers of endothelial function in atherosclerosis development different stages in patients with chronic cerebrovascular pathology background arterial hypertension”</p>
$11^{45} - 12^{00}$	<p>Бабич О.В., Косянчук Л.Ф., Гетманчук И.П., Бусько Н.А., Шумский В.Ф.</p> <p>«Влияние олигомерного азоинициатора на реокинетику формирования in situ смеси ПММА/ПУ и морфологию конечных материалов»</p> <p>“Effect of the oligomer azoinitiator both on rheokinetics of a formed in situ PMMA/PU blend and morphology of produced materials”</p>
$12^{00} - 12^{15}$	<p>Синева Т.А., Севрук В.Д., Кулезнев В.Н.</p> <p>«Сравнение реологических свойств при сдвиговом и продольном деформировании бимодального полиэтилена высокой плотности»</p> <p>“Comparison of rheological properties at shift and longitudinal deformation of bimodal polyethylene of high density”</p>
$12^{15} - 12^{30}$	<p>Малахов С.Н., Белоусов С.И., Праздничный А.М., Чвалун С.Н.</p> <p>«Получение ультратонких волокон из расплавов полимеров методом электроспиннинга. Влияние вязкости расплава полимера на характеристики получаемого материала»</p> <p>“Formation of ultra-thin polymer fibers by electrospin method. Influence of polymer melt viscosity on the properties of the obtained material”</p>
$12^{30} - 12^{45}$	<p>Баранов В.В., Баранов В.В., Калашникова И.С., Самсонова Н.Н., Тверитин А.Л.</p> <p>«Капиллярспектрометрические способы определения вязкостных свойств капиллярной крови»</p> <p>“Capillary-spectrometric methods of determination of flow properties of capillary blood”</p>
$12^{45} - 13^{00}$	<p>Ионова В.Г., Варакин Ю.Я., Горностаева Г.В., Сазанова Е.А., Сергеенко Н.П.</p> <p>«Эффекты гелиогеофизических возмущений на гемореологические параметры крови здоровых людей»</p> <p>“Effects of heliogeomagnetic disturbances on haemorheological parameters of human”</p>

<i>13<sup>00</sup>-13<sup>15</sup></i>	Козырева Е.В., Юкина О.В., Шиповская А.Б. «Реология умеренно концентрированных растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом» “The rheology of semi-concentrated chitosan-polyethylene oxide solutions”
<i>13<sup>15</sup>-14<sup>20</sup></i>	Обед

**Пятница, 13 мая 2011 г.**

*Вечернее заседание*

**14<sup>20</sup> – 17<sup>50</sup>**

**Председатели**                    **Ионова В.Г.,**  
   **Скворцова З.Н.**

<i>14<sup>20</sup>-14<sup>35</sup></i>	Ибрагимов Т.Р., Викторова Е.Н., Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А. «Изучение пористости структуры полимерного монолита» “Investigation of porosity of polymer monolithic structure”
<i>14<sup>35</sup>-14<sup>50</sup></i>	Емельянов Д.Н., Томилина А.В., Горшкова Н.В. «Влияние гидрофобных взаимодействий на структурообразование водных растворов сополимеров акриловой кислоты с ее алкиловыми эфирами» “Influence of hydrophobic interactions on the structure of aqueous solutions of copolymers of acrylic acid and alkyl ethers”
<i>14<sup>50</sup>-15<sup>05</sup></i>	Веденева Ю.В., Маклакова А.А. «Влияние полисахаридов на реологические свойства гелей желатиньы» “The influence of polysaccharide chitosan on the rheological properties of gelatin gels”
<i>15<sup>05</sup>-15<sup>20</sup></i>	Молодова А.А., Волкова Н.В., Емельянов Д.Н. «Влияние структурно-реологического состояния пропитывающих растворов на физико-механические свойства акриловых сополимеров, армированных тканью» “Influence of structural and rheological state of soaking solutions on the physic-mechanical properties of acrylic copolymers reinforced by fibre”
<i>15<sup>20</sup>-15<sup>35</sup></i>	Грицкова И.А., Каданцева А.И., Шестаков А.М. «Катионные поверхностно-активные вещества различной природы для синтеза полимерных суспензий с положительным зарядом частиц» “Cationic surfactants of different nature for the synthesis of polymer suspensions with positive charge”

$15^{35}-15^{50}$	Шумилов Ф.А., Возняковский А.П. «Влияние межмолекулярного взаимодействия на вискозиметрию полисилоксановых блок-сополимеров» “Influence of intermolecular interaction on viscometry of polysiloxane block-copolymers”
$15^{50}-16^{10}$	Пересторонина З.А., Булкина А.К., Петрова Г.П., Баранец И.В., Колобаева М.М., Хвостик Г.М., Курлянд С.К. «Механические и реологические свойства композиций на основе полярного каучука и полиолефина» “Mechanical and rheological properties of composites based on polar rubber and polyolefin”
$16^{10}-17^{50}$	<b>Лекция</b> Малкин А.Я. «О структуре расплавов полимеров» “Polymer met structure: at rest and under deforamtions ”

Суббота, 14 мая 2011 г

*Утреннее заседание*

**9<sup>00</sup>-13<sup>15</sup>**

**Председатели: Герасин В.А.,  
Черных В.Я.**

$9^{00}-9^{40}$	<b>Лекция</b> Траскин В.Ю. «Физико-химия землетрясений и цунами» “Physico-chemistry of earthquakes and tsunami”
$9^{40}-10^{20}$	<b>Лекция</b> Алтухов Ю.А., Каракулова И.В., Никитина О.А. «Влияние неньютоновских свойств жидкости на движение частиц вдоль стенки» “Influence of non-Newtonian behavior of a fluid on the particle movement along a wall”
$10^{20}-10^{35}$	Кравченко И.В., Патлажан С.А. «Реология двухслойной системы вязких жидкостей в режиме неустойчивого течения сдвига» “The rheology of two-layer system of viscous fluids in the unsteady shear flow”

$10^{35}-10^{50}$	Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Рукавишникова В.Н. «Повышение прочности керамики полимеризацией бутилметакрилата в порах» “Increasing to toughness of the ceramics by polymerization monomer inwardly porous”
$10^{50}-11^{05}$	Надом Х., Афонин Г.Л., Третьяков И.В., Пышнограй Г.В., Пышнограй И.Г., Алтухов Ю.А. «Некоторые решения системы уравнений динамики полимерных сред в одномерном приближении» “Some solutions of the dynamic equations for polymeric media in one-dimensional approximation”
$11^{05}-11^{30}$	Перерыв
$11^{30}-11^{45}$	Мизова И.Х., Черных В.Я. «Влияние режима пластикации маргарина на его реологические свойства и качество булочных изделий» “Influence of mastication regime margarine on its rheological properties and the quality of baked goods”
$11^{45}-12^{00}$	Попова Н.В., Руденко И.С., Черных В.Я. «Разработка методик контроля реологических характеристик ржаного и пшеничного теста» “Development of control methods for rheological characteristics for rye and wheat dough”
$12^{00}-12^{15}$	Быкова Н.Ю., Попова Н.В., Харичков А.А., Прищепа О.А. «Определение технологических свойств ржаной хлебопекарной муки по реологическим характеристикам ржаного теста» “Determination of technological properties of rye flour according to rheological characteristics of rye dough”
$12^{15}-12^{30}$	Болтенко Ю.А. «Влияния дозировки рецептурных компонентов на изменение реологических свойств пшеничного теста после замеса и качество готовых хлебобулочных изделий» “Influence the dosage of prescription components to modify the rheological properties of wheat dough after kneading and quality of finished bakery products”
$12^{30}-12^{45}$	Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В., Трегубова Ю.Б. «Модель гауссовых субцепей и имитационное моделирование поведения макромолекулы» “A model of Gaussian sub-chains and imitation of the macromolecule behavior”

12 <sup>45</sup> -13 <sup>00</sup>	Руденко А.Е., Гуревич Б.И., Деркач С.Р. «Оценка реологического состояния многокомпонентных закладочных смесей» “Evaluation of the rheological condition of multicomponent backfill mixtures”
13 <sup>00</sup> -13 <sup>15</sup>	Березовский Ю.М., Андреев В.Н., Шпаков И.Ю. «Метод расчета скорости сдвига при испытании сред Гершеля-Балкли в ротационном вискозиметре типа Серле» “A method of shear rate calculation in deformation of the Herschel-Bulkley medium in a rotational Searle viscometer”
13 <sup>15</sup> -14 <sup>20</sup>	Обед

**Суббота, 14 мая 2011 г.**

*Вечернее заседание*

**14<sup>20</sup> – 17<sup>45</sup>**

**Председатели**

**Алтухов Ю.А,  
Френкин Э.И.**

14 <sup>20</sup> -15 <sup>00</sup>	<b>Лекция</b> Стельмах Л.С. «Реодинамика и теплообмен в процессах твердофазной технологии композиционных материалов» “Rheodynamics and heat exchange in the solid-phase technologies of composite materials”
15 <sup>00</sup> -15 <sup>40</sup>	<b>Лекция</b> Проценко П.В. «Энтальпия смешения как определяющий фактор термодинамических и кинетических особенностей смачивания в металлических системах» “Enthalpy of mixing as key factor for wetting thermodynamics and kinetics in metallic systems”
15 <sup>40</sup> -15 <sup>55</sup>	Стельмах Л.С., Столин А.М., Бажин П.М., Замяткина Е.В. «Компьютерное моделирование процессов реодинамики и теплообмена в СВС-технологии» “Computer simulation of rheodynamics and heat exchange in the SHS-technology”

$15^{55}-16^{10}$	<p>Михайлова Д.А., Нурлыева Г.Д., Кузнецова О.А., Ахмерова Л.З., Вольфсон С.И., Охотина Н.А.</p> <p>«Упруго-гистерезисные свойства динамических термоэластопластов, модифицированных нанонаполнителем»</p> <p>“The elastic-hysteresis properties of dynamically vulcanized thermoelastoplastics modified nanofiller”</p>
$16^{10}-16^{30}$	<p>Перерыв</p>
$16^{30}-16^{45}$	<p>Паршин Д.А., Стельмах Л.С., Столин А.М., Баронин Г.С.</p> <p>«Математическое моделирование СВС-экструзии при использовании наноматериалов в качестве металлической связки»</p> <p>“Mathematical modeling of SHS extrusion, using nanomaterials as metal bond”</p>
$16^{45}-17^{00}$	<p>Иванов К.В., Агафонов А.В.</p> <p>«Электрореология наноразмерных материалов синтезированных по темплатному золь-гель методу и по типу ядро-оболочка»</p> <p>“Electrorheological effect of nanoscale materials synthesized by template sol-gel method and type of core-shell”</p>
$17^{00}-17^{15}$	<p>Макаров А.В., Рогова Е.А., Подольская Т.И., Кузьмин Н.И.</p> <p>«Реологические свойства концентрированных растворов высокомолекулярного полимакрilonитрила в ДМСО»</p> <p>“Rheology of the high-molecular polyacrylonitrile concentrated solutions in DMSO”</p>
$17^{15}-17^{30}$	<p>Ханчич О.А., Минтюх П.Н.</p> <p>«Структурно-ориентационные явления в анизотропных растворах полигетероариленов»</p> <p>“Structural and orientation effects in the anisotropic solution polyheteroarylenes”</p>
$17^{30}-17^{45}$	<p>Заккрытие конференции</p>

## ВЛИЯНИЕ НЕНЬЮТОНОВСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТИ НА ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ ВДОЛЬ СТЕНКИ

*Ю.А. Алтухов, И.В. Каракулова, О.А. Никитина*

*Алтайский государственный технический университет,*

*Алтайская государственная педагогическая академия,*

*Барнаул*

Как известно [1] теоретические и экспериментальные исследования движения частиц в жидкости вблизи стенок являются достаточно сложной задачей и по-прежнему представляют значительный интерес.

В работе рассматривается стационарное движение твердой цилиндрической частицы вблизи стенки плоского канала в реологически сложной жидкости на основе обобщенной реологической модели Виноградова-Покровского [2]

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

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

Здесь  $\sigma_{ik}$  – тензор напряжений;  $a_{ik}$  – симметричный тензор анизотропии второго ранга.

Численное решение гидродинамической задачи с учетом соотношений (1) позволили выявить характерные особенности движения твердых цилиндрических частиц в ньютоновской, нелинейной неньютоновской и вязкоупругой жидкостях.

Анализ полученных распределений плотности поверхностных сил, действующих со стороны жидкости на частицу, позволяют определить условия возникновения качественно различных режимов движения частицы вблизи стенки и влияние на эти режимы реологических свойств жидкости и геометрии исследуемой области течения.

### Список литературы

1. Prokunin A.N. // Fluid Dynamics. 2004. V.39. No.5. pp.771-778.
2. Г.В.Пышноград, В.Н. Покровский, Ю.Г.Яновский, и др. // Докл.АН. 1994. Т.339. №. 5. С.612-615.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ СЛОИСТЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

*Герасин В.А.*

*Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени*

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

*119991, Москва, Ленинский пр., 29, тел.955-41-54, e-mail: [gerasin@ips.ac.ru](mailto:gerasin@ips.ac.ru)*

В настоящее время практически нет ни одной отрасли человеческой деятельности, где бы не нашли применения полимерные материалы. Доля индивидуальных полимеров среди таких материалов относительно невелика. Как правило, нужны материалы с комплексом необходимых свойств, для изготовления изделий, эксплуатируемых в определённых условиях. Решать задачу по их получению предпочтительно не созданием и освоением промышленного производства новых полимеров, а посредством использования и модификации имеющихся, выпускаемых промышленно в крупнотоннажных масштабах. Обычно для этих целей разрабатывают композиционные материалы, в которых за счёт направленного сочетания свойств компонентов достигается требуемый на практике комплекс свойств.

В начале 90-х годов сотрудниками исследовательского центра Тойота (Япония) использовали в качестве наполнителя для нейлона слоистый силикат – Na<sup>+</sup>-монтмориллонит (Na-ММТ). Механические свойства полученного композита были лучше, чем при введении других наполнителей. Включение в оборот нового, дешевого наполнителя, способного разделяться на частицы с ярко выраженной анизотропией формы, один из размеров которых порядка 1 нм, вызвало огромный интерес среди разработчиков полимерных материалов. За последние 15-20 лет различными группами исследователей были получены нанокомпозиты на основе слоистых силикатов и десятков полимеров, многие из которых, как оказалось, обладают очень интересными свойствами. Наиболее удачные образцы уже используются в промышленности для изготовления специальных покрытий, упаковочных пленок с улучшенными барьерными свойствами, деталей автомобилей, электронных устройств и т.д.

Необходимость в условиях жёсткой конкуренции быстрого получения материалов с высокими потребительскими свойствами привела, к сожалению, к тому, что при их создании руководствуются главным образом практическими соображениями. Поэтому сейчас в области многокомпонентных полимерных систем эмпирический поиск намного опережает как систематические экспериментальные исследования, так и развитие теории в данной



области. Для успешного и направленного создания композиционных материалов необходимо всестороннее изучение всех структурных элементов как наполнителя (форма его частиц, их размеры, взаимное расположение в пространстве матрицы), так и полимерной матрицы (формирование упорядоченных структур разного уровня, учёт взаимодействия на границе раздела фаз, формы упаковки макромолекул в пространствах между силикатными пластинами, выявление связи между структурой полимера и свойствами композиционного материала в целом).

Исходя из этого можно выделить несколько этапов, которые необходимо пройти при создании полимерных композитов:

✓ Первый этап

Формулирование задачи: определение требований к материалу;

Изучение литературы, определение путей и методов решения задачи.

✓ Второй этап

Выбор полимерной матрицы;

Выбор наполнителя, в наибольшей степени удовлетворяющий поставленной задаче;

Создание на границе раздела фаз граничных слоёв, обеспечивающих равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице, необходимый уровень адгезионного взаимодействия;

Разработка (выбор) методов получения композитов;

Изучение структуры полимерной матрицы и наполнителя, формирующихся в композите;

Изучение влияния свойств полимерной матрицы на свойства наполненной системы.

✓ Третий этап

Исследование процессов, проходящих при различных воздействиях на композит;

Нахождение закономерностей, осмысление и разработка моделей для прогнозирования свойств системы;

На основании экспериментальных результатов и разработанных моделей разработка новых материалов.

Этот комплексный подход мы использовали при изучении и создании наноконпозиционных материалов на основе слоистых силикатов. Поверхность природных наполнителей - слоистых силикатов является гидрофильной. Для повышения совместимости с полимерами глину необходимо предварительно модифицировать - создавать на поверхности силикатных пластин ММТ органофильные слои сорбцией поверхностно-активных веществ (ПАВ). Модификация поверхности слоистого силиката позволяет:

разрушить иерархию, образованную в результате слипания отдельных кристаллитов слоистого силиката;

увеличить расстояние между силикатными слоями в кристаллите;

создать на поверхности силикатных пластинок адсорбционные слои поверхностно-активных веществ требуемой полярности;

обеспечить проникновение макромолекул в пространство между силикатными пластинами;

достичь такого уровня адгезионного взаимодействия на поверхности наполнителя, который требуется для создания высоких физико-механических свойств материала.

Для решения этих задач необходимо разработать научно-обоснованный подход создания органофильных слоев в пространстве между силикатными нанопластинами природной глины – натриевого монтмориллонита (ММТ), обеспечивающих эффективное получение интеркалированных и эксфолиированных нанокomпозиционных материалов на основе простейших полиолефинов. Для этого необходимо:

Изучить особенности образования органофильных слоев алкиламмониевых ПАВ различного химического строения на ММТ;

Определить структуру органофильных слоев, провести идентификацию строения адсорбционных слоёв в кристаллитах модифицированного ММТ по типу и характеру упаковки в соответствии с современной классификацией;

Выявить способность низкомолекулярных веществ, олигомеров и полимеров различной молекулярной массы и полярности интеркалировать в модифицированный ММТ в зависимости от структуры органофильных слоев;

Оптимизировать количество и структуру алкиламмониевых ПАВ, при сорбции которых формируются на поверхности частиц глинистого наполнителя органофильные слои, способствующие получению нанокomпозитов различного типа;

Идентифицировать структуру органофильных слоев, полученных при последовательной адсорбции на глине различных ПАВ и изучить способность модифицированного ММТ к интеркаляции полиолефинами;

Для получения нанокomпозитов ММТ-полиолефины были использованы различные методы:

1. «*In SITU*» полимеризация;

2. Смешение в расплаве полимера:

- расплав полимера + предварительно модифицированная глина;

- расплав полимера + природная глина + модификатор;

- «разбавление» чистым полимером предварительно приготовленной высококонцентрированной смеси полимер + модифицированная глина.

### 3. Смешение в высокоэнергетической планетарной мельнице.

Получены интеркалированные и эксфолиированные НК. Изменение свойств органофильного слоя в глине ведет к изменению структуры наполнителя в нанокompозите и значительному изменению механических свойств.

Изучено деформационное поведение нанокompозитов на различных структурных уровнях, экспериментально исследована взаимосвязь механических и структурных характеристик чистого полиэтилена (ПЭ) и нанокompозитов. Методами РСА, ДСК и КР прослежено изменение структуры чистого и наполненных ПЭ при растяжении. Изучены процессы кристаллизации и ориентации, происходящие при одноосной деформации в чистом ПЭ и полимерной матрице нанокompозитов. Изучено образование кавитаций, возникающих в чистом и наполненном полиэтилене на различных участках кривой нагружения и определена их доля в объёме образца. Прослежено влияние концентрации и структуры наполнителя на деформационные свойства нанокompозитов.

Разработана феноменологическая модель, описывающая деформационное поведение этих систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00402-а)

**ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ КАК ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ФАКТОР  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
СМАЧИВАНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**  
**Enthalpy of mixing as key factor for wetting thermodynamics and kinetics in  
metallic systems**

*Проценко П.*

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова  
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 3, ГСП-1  
protsenko@colloid.chem.msu.ru*

Смачивание в металлических системах – ключевой процесс многих современных промышленных технологий: пайка, сварка, металлизация погружением в расплав, производство композитных материалов. Эмпирические знания в этой области накапливались веками, однако только в последние десятилетия удалось провести систематические исследования сложных физико-химических процессов, протекающих в процессе смачивания расплавами, научиться управлять смачиванием, получать надежные, вакуумплотные паяные швы, прочные композитные материалы и т.д. Решающий вклад в развитие этой области фундаментального материаловедения внесли советские физикохимики Ю.В. Найдич и С.И. Поппель. Наблюдавшееся в последнее время бурное развитие методов анализа состава и свойств поверхности позволило переосмыслить многие полученные ранее результаты и выводы, выявить дополнительные инструменты влияния на смачивание и растекание [1]. Авторы подчеркивают важность энтальпии смешения, как параметра определяющего интенсивность межфазных взаимодействий на границе раздела расплав/подложка. Это подготовило почву для развития общей теории смачивания в металлических системах, позволяющей прогнозировать протекание капиллярных процессов с участием расплавов. Предлагается в качестве ключевого параметра, определяющего общий характер взаимодействия расплава с подложкой использовать энтальпию смешения при бесконечном разведении  $\lambda$ , которая в рамках теории регулярных растворов связана с энергией гомоатомных ( $\varepsilon_{AA}$  и  $\varepsilon_{BB}$ ) и гетероатомных ( $\varepsilon_{AB}$ ) взаимодействий в бинарной системе:

$$\lambda = ZN_a \left[ \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right],$$

где  $Z$  – принимаемое постоянным координационное число в конденсированных фазах.

Тогда в первом приближении можно разбить все бинарные металлические системы на 3 группы:

1. Слабо взаимодействующие и практически не смешивающиеся компоненты А и В. Параметр  $\lambda > 30$ -40 кДж/моль.
2. Системы с интенсивными гетероатомными взаимодействиями, энергия которых сопоставима с гомоатомными ( $0 < \lambda < 30$ -40 кДж/моль), характеризуются значительной взаимной растворимостью
3. Системы, склонные к формированию интерметаллических соединений.

В системах 1-го типа наблюдаются краевые углы смачивания в диапазоне 70-30°. Достаточно хорошее смачивание в несмешивающихся системах обусловлено высокой прочностью гетероатомных связей А-В по сравнению с гомоатомными связями атомов легкоплавкого компонента В-В. Более того, формальное рассмотрение связи краевого угла с энергиями межатомных взаимодействий дает [2]

$$\cos\theta = \frac{W_a}{\sigma_{LV}} - 1 \approx 2 \frac{\varepsilon_{AB}}{\varepsilon_{BB}} - 1$$

Подстановка в это уравнение величин  $\varepsilon_{AB}$  и  $\varepsilon_{BB}$  дает значения  $\cos\theta$  больше единицы (полное растекание). Формирование конечного краевого угла обусловлено значительным снижением свободной поверхностной энергии твердое/газ за счет адсорбции атомов легкоплавкого компонента, что подтверждается результатами экспериментов и МД моделирования.

При снижении параметра  $\lambda$  наблюдается тенденция к снижению краевого угла смачивания и переход к системам второго типа. Поведение таких систем чрезвычайно чувствительно к степени насыщенности расплава компонентом подложки перед приведением капли в контакт с твердой фазой. Насыщенный расплав обычно формирует небольшой конечный краевой угол подобно системам 1 типа. Растекание неравновесного расплава сопровождается растворением подложки, при этом формируется кратер и капиллярное равновесие может устанавливаться либо с учетом наклона границы раздела твердое-жидкость, либо аналогично случаю капля несмешивающейся жидкости на поверхности другой жидкости, описываемому уравнением Неймана. Показано, что скорость растекания при этом контролируется процессом растворения материала подложки в расплаве [3]. В случае, когда при взаимодействии расплава с подложкой формируется новая фаза ( $\lambda < 0$ , тип 3), в процессе растекания формируется пленка интерметаллида на границе раздела твердое-жидкость. При этом начальная быстрая фаза растекания аналогична неактивным системам, а на конечной стадии происходит постепенное растекание по формирующейся пленке интерметаллида. Отметим, что в этом случае поверхность интерметаллида в области линии смачивания имеет сложную структуру, поэтому значения наблюдаемых краевых углов не могут быть использованы для оценки термодинамических характеристик границ раздела фаз [4]

1. Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B. *Wettability at High Temperatures*. Netherlands, Elsevier, 1999. 418 p.
2. P. Protsenko, A. Terlain, N. Eustathopoulos. *J. of Nuclear Materials* **360** (2007), pp. 265–271
3. P. Protsenko, J.-P. Garandet, R. Voytovych, N. Eustathopoulos. Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu. *Acta Materialia* **58** (2010) pp. 6565–6574
4. P. Protsenko, A. Terlain, V. Traskine, N. Eustathopoulos, *Scripta Mat.* **45** (2001), pp. 1439–1445.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-08-01244-а.

## НОВЫЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. Семаков

*Учреждение Российской академии наук*

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

[sav@ips.ac.ru](mailto:sav@ips.ac.ru)

При проведении поисковых научно-исследовательских работ, связанных с изучением физико-механических, реологических, электро-физических свойств полимеров и полимерных композиционных систем в ряде случаев появляется необходимость нестандартной постановки эксперимента и способов его реализации. В докладе рассмотрены новые методики и приборы для решения ряда задач такого рода.

Для изучения нестационарных, неравновесных и быстропротекающих реологических явлений необходимы методы экспресс-анализа вязкости, динамических модулей в широком диапазоне частот. Существующие реологические приборы, как правило, не приспособлены для решения таких экспериментальных задач. Решить ее можно, используя метод механической Фурье-спектроскопии, основанный на компьютерном анализе спектров отклика и механического воздействия на полимерную систему. В докладе приводятся принципы функционирования и примеры практического использования нового прибора - механического Фурье-спектрометра.

Существуют экспериментальные задачи и обратного свойства, когда время протекания процессов зачастую превышает время, отводимое на эксперимент. Примером такой задачи является определение предела текучести. Часто эту задачу решают экстраполяционными методами, что может приводить к грубым оценкам предела текучести. Для корректного определения предела текучести структурированных полимерных систем разработан прибор, основанный на методе плоско-параллельного сжатия среды. Обсуждаются особенности этого прибора и приведены примеры его практического использования.

Реологические исследования, как правило, требуют одновременного исследования морфологии течений. Это актуально для гетерогенных полимерных систем, концентрированных растворов и расплавов гомополимеров, что вызвано нелинейностью их реологического поведения, часто сопровождаемой самоорганизацией и образованием внутри потока регулярных структур. В докладе изложены основы функционирования и приведены примеры использования ротационного реоскопа-реометра, реализующего обе эти возможности.

При разработке полимерных актюаторов и пьезоэлектриков необходимо одновременно измерять их механические и электрические характеристики. В докладе дается описание методики и прибора для фурье-анализа пьезомодуля пленочных полимерных материалов.

## ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА

### **Rehbinder effect**

*Скворцова З.Н.*

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.*

*Ломоносова*

*zskvor@yahoo.com*

Эффект Ребиндера – понижение прочности или облегчение пластического течения вследствие обратимого физико-химического влияния среды, приводящего к понижению работы образования новой поверхности в процессе деформации и разрушения. Эффект обладает ярко выраженной химической спецификой: он проявляется только при значительном снижении межфазной энергии деформируемого тела на границе со средой. Вместе с тем, возможность его проявления определяется реальной (дефектной) структурой твердого тела и условиями деформации. Другими словами, большое значение имеют как исходные механические свойства твердого тела, определяемые его структурой, дисперсностью, наличием пористости, так и процессы зарождения и развития дефектов. На конкретных примерах обсуждается влияние температуры, скорости деформации, характера напряженного состояния, подвижности активных молекул среды и др. на возможность, формы и степень проявления эффекта на телах различной природы.

## РЕОДИНАМИКА И ТЕПЛООБМЕН В ПРОЦЕССАХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Rheodynamics and Heat Exchange in Firm Phase Technologies of Composite Materials

*Стельмах Л.С.*

*Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН*

*142432 Московская обл., г.Черноголовка, ул. Институтская; 8 e-mail: [stelm@ism.ac.ru](mailto:stelm@ism.ac.ru)*

Методы математического моделирования оказались весьма эффективными при разработке экономически выгодных твердофазных технологических процессов изготовления изделий из тугоплавких неорганических материалов. В настоящей работе представлены различные модели процессов твердофазной плунжерной экструзии и прессования. Особенностью моделирования этих процессов является необходимость учета реодинамики, теплообмена и процессов уплотнения, структурообразования. Важным моментом теоретического описания является учет зависимости вязкости от плотности сжимаемого материала, температуры и структурного параметра. В работе использованы физические представления о течении как о процессе структурных превращений, аналогичном химической реакции, протекающей в прямом и обратном направлениях (разрушение и восстановление структуры).

На основе математического моделирования проведено исследование влияния размера частиц порошковых материалов, в том числе при использовании наноматериалов, на обобщенные характеристики процесса СВС-экструзии и прессования: плотность и разноплотность по высоте, скорость уплотнения материала, величину дефектного слоя, получаемого изделия. Такого рода исследования позволяют выбрать технологические параметры, при которых возможно повышение качества получаемой продукции. По существу, речь идет о прогнозе влияния структурных размеров компонентов сложной исходной композиции на структуру и свойства готовых изделий. Экспериментальное исследование этого фактора всегда вызывает трудности, а численный эксперимент позволяет выявить эффективность и особенности указанного приема.

Изложены результаты применения математического моделирования для исследования температурных полей, возникающих в прессоснастке при СВС-компактировании. Теоретически обоснована целесообразность использования метода теплового расчета прессоснастки, учитывающего кратковременность и неравномерность тепловой нагрузки на стенки прессформы. Показано, что прочностной расчет на основе компьютерного моделирования технологического процесса позволяет существенно уменьшить толщину стенки пресс-формы и соответственно ее массу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы», код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355 и программы ФЦП 1.2.1, код НК-46П(1)/П397.



## ФИЗИКО-ХИМИЯ ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ И ЦУНАМИ

### Physico-chemistry of earthquakes and tsunami

*Траскин В.Ю.*

*Химический факультет Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова*

Минимизация последствий землетрясений – одна из главных задач, стоящих перед человечеством. Предотвращение стихийных бедствий такого масштаба вряд ли возможно в обозримом будущем; методы предсказания сейсмических событий, напротив, постоянно совершенствуются и позволяют надеяться на разработку стратегии надежного сейсмического прогнозирования. Для этого прежде всего необходимо понимание процессов, происходящих в очаговой зоне, с учетом всех механических и физико-геохимических факторов, приводящих к разрушению горных пород. В ранних работах часто отмечалось несоответствие между двумя ключевыми параметрами, определяющими условия возникновения разрывных нарушений геологической среды. Как правило, уровень тектонических напряжений в земной коре, определенный разными методами, оказывался слишком низким по сравнению с прочностью горных пород, хорошо известной по данным лабораторных измерений в условиях, приближенных к условиям природного залегания. Выход из этого противоречия был найден благодаря учету влияния жидких фаз (воды, гидротермальных растворов, магматических расплавов), способных значительно понизить прочность горных пород. В настоящее время представление об обязательном участии жидкостей в процессах подготовки землетрясений можно считать общепризнанным. Вместе с тем, многие вопросы требуют дальнейшего уточнения. Сюда относится в первую очередь выяснение механических, термодинамических и кинетических параметров, характеризующих взаимодействие жидких фаз с напряженными породами. Один из возможных механизмов взаимодействия – обратимые физико-химические процессы, понижающие прочность пород вследствие снижения их поверхностной энергии (адсорбция, поверхностное и межзеренное смачивание, растекание). Прямые лабораторные эксперименты показывают, что в таких условиях возможно значительное изменение механических свойств пород (эффект Ребиндера). Этому механизму принадлежит, по-видимому, главная роль в зарождении и развитии макротрещин в горных массах. Оценка масштабного фактора с привлечением фрактальных моделей разрушения помогает экстраполировать результаты лабораторных экспериментов на объекты, превосходящие по размерам исследуемые образцы на несколько порядков величины. Другая важная задача – учет особенностей поведения различных типов пород, необходимый при сравнительном анализе разрушения континентальной (гранитной) и океанической (базальтовой) коры, в которой зарождается цунами.

## МОДЕЛЬ ГАУССОВЫХ СУБЦЕПЕЙ И ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Ю.А. Алтухов, Г.В. Пышнограй, Ю.Б. Трегубова

*Алтайский государственный технический университет, Барнаул*

Как известно [1] макромолекула среди себе подобных может быть представлена цепочкой связанных броуновских частиц, находящихся в некоторой вязкоупругой среде. Пренебрегая взаимным гидродинамическим взаимодействием частиц, динамика единичной цепочки может быть описана набором стохастических уравнений [1]

$$m \frac{d^2 r_i^\alpha}{dt^2} = -\zeta \dot{r}_i^\alpha + F_i^\alpha + G_i^\alpha - 2\mu T A_{\alpha\gamma} r_i^\gamma + \phi_i^\alpha(t), \quad (1)$$

где  $m$  – масса броуновской частицы, связанной с частью макромолекулы длины  $M/N$ ;

$r_i^\alpha$  и  $\dot{r}_i^\alpha$  – координаты и скорость броуновской частицы;  $\zeta \dot{r}_i^\alpha$  – сопротивление «мономерной» жидкости;  $F_i^\alpha$  и  $G_i^\alpha$  представляют эффективные силы соседних макромолекул:  $F_i^\alpha$  – сила внешнего сопротивления,  $G_i^\alpha$  – сила внутреннего

сопротивления;  $\phi_i^\alpha$  – случайная сила;  $2T\mu$  – коэффициент упругости «пружины» между соседними частицами;  $T$  – температура в энергетических единицах. Матрица  $A_{\alpha\gamma}$  описывает соединение броуновских частиц в единую цепочку.

Случайная сила в уравнениях (1) может быть представлена как сумма двух независимых процессов

$$\phi_i^\alpha(t) = \bar{\phi}_i^\alpha(t) + \tilde{\phi}_i^\alpha(t), \quad (2)$$

где оба слагаемых в правой части являются гауссовскими процессами, причем

$$\left\langle \bar{\phi}_i^\gamma(t) \bar{\phi}_j^\mu(t') \right\rangle = 2T\zeta \delta_{\gamma\mu} \delta_{ij} \delta(t-t'). \quad (3)$$

На основе уравнений (1)-(3), используя случайные силы, распределенные по закону (2)-(3), были получены решения уравнений (1) в виде средних значений величины смещения центра масс макромолекулы.

Как следует из результатов расчетов, приведенных на рис.2, полимерная система может описываться некоторым набором характерных времен релаксации  $\tau_\nu$ , что согласуется с известными экспериментальными и теоретическими данными [2].

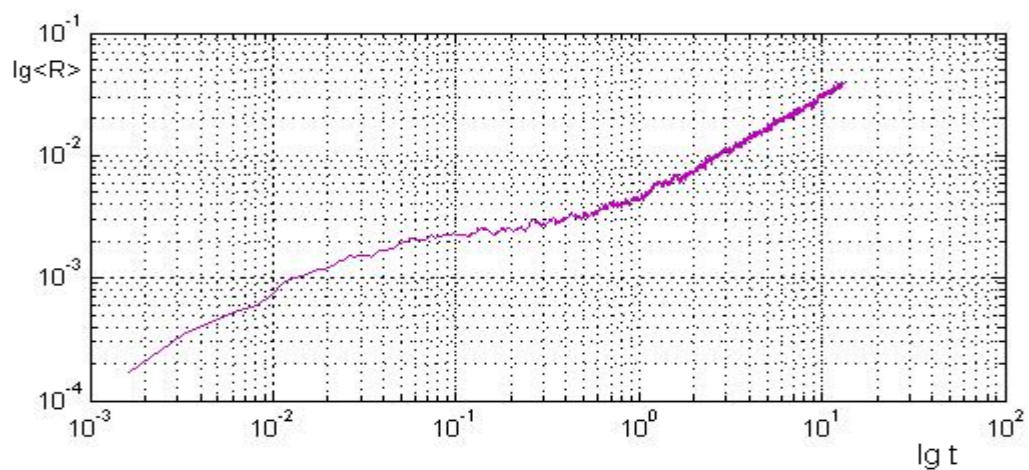


Рисунок 2. Среднее смещение центра масс макромолекулы во времени

### Список литературы

1. Покровский В.Н. //Успехи физических наук. 1992. Т. 162. № 5, С. 87.
2. Покровский В.Н. //ЖЭТФ. 2008. Т. 106. №. 3 С. 604

**Анизотропия смачивания в системе насыщенный водный раствор NaCl/  
монокристаллический NaCl**  
**Wetting anisotropy in saturated NaCl water solution / monocrystalline NaCl  
system**

*Аршакян Г., Проценко П.*

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,  
с. 3, ГСП-1;  
protsenko@colloid.chem.msu.ru*

Анизотропией смачивания монокристаллической подложки принято называть влияние ориентации плоскости подложки (относительно кристаллографических осей монокристалла) на равновесный краевой угол смачивания. Это явление многократно наблюдалось на различных системах твердое / жидкость, однако систематические представления о влиянии ориентации подложки на смачивание в бинарных системах к настоящему моменту не сложились. Это обусловлено, в частности, рядом экспериментальных сложностей, возникающих при изучении данного явления: далеко не всегда удается получить равновесный «Юнговский» угол смачивания из-за неконтролируемого рельефа подложки, протекающих параллельно с растеканием процессов взаимного растворения, неконтролируемого влияния компонентов газовой фазы и т.д.

Целью представленной работы было исследовать анизотропию смачивания на системе насыщенный водный раствор хлористого натрия / монокристалл NaCl и оценить поверхностные энергии на границах раздела твердое/жидкость и твердое/газ. Отметим, что по данным [1] именно на системе NaCl/H<sub>2</sub>O явление анизотропии смачивания наблюдалось впервые более 110 лет назад. Исследованию анизотропии смачивания в данной системе был посвящен ряд более поздних работ [2], однако получить количественные данные по влиянию ориентации на поверхностную энергию монокристаллического NaCl не удалось.

Эксперименты проводили на поверхностях 100, 111 и 110 монокристаллического NaCl. Поверхности полировали механически до корундовой суспензии 0.6 мкм. Небольшую каплю насыщенного водного раствора NaCl наносили на поверхность монокристалла при помощи шприца, краевой угол смачивания регистрировали при помощи горизонтального микроскопа, оборудованного цифровой видеокамерой, и измеряли методом касательных. На основании полученных данных сделаны оценки термодинамических характеристик границ раздела NaCl / насыщенный водный раствор и NaCl / воздух в зависимости от ориентации поверхности монокристалла.

1. Ю.З. Повстенко. *Математические методы и физико-механические поля*, **31**, с. 8-16, 1990
2. W. Engelhardt. *Z. Elektrochem.*, **65**, No.9, 793-801, 1961.

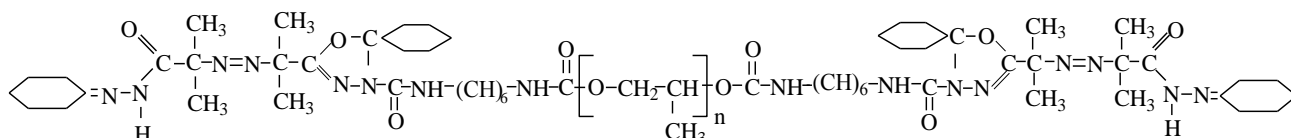
## Влияние олигомерного азоинициатора на реокинетику формирования *in situ* смеси ПММА/ПУ и морфологию конечных материалов

### Effect of the oligomer azoinitiator both on rheokinetics of a formed *in situ* PMMA/PU blend and morphology of produced materials

Бабич О.В., Косянчук Л.Ф., Гетманчук И.П., Бусько Н.А., Шумский В.Ф.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 02160 Киев, Украина

Для увеличения адгезии между компонентами несовместимых смесей используют компатибилизаторы, которые, изменяя межфазное натяжение, облегчают диспергирование одной фазы в другой и стабилизируют морфологию смеси. Традиционными компатибилизаторами являются блоксополимеры, молекулы которых включают фрагменты молекул обоих компонентов. В последние годы была предложена новая концепция компатибилизации путем использования неорганических наночастиц. В качестве новой компатибилизирующей добавки мы предлагаем использовать **олигомерный азоинициатор (ОАИ)**, молекула которого состоит из фрагмента полиуретановой цепи и групп, способных инициировать радикальную полимеризацию метилметакрилата. **ОАИ** синтезирован на основе азо-бис-изобутирогидразона циклогексанона (АГН-ЦГ) ( $T_{пл} = 116 - 120^{\circ}\text{C}$ , содержание азота 7,2%, газовое число 57,4 мл/г) и макродиизоцианата (МДИ) при мольном соотношении АГН-ЦГ/МДИ = 2/1:



В докладе представлены результаты исследования реокинетики формирования *in situ* смеси полиметилметакрилата (ПММА) и сшитого полиуретана (ПУ) состава 70/30 (мас. %) и морфологии полученных материалов. В качестве инициатора полимеризации ММА использовали смесь азо-бис-изобутиронитрила и **ОАИ**. Количество последнего варьировали изменением соотношения двух инициаторов. Реакции одновременного получения ПММА и ПУ проводили при  $80^{\circ}\text{C}$ .

Установлено, что при увеличении концентрации **ОАИ** скорость реакции уменьшается (увеличивается время гелеобразования, рис. 1), вследствие снижения скорости инициирования. Реакция проходит при малых временах в гомогенной, а затем при увеличении времени – в гетерогенной фазе. Снижение вязкости с началом фазового расслоения может быть объяснено достижением предела растворимости при увеличении молекулярной массы ММА.

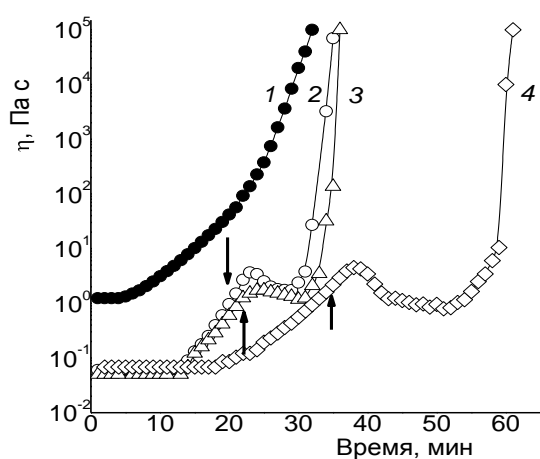


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени формирования ПУ (1) и смеси ПММА/ПУ при концентрации **ОАИ** 0 (2); 0,002 (3) и 0,008 моль/л (4). Стрелками отмечено время начала фазового разделения смеси, определенное методом светорассеяния

. Показано, что при использовании **ОАИ** изменяется уровень гетерогенности полученной смеси, особенно это заметно при его небольшой концентрации (рис. 2).

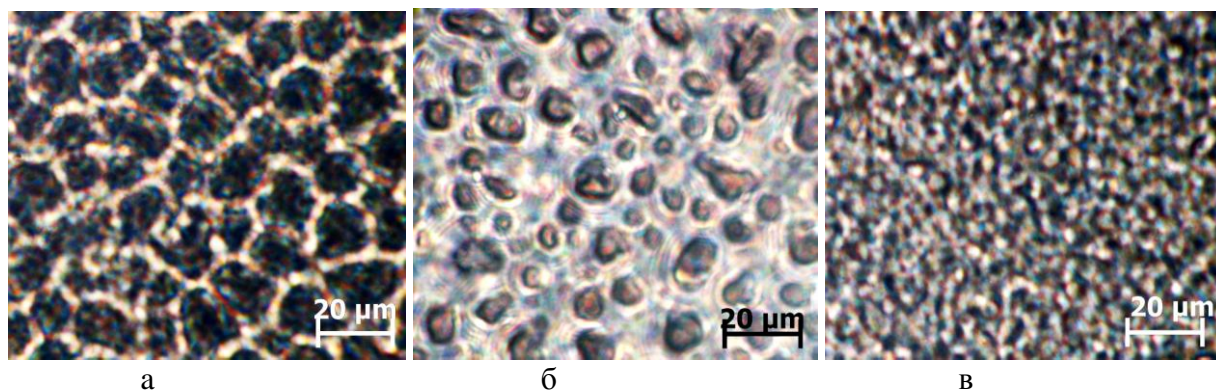


Рис. 2. Морфология сформированной смеси ПММА/ПУ при концентрации полиинициатора 0 (а); и 0,008 (б) и 0,002 моль/л (в)

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования олигомерного азоинициатора как компатибилизатора при формировании *in situ* смеси: образуются полимерные композиционные материалы с лучшим диспергированием одного компонента в матрице другого, что определяется рекинетикой процесса и отражается на морфологии конечных продуктов. При этом удается избежать некоторых трудностей, возникающих при использовании в качестве компатибилизаторов неорганических нанонаполнителей.

## **Капилляроспектрометрические способы определения вязкотекучих свойств капиллярной крови**

Баранов В.В., Баранов В.В., \*\*Калашникова И.С., \*Самсонова Н.Н., Тверитин А.Л.

Центр «Анализ Веществ», Москва, Россия.

\*Научный центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева

\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.Н. Топиева

Вязкость крови в сосудах больше 500 мкм при снижении скорости сдвига увеличивается; вязкость крови в капиллярах при увеличении скорости сдвига - уменьшается. Определения вязкотекучих свойств капиллярной крови в настоящее время не существует. Требования к определению вязкотекучих свойства капиллярной крови: неинвазивно, в реальном времени, характеристика – динамическая норма/нарушение. Для определения, оценки предлагается способ капилляроспектрометрии, который удовлетворяет перечисленным требованиям.

Вязкотекучие свойства капиллярной крови зависят от следующих причин, факторов, условий.

1. От диаметра микрососуда. Чем меньше диаметр, тем меньше вязкость. Для капилляров диаметром 5 мкм и менее – вязкость от диаметра не зависит.

2. От градиента давления.

Чем меньше градиент, тем меньше вязкость. Рассчитывается на основании измеренных параметров по формуле Бернулли. Расчет  $\Delta P = P_{a0} - P_{v0} = \frac{1}{2}\rho l (v_{2a0}^2 - v_{2v0}^2)$  на основе измерения линейной скорости и плотности крови.

3. От длины капиллярного русла.

Чем меньше длина участка капиллярного русла, тем больше вязкость 100 мкм АО + I ПО + 100 мкм ВО = 201 мкм Измерение длины капиллярного русла капилляроскопически

4. От скорости капиллярного кровотока.

Чем меньше скорость, тем больше вязкость. Используется медианное значение скорости – скорости определенной, как приведенная скорость профиля скоростей движения эритроцитов в потоке. Измеряется капилляроскопически

5. От уровня гематокрита.

Чем выше гематокрит, тем выше вязкость. Доля влияния значима, учитывается при расчете плотности крови, которая используется при определении  $\Delta P$ . Определяется капилляроскопически.

6. От уровня концентрации оксигемоглобина..

Чем выше концентрация оксигемоглобина, тем выше вязкость Величина значимая, позволяет отличить капиллярную кровь артериального от венозного отделов. Определяется капилляроспектрометрически.

7. От введения препаратов ( гепарин, антиагреганты, нитраты и т.д.)

Чем выше концентрация препаратов, тем меньше вязкость крови Учитывается через изменение линейной скорости, ускорение кровотока Определяется капилляроскопически.

8. Температура крови

Чем выше температура, тем меньше вязкость Учитывается через изменение линейной скорости, ускорение кровотока Определяется капилляроскопически,

9. Плотность крови

Чем выше плотность, тем выше вязкость Доля влияния не велика, учитывается при расчете  $\Delta P$  Определяется капилляроскопически

*Представленные зависимости позволят доктору составить представление о состоянии вязкости капиллярной крови, избегать терапии, которая обеспечит консолидированные условия для увеличения / снижения вязкости или назначать терапию, которая обеспечит консолидированные условия для увеличения/снижения вязкости капиллярной крови*



## Метод расчёта скорости сдвига при испытании сред Гершеля-Балкли в ротационном вискозиметре типа Серле

Авторы: Березовский Ю.М., Андреев В.Н., Шпаков И.Ю.

МГУТУ кафедра «Пищевые машины»

Выражение для модели Гершеля – Балкли имеет вид [1]

$$\tau = \tau_0 + \hat{A} \dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига, Па;  $\tau_0$  – предельное напряжение сдвига или иначе предел текучести, Па;  $\hat{A}$  – коэффициент консистенции, аналог пластической вязкости модели Бингама, Па·с<sup>n</sup>;  $n$  – индекс течения.

Представляется целесообразным исследование среды начинать с экспериментального определения предельного напряжения сдвига (ПНС) -  $\tau_0$ . Затем при помощи ротационного вискозиметра получить эмпирическую зависимость  $(\tau - \tau_0) = f(\Omega)$ , где  $\Omega$  - угловая скорость ротора, т.е. внутреннего вращающегося цилиндра. При достаточно точном определении  $\tau_0$  эта зависимость с высокой степенью точности описывается в логарифмических координатах прямой

$$\ln(\tau - \tau_0) = v \cdot \ln(\Omega). \quad (2)$$

Причём коэффициент при переменной  $\ln(\Omega)$  равен индексу течения  $n$  для области

$$\Omega \leq \Omega_2,$$

где  $\Omega_2$  – угловая скорость ротора в режиме течения среды, когда внешняя граница области течения (градиентный слой) достигает стенки внешнего цилиндра.

Известно [2], что скорость сдвига в произвольно взятом цилиндрическом слое зазора между цилиндрами в цилиндрических координатах  $r$ ,  $\varphi$ ,  $z$  определяется зависимостью

$$\dot{\gamma} = -r \frac{d\omega}{dr} \quad (3)$$

где  $\omega$  – угловая скорость произвольного цилиндрического слоя с координатой  $r$ .

Постоянство значения крутящего момента для любого цилиндрического сечения в зазоре между цилиндрами позволяет записать

$$M_{e\delta} = 2\pi R_1^2 L \tau_1 = 2\pi R_0^2 L \tau_0 = 2\pi r^2 L \tau \quad (4)$$

где  $R_1$  – радиус внутреннего вращающегося цилиндра (ротора), м;

$R_0$  - радиус цилиндрической поверхности, разделяющей движущуюся и неподвижную части исследуемой среды в зазоре, характеризующуюся тем, что на этой поверхности действует предельное напряжение сдвига  $\tau_0$ ;

$L$  – длина поверхности ротора, контактирующая с исследуемой средой, м;  
 $M_{кр}$  – крутящий момент, приложенный к валу ротора, Н·м;  
 $\tau_1, \tau$  – напряжения сдвига на поверхности ротора и на любой произвольной цилиндрической поверхности с координатой  $r$ , соответственно. Из (4) следует равенство

$$\frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{R_0^2}{R_1^2}; \frac{\tau_1}{\tau} = \frac{r^2}{R_1^2}; \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{R_0^2}{r^2} \quad (5)$$

Используя выражения (1), (3) и последнее из (5), получим

$$-r \frac{d\omega}{dr} = \left( \frac{\tau_0}{B} \right)^m \cdot \left( \frac{R_0^2}{r^2} - 1 \right)^m, \quad (6)$$

где  $m = 1/n$ .

Интегрирование даёт

$$\omega = A^m \int \left( \frac{R_0^2}{r^2} - 1 \right)^m \frac{dr}{r} + C \quad (7)$$

При граничных условиях:  $\omega = 0$  при  $r = R_0$  решение (7) со степенью приближения не хуже 2.6 % можно представить в виде

$$\omega = A^m k \left( \frac{R_0^2}{r^2} - 1 \right)^{m+1}, \quad (8)$$

где  $A = \tau_0/B$ ;  $k = 1/2 \cdot (m+1)$ .

Согласно зависимости (8) при  $r = R_1$   $\omega = \Omega$ , при  $\Omega = \Omega_2$   $R_0 = R_2$ , т.е.

$$\Omega = A^m k \left( \frac{R_0^2}{R_1^2} - 1 \right)^{m+1} \quad (9)$$

$$\Omega_2 = A^m k \left( \frac{R_2^2}{R_1^2} - 1 \right)^{m+1} \quad (10)$$

Для удобства записи примем  $\frac{R_0}{R_1} = \delta_0$ ;  $\frac{R_2}{R_1} = \delta$  где  $\delta = \text{const}$ .

Выражения (9) и (10) позволяют заключить

$$\delta_0^2 - 1 = \delta^2 - 1 \cdot \left( \frac{\Omega_2}{\Omega} \right)^{1/m+1} \quad (11)$$

Из выражения (6) следует, что скорость сдвига на поверхности ротора определяется выражением

$$\dot{\gamma}(r = R_1) = -r \frac{d\omega}{dr} = \left( \frac{\tau_0}{B} \right)^m \cdot \delta^2 - 1^m = \left( \frac{\tau_0}{B} \right)^m \cdot \delta^2 - 1^m \cdot \left( \frac{\Omega_2}{\Omega} \right)^{1/m+1} \quad (12)$$

или

$$\dot{\gamma}(r = R_1) = \left( \frac{\tau_0}{B} \right)^m \cdot \delta^2 - 1^m \cdot \left( \frac{\Omega_2}{\Omega} \right)^{1/m+1} \quad (13)$$

Выражение (10) позволяет определить совокупность констант  $A^m$  в следующем виде

$$A^m = \left( \frac{\tau_0}{B} \right)^m = \frac{\Omega_2}{k \delta^2 - 1^{m+1}} \quad (14)$$

Подставляя (14) с учётом значения  $k$  в (13) после преобразований получим

$$\dot{\gamma}(r = R_1) = \frac{2\Omega \ m_1 + 1}{\delta^2 - 1} \left( \frac{\Omega_2}{\Omega} \right)^{1/m_1+1} \quad (15)$$

Здесь введен при коэффициенте  $m$  индекс 1, т.к. полученная зависимость справедлива только для области значений  $\Omega \leq \Omega_2$ . Значение  $\Omega = \Omega_2$  найдём, используя первое равенство из (5) при  $R_0 = R_2$  оно принимает вид  $\tau_c = \tau_0 \cdot \delta^2$ . Используя график эмпирической зависимости  $(\tau - \tau_0) = f(\Omega)$ , по значению  $\tau_c$  находим соответствующее этому значению  $\Omega_2$ .

Для определения скорости сдвига при  $\Omega > \Omega_2$  уравнение (6) должно быть преобразовано с учётом того, что величина  $R_0$  как бы выходит за пределы зазора. Но условие прилипания исследуемой среды к поверхностям и ротора и неподвижного цилиндра обязывает записать

$$-r \frac{d\omega}{dr} = \left( \frac{\tau_0}{B} \right)^m \cdot \left( \frac{R_2^2}{r^2} - 1 \right)^m \quad (16)$$

При  $r = R_1$ , используя (11) и (14) и значение величины  $k$  выражение (16) приводится к виду

$$\dot{\gamma}(r = R_1) = \frac{2\Omega \ m_2 + 1}{\delta^2 - 1} \quad (17)$$

Индекс  $n_2 = 1/m_2$  находится, как показано выше, при помощи зависимости (2). При частотах вращения выше критического  $\Omega_2$  это, как правило, достаточно просто осуществимо.

Определение индекса  $n_1$  при  $\Omega \leq \Omega_2$  становится также возможным, если вискозиметр обеспечивает малые угловые скорости вращения ротора. Тогда возможно построение зависимости  $(\tau - \tau_0) = f(\Omega)$  и использование методики по формуле (2).

Полученные зависимости для скоростей сдвига на стенке ротора (15) и (17) позволяют получить действительный график эффективной вязкости

$$\eta_{i \dot{\epsilon}} = \frac{\tau_1 - \tau_0}{\dot{\gamma}(r = R_1)} \quad (18)$$

#### Список использованной литературы

1. Реометрия пищевого сырья и продуктов. Справочник //Мачихин Ю.А., Горбатов А.В., Максимов А.С. и др. / под ред. проф. Ю.А. Мачихина.- М.: ВО «Агропромиздат», 1990.- 272 с.
2. Белкин И.М., Виноградов Г.В., Леонов А.И. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов. Под ред. д.т.н. Г.В. Виноградова.- М.: Изд. «Машиностроение», 1968.- 273 с.

**Влияния дозировки рецептурных компонентов на изменение реологических свойств пшеничного теста после замеса и качество готовых хлебобулочных изделий**

**Influence the dosage of prescription components to modify the rheological properties of wheat dough after kneading and quality of finished bakery products**

**Болтенко Ю.А.**

*Московский государственный университет пищевых производств*

Важнейшей задачей стоящей перед хлебопекарными предприятиями является получение хлебобулочных изделий с заранее заданными показателями качества.

Проблема получения хлеба со стабильными показателями текстуры рассматривается в основном как возможность создания методологии управления реологическими свойствами полуфабрикатов с учетом хлебопекарных свойств сырья и рецептуры изделий.

При производстве хлебобулочных изделий используется большое количество ингредиентов, в том числе и микро-добавок, незначительное отклонение дозировок которых от оптимальных вызывает существенное изменение реологических свойств полуфабрикатов и показателей текстуры готовых изделий.

Управление реологическими свойствами теста возможно, с одной стороны за счет регулирования технологических свойств сырья путем внесения добавок -улучшителей, а с другой за счет определения оптимальных режимов работы машин и агрегатов, реализующих ту или иную технологическую операцию.

В связи с тем, что на сегодняшний день не сформированы научные представления о концептуальной модели реологического поведения теста и мякиша хлеба, а имеющиеся данные зачастую имеют противоречивый характер, то необходимо проведение исследований направленных на определение вклада в изменение реологических свойств пшеничного теста основного и дополнительного сырья.

В соответствии с поставленной задачей исследования определяли влияние дозировок соли поваренной пищевой, сахара-песка и маргарина на изменение реологических показателей пшеничного теста и на физико-химические и органолептические показатели качества хлебобулочных изделий.

Исследования проводили с использованием двух информационно-измерительных комплексов:

- информационно-измерительной системы на базе прибора «До-кордер DCE-330» (см. рис 1), позволяющей определять изменение консистенции теста в процессе замеса,

фиксировать момент его готовности и устанавливать количество механической энергии затрачиваемой на формирование структуры теста;

- информационно-измерительной системы на базе прибора «Структурометр СТ-1М» (см. рис. 2), позволяющей определять комплекс реологических характеристик пшеничного теста после замеса;



Рис.1



Рис.2

Тесто готовили безопасным способом по рецептуре батона нарезного. Замес теста осуществляли с помощью информационно-измерительного комплекса на базе прибора Do-Corder DCE-330 в тестомесильной ёмкости S300, в которую вносили все рецептурные компоненты. Соль поваренную пищевую, сахар-песок вносили в водном растворе; дрожжи – в виде суспензии; маргарин в растопленном виде. Количество воды, необходимое для замеса теста определяли исходя из консистенции теста 640-650 е.Ф. на приборе Farinograph. Частота вращения месильных органов в процессе замеса теста составляла 63 об/мин.

На основании проведенных исследований влияния дозировки соли поваренной пищевой, сахара-песка и маргарина «Пышка» установлено влияние их на процесс формирования структуры теста, контролируемый по количеству затрачиваемой механической энергии при замесе и на изменение единичных реологических характеристик пшеничного теста.

Установлены реологические критерии для рецептурных дозировок –  $\Delta h$  и  $\lambda$ , относительная деформация теста с оптимальными дозировками составляет  $\Delta h \sim 0,70 \pm 0,04$ , а показатель скорости релаксации напряжений  $\lambda \sim 0,30 \pm 0,02 \text{ с}^{-1}$ .

Установлено, что соль поваренная пищевая и сахар-песок проявляют свои свойства как структурообразователи при дозировках 1,0-1,5% и 4,0-4,5% соответственно. Маргарин «Пышка» такими свойствами не обладает. Рациональные дозировки этих рецептурных компонентов, которые позволяют получать хлебобулочные изделия с наибольшими значениями показателей качества являются: для соли - 1,5-2,0%; для сахара – 4,0-6,0%; для маргарина – 8%.

**Определение технологических свойств ржаной хлебопекарной муки по реологическим характеристикам ржаного теста**  
**Determination of technological properties of rye flour according to rheological characteristics of rye dough**

*Быкова Н.Ю., Попова Н.В., Харичков А.А., Прищепина О.А.*

*Московский государственный университет пищевых производств*

Качество ржаного и ржано-пшеничного хлеба определяется, прежде всего, его вкусом и ароматом, а также показателями текстуры мякиша.

В последнее время в России наблюдается снижение выпуска ржаного хлеба в пользу ржано-пшеничного по причине производства ржаной муки с нестабильными технологическими свойствами.

Оценка качества ржаной хлебопекарной муки в настоящее время преимущественно производится по показателю «числа падения», позволяющему судить об ее автолитической активности. Оценивать ржаную муку по одному показателю «числа падения» представляется не корректным, т.к. данный показатель не может полностью отражать ее технологические свойства. Кроме того, ГОСТ Р 52809-2007 «Мука ржаная хлебопекарная» не устанавливает оптимальное значение показателя «числа падения», регламентируя лишь его минимально допустимое значение.

Как известно, автолитическая активность ржаной муки может колебаться в широких пределах, причем как повышенные, так и пониженные значения этого показателя оказывают отрицательное влияние на качество готовой продукции.

Если говорить об оптимальной автолитической активности ржаной муки, то не зависимо от ее сорта, она должна иметь значение показателя, «числа падения», равное  $175 \pm 10$  с. Это было показано работами кафедры технологий хлебопекарного и макаронного производств МГУПП, поскольку в данном случае готовые хлебобулочные изделия имеют наилучшие показатели качества, особенно, что касается удельного объема и пористости.

Таким образом, для управления технологическими свойствами ржаной муки, поступающей на предприятия, необходимо дифференцированно оценивать состояние её углеводно-амилазного комплекса и интегрально определять реологическое поведение теста, раскрывающее состояние всех трех её макрокомплексов: углеводно-амилазного, белково-протеиназного и липид-гидролазно-липоксигеназного.

Поэтому, целью настоящей работы является создание многопараметрического инструментального метода контроля хлебопекарных свойств ржаной муки.

Создание многопараметрического метода определения технологических свойств ржаной муки предусматривает необходимость всестороннего контроля реологических

свойств ржаного теста, которое по своим текстурным свойствам относится к вязко-пластичным массам, для оценки реологического поведения которых используются: коэффициент динамической вязкости, пластическая деформация, адгезионное напряжение, предельное напряжение сдвига (пластическая прочность) и условные реологические характеристики, определяемые с помощью приборов «Миксолаб» и «Фаринограф».

Для реализации поставленной цели определение технологических свойств ржаной хлебопекарной муки предлагается осуществлять с использованием информационно-измерительной системы, включающей в свой состав три прибора – «Амилотест АТ-97 (ЧП-ТА)» или его аналог «RVA-ТесMaster», «Миксолаб» и «Структурометр СТ-2» или «Структурометр СТ-1М».

Так прибор «Амилотест» помимо автолитической активности пшеничной и ржаной муки, определяемой по показателю «числа падения» («ЧП»), позволяет судить о кинетике (режим «тестограмма») и динамике (режим «амилограмма») изменения реологических свойств клейстеризованной суспензии.

Методика контроля показателей реологических свойств суспензии ржаной муки по амилограмме – кривой изменения вязкости крахмального геля в процессе клейстеризации (при изменении температуры суспензии от 25-30 до 100°C с постоянной скоростью прогрева 3°C/мин), заключается в определении начальной температуры клейстеризации, максимальной вязкости геля и соответствующей ей температуры.

Методика контроля показателей реологических свойств суспензии ржаной муки по тестограмме – по кривой изменения вязкости крахмального геля в процессе клейстеризации (при постоянной температуре его приготовления, равной 100°C), заключается в определении максимальной вязкости геля и времени ее наступления, а также параметров, по которым осуществляется установление значения критерия автолитической активности – дельта.

Принципиальным отличием прибора «Миксолаб» от прибора «Фаринограф Е» является то, что с его помощью кроме определения условных реологических характеристик ржаного теста и параметров его замеса также можно контролировать изменения реологических свойств теста при его нагреве до температуры 92°C и последующем охлаждении до 70°C, т.е. фактически снимать «амилограмму», но не суспензии, а реального ржаного теста с учетом способа его приготовления.

Оценка реологических свойств ржаного теста с помощью прибора «Структурометр СТ-1М» сводится к определению диаграммы нагружения теста и диаграммы релаксации механических напряжений в ржаном тесте с последующей математической обработкой диаграмм и установлением реологических свойств ржаного теста.



Таким образом, предлагаемая методология оценки технологических свойств зерна ржи и продуктов его переработки построена на использовании информационно-измерительной системы, реализующей многопараметрический метод контроля реологических свойств клейстеризованной водно-мучной суспензии ржаной муки и ржаного теста, что в свою очередь позволяет судить о технологических свойствах зерна ржи и вырабатываемой из него ржаной муки, как по единичным показателям, так и по интегральным параметрам, которые можно отнести к технологическим критериям.

#### **Список используемой литературы**

1. Ауэрман Л.Я. Технология хлебопекарного производства. – СПб.: Профессия. 2002. – 415с.
2. Максимов А.С., Черных В.Я. Реология пищевых продуктов. Лабораторный практикум. СПб.: ГИОРД, 2006, 171 с.
3. Черных В.Я., Ширшиков М.А., Белоусова Е.М., Лущик Т.В. Информационно-измерительная система для оценки хлебопекарных свойств муки. //Хлебопродукты. – 2000, №8, с. 21-25.

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ ЖЕЛАТИНЫ

### THE INFLUENCE OF POLYSACCHARIDE CHITOSAN ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF GELATIN GELS

*Веденева Ю.В., Маклакова А.А.*

*Мурманский государственный технический университет, 183010 Мурманск,  
ул. Спортивная.,13*

В комплексных гелях белков с полисахаридами взаимодействия между макромолекулами биополимеров в объёме геля в значительной степени определяют его реологические свойства. Исследование влияния состава смесей белков с полисахаридом на реологические свойства гелей представляет фундаментальный и прикладной интерес, так как белки и полисахариды находят широкое применение в пищевой промышленности в качестве загустителей, гелеобразователей, эмульгаторов и т.д.

Целью настоящей работы было исследование реологических свойств гелей желатины с полисахаридами водного происхождения (каррагинан и хитозан), влияние содержания полисахарида на свойства системы с перспективой применения полученных результатов в пищевых технологиях.

Измерения проводили на ротационном вискозиметре «Brookfield RVDV–II+Pro» с выносным ротором погруженного типа, который традиционно используется для оценки технологических свойств желирующих растворов полимеров. В исследованной области скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$  (от 0,09 до 189 с<sup>-1</sup>) течение всех образцов имело ламинарный характер, что подтверждалось расчетами критерия Рейнольдса. Экспериментально полученные данные были аппроксимированы реологическими моделями Кэссона и Гершеля-Балкли.

Реологические параметры также сопоставили с такими физическими характеристиками как эффективный радиус частиц, определённый методом дисперсии светорассеяния, а также спектром поглощения комплексами желатины с полисахаридами. Фотометрические и спектрометрические измерения проводили с помощью спектрометра «T70 UV/Visible Spectrometer» в видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

Исследования показали, что совместное применение двух гелеобразователей – белка (желатины) и полисахарида (каррагинана или хитозана) обнаруживает синергетическое воздействие на реологическое поведение комплексных гелей при их деформировании в режиме установившегося течения. Данный синергетический эффект может быть использован для разработки рецептур комплексных структурообразователей «белок-полисахарид» с целью их применения в пищевой промышленности.

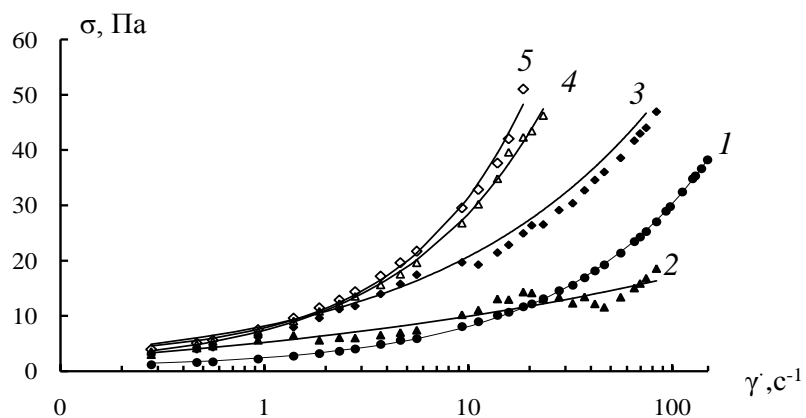


Рис. Кривые течения гелей желатины (1%) с хитозаном различных концентраций при  $t=14\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (Точки – экспериментальные данные, линии – модель Гершеля-Балкли.) Схит, %: 0,5 (1), 0,6 (2), 0,7 (3), 0,8 (4), 0,9 (5).

Работа проведена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 10-03-00310-а).

## **Исследование влияния фосфоновых кислот на рекристаллизационную ползучесть кальцита**

Effect of phosphonic acids on calcite pressure solution

*И.Ф. Газизуллин, А.Е. Муралев*

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова*

*119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический  
факультет*

При воздействии механического напряжения на твердое тело, находящееся в собственном насыщенном растворе, его деформация может происходить по механизму рекристаллизационной ползучести (РП). Это сложный физико-химический процесс, происходящий вследствие увеличения химического потенциала на напряженных участках твердого материала. Выделяют три стадии этого процесса: 1) растворение твердого материала с образованием пересыщенного раствора; 2) диффузия растворенного вещества в соответствии с градиентом концентрации; 3) осаждение вещества на ненапряженных участках. Самая медленная из этих стадий лимитирует скорость всего процесса. РП считается одним из основных механизмов жидкофазного спекания и играет большую роль в литификации, компакции и деформации для большого числа горных пород.

Было показано, что присутствие различных веществ в растворе может влиять на каждую из этих трёх стадий (растворение, диффузия, осаждение), а значит, и на скорость деформации. Известно влияние некоторых добавок (мочевина, ДМФА,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) на РП  $\text{NaCl}$  [1], а также замедляющее действие фосфат-ионов на РП кальцита [2].

Фосфоновые кислоты хорошо известны как эффективные ингибиторы растворения и кристаллизации кальцита и некоторых других минералов. Они широко используются в промышленности в качестве средств против накипи. Кроме того, предложено [3] использовать их для охраны памятников архитектуры от выветривания и разрушения.

Существует множество работ, посвященных изучению ингибирования фосфоновыми кислотами растворения и кристаллизации минералов карбоната кальция. В то же время до сих пор не изучалось влияние фосфоновых кислот на РП. Среди фосфоновых кислот одними из самых эффективных ингибиторов являются 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ):

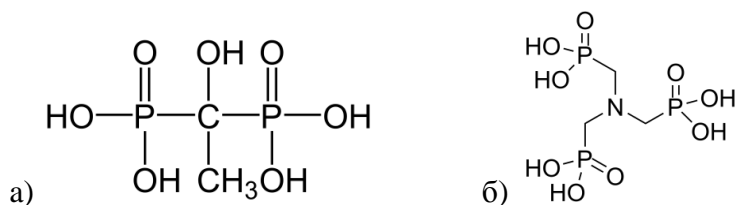


Рис. 1. Структурные формулы а) ОЭДФ; б) НТФ

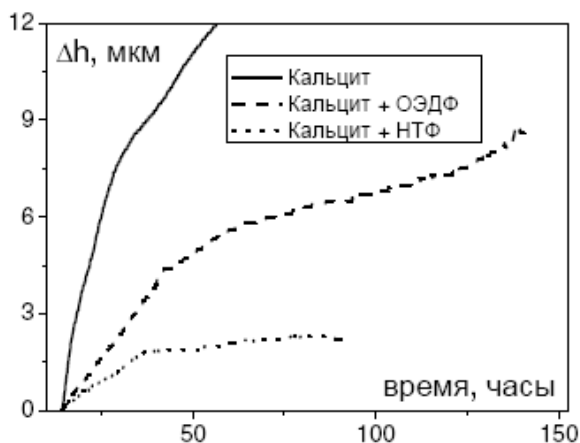


Рис. 2. Кривые деформации порошка кальцита в присутствии ОЭДФ и НТФ ( $5 \cdot 10^{-3}$  М)

В данной работе обнаружено, что эти вещества так же эффективно могут замедлять деформацию кальцита по механизму РП. При компактировании порошка кальцита под постоянной нагрузкой в насыщенном растворе  $\text{CaCO}_3$  наблюдался яркий эффект замедления деформации в присутствии фосфоновых кислот.

Аналогичные кривые были получены для разных концентраций ОЭДФ и НТФ и построена зависимость скорости относительной деформации от концентрации добавки. На атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой проведены измерения скорости растворения монокристаллов кальцита в воде с добавками ОЭДФ и НТФ без механического напряжения и получены концентрационные зависимости скорости растворения. Проведенные оценки степени заполнения поверхности кальцита ингибитором хорошо согласуются друг с другом в обоих случаях растворения (с напряжением и без него). Обсуждается механизм замедления РП кальцита вследствие адсорбции ОЭДФ и НТФ.

### Список литературы.

1. Скворцова З.Н., Касьянова И.В., Породенко Е.В., Траскин В.Ю. Рекристаллизационная ползучесть хлорида натрия в растворах различного состава Ч.1 Влияние добавок неорганических солей. Ч.2 Влияние добавок мочевины // Коллоидн. журн. 2008. Т.70. С.669-679.
2. Zhang X., Spiers C.J. Effects of phosphate ions on intergranular pressure solution in calcite: An experimental study. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69. N. 24. P. 5681–5691.
3. Ruiz-Agudo E., Di Tommaso D., Putnis, C.V., de Leeuw N.H. and Putnis A. Interactions between organophosphonate-bearing solutions and {1014} calcite surfaces: An AFM and first principles molecular dynamics study. // *Crystal Growth and Design*. 2010. V. 10. P. 3022-3035.

## Особенности реологического поведения растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте

### Rheological Behaviour Features of Cellulose Solutions in Orthophosphoric Acid

Гончар А.Н., Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е., Савицкая Т.А., Шеймо Е.В.

*Учреждение Белорусского государственного университета*

*«НИИ физико-химических проблем»*

*Минск, 220030, ул. Ленинградская, 14, E-mail: [grinshpan@bsu.by](mailto:grinshpan@bsu.by)*

В последние годы большое внимание исследователей было обращено на получение высококонцентрированных прядильных растворов целлюлозы в безводных суперфосфорных кислотах[1]. Суперфосфорные кислоты при температурах до 45-60 °С представляют собой твердые вещества, поэтому течение прядильных целлюлозных растворов возможно только при повышенных температурах. Однако, жесткие условия как растворения ( $T > 70$  °С), так и формования (осадитель – ацетон) гидратцеллюлозных волокон из сверхвязких прядильных растворов осложняют применение таких растворителей в технологическом процессе.

Нами впервые были получены высококонцентрированные (5–12 мас.%) растворов целлюлозы в водной ортофосфорной кислоте [2, 3]. Для этих растворов было обнаружено необычное реологическое поведение. Реологические исследования 7–9%-ых растворов целлюлозы, которые оказались пригодными для использования в качестве прядильных при формовании гидратцеллюлозных волокон и нитей, проводили на ротационном реометре R/S Brookfield (США) с программным обеспечением Rheo2000 при температурах 303–323 К. В качестве измерительной системы использовались коаксиальные цилиндры СС25, позволяющие определять вязкость образцов в диапазоне от 0,009 до 8800 Па·с при напряжениях сдвига от 11,4 до 1140 Па, что дало возможность записать практически полный реологический профиль исследуемых структурированных растворов.

Из полученных реограмм следует, что напряжение сдвига, при котором происходит переход к неньютоновскому течению, с ростом температуры закономерно уменьшается и лежит в диапазоне 150–100 Па. При дальнейшем увеличении напряжения сдвига вначале происходит резкое снижение вязкости растворов во всем исследованном температурном интервале, но в области напряжений сдвига 150–500 Па на всех реограммах проявляется квазиньютоновский участок, протяженность которого уменьшается с ростом температуры. Эта особенность течения концентрированных растворов целлюлозы в  $H_3PO_4$  отличает их от течения классических псевдопластических жидкостей и указывает на появление в системе анизотропии. Наличие практически прямолинейного участка на структурной ветви зависимости вязкости от напряжения сдвига можно объяснить возникновением при течении лабильного промежуточного упорядоченного состояния раствора при переходе от мультидоменной к монодоменной структуре. Это состояние можно рассматривать как жидкокристаллическое. При достижении характерных для каждой температуры критических значений напряжения сдвига образовавшаяся анизотропная фаза разрушается, и вязкость

падает. Уменьшение протяженности участка квазиньютоновского течения с ростом температуры подтверждает данное предположение, так как интенсификация теплового движения должна препятствовать образованию упорядоченных структур в процессе течения раствора целлюлозы.

Анализ реологических кривых совместных растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте с полиакрилонитрилом, поливиниловым спиртом и хитозаном в том же температурном интервале 303–323 К позволил оценить влияние добавок полимеров на вязкость и структуру раствора целлюлозы.

Обнаружено, что малые добавки полимеров (1–5 мас.%) не оказывают существенного влияния на вязкость раствора целлюлозы при температурах 303 и 313 К даже при высоких значениях напряжений сдвига. Однако при дальнейшем нагревании (318–323 К) вязкость совместных растворов с увеличением содержания в растворе полимера-добавки значительно падает, что особенно проявляется при увеличении напряжения сдвига. При этом второй полимер не только оказывает влияние на вязкость, но и меняет характер течения раствора в средней части структурной ветви, а именно, практически «ликвидирует» обнаруженный для раствора целлюлозы квазиньютоновский участок. По мере увеличения содержания полимерной добавки эта тенденция сохраняется.

Введение стандартных модификаторов лаурилпиридинийсульфата и Бероль-Виско 314 в прядильные растворы позволило оценить их влияние на реологические свойства целлюлозных растворов. Добавки Бероль-Виско 314 (1-5 мас.%) увеличивают вязкость прядильного раствора, но при этом положительно влияют на удлинение сформованных гидратцеллюлозных волокон. Введение лаурилпиридинийсульфата в целлюлозный раствор приводит к уменьшению его вязкости, причем наибольшее падение вязкости (в 1,5 раза) обнаружено для раствора с 2 мас.% добавкой по отношению к массе целлюлозы.

Таким образом, результаты реологических исследований концентрированных растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте указывают на наличие признаков ЖК-упорядочения в процессе сдвигового деформирования. Эти растворы оказались пригодными для формирования гидратцеллюлозных волокон с хорошими физико-механическими характеристиками (прочность 15–25 сН/текс, удлинение 20–10%, модуль упругости 600–800 сН/текс).

#### Литература

1. **Boerstoeel H., Maatman H., Westerink J. B., and Koenders B. M.** Liquid crystalline solutions of cellulose in phosphoric acid//Polymer. 2001. Vol. 42, No. 17. Pp. 7371–7379.
2. **Гриншпан Д. Д., Цыганкова Н. Г., Макаревич С. Е.** Новые бессероуглеродные процессы получения гидратцеллюлозных волокон и пленок//Материалы третьей Белорусской научно-практической конференции "Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси". Могилев, 2007. С. 97–104.
3. **Гончар А.Н., Гриншпан Д.Д., Макаревич С.Е., Цыганкова Н.Г., Шеймо Е.В.** Получение прядильных растворов целлюлозы в водных растворах ортофосфорной кислоты // Вестник Белнефтехима. Нефтехимический комплекс.2011. №3.

## **Катионные поверхностно-активные вещества различной природы для синтеза полимерных суспензий с положительным зарядом частиц**

*Грицкова И.А., Каданцева А.И., Шестаков А.М.*

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
Россия, Москва, проспект Вернадского, 86*

В качестве катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) использовали катамин АБ, цетилпиридиний бромид (ЦПБр), поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ), алкиламидодиамин (диамин) и алкиламидогексаамин (гексаамин), полученные на основе стеариновой фракции пальмового масла и диэтилентриамин и отличающиеся строением гидрофильной части молекулы.

Показано, что катамин АБ, ЦПБр, ПДМДААХ снижают межфазное натяжение до значений 11-16 мДж/м<sup>2</sup>, а диамин и гексаамин до значений менее 1 мДж/м<sup>2</sup>. Катионные ПАВ: диамин и гексаамин при рН 2-6 представляют собой соли, образованные протонированными молекулами ПАВ и соляной кислотой. При рН выше 7 состояние растворов ПАВ принципиально меняется, так как значительная часть молекул диамина и гексамина находится в непротонированной форме, а органические молекулы с радикалом, содержащим 16 атомов углерода, в таких условиях являются водонерастворимыми соединениями. Выбранные катионные ПАВ обладают высокой поверхностной активностью и высокой максимальной адсорбцией и представляют интерес для использования в качестве эмульгаторов при гетерофазной полимеризации стирола.

Полимеризацию проводили при температуре 70°C, объемном соотношении мономер/вода равном 1/3 в присутствии окислительно-восстановительной системы перекись водорода/соль железа (II). Кривые конверсия – время имели типичную для гетерофазной полимеризации S-образную форму, во всех случаях полимеризация протекала до высоких конверсий мономера при сохранении устойчивости реакционной системы, и лишь в присутствии ПДМДААХ полимеризационная система была неустойчива, и наблюдалось выпадение коагулюма в процессе полимеризации. Использование смеси низкомолекулярного ПАВ – катамина АБ и высокомолекулярного – ПДМДААХ позволило повысить устойчивость реакционной системы, конверсию мономера, однако не оказало влияния на величину положительного заряда частиц. Величина ζ-потенциала полимерных частиц, стабилизированных катамином АБ, ЦПБр и ПДМДААХ составляла +50 mV, а средний диаметр-0.20 мкм.

При использовании диамина и гексамина с 75%-ной нейтрализацией аминогрупп (рН=4), полимеризация стирола протекала до полной конверсии мономера за 3 часа. Были получены полистирольные суспензии с узким распределением частиц по размерам, высоким значением ξ-потенциала частиц (+60mV) и средним диаметром частиц 0.14-0.16 мкм.

Совокупность полученных результатов показывает на перспективность использования диамина и гексамина в качестве поверхностно-активных веществ для синтеза полимерных суспензий с положительным зарядом частиц.



## Смачивание гидроксиапатита расплавом NaCl. Механизм растекания и термодинамические характеристики границ раздела фаз

### Wetting of hydroxyapatite by molten NaCl. Mechanism of spreading and thermodynamics of interfaces

Гусев С.<sup>1</sup>, Шехирев М.<sup>2</sup>, Проценко П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 3, ГСП-1;

<sup>2</sup> - Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73 (Лабораторный корпус "Б"), ГСП-1  
[sagoose@mail.ru](mailto:sagoose@mail.ru)

Современная медицина немыслима без применения искусственных имплантатов - биоматериалов для замены поврежденных тканей и органов. Большую долю среди них составляют имплантаты для восстановления дефектов костной ткани [1-3], которая представляет собой композиционный материал на основе коллагена и ультрадисперсного гидроксиапатита ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ГАП). Поэтому в качестве костных имплантатов наиболее часто используют плотный или пористый керамический материал на основе ГАП.

Управление микроструктурой керамики является предметом исследования многих научных групп. Следует отметить, что 95% всей производимой на данный момент керамики получают жидкофазным спеканием, т.к. данный процесс более быстрый по сравнению с другими методами спекания и требует более мягких условий термообработки [4]. Для получения керамики с ультразернистой структурой необходимо использовать порошки, обладающие малым размером частиц и большой удельной поверхностью. Спекание таких порошков осложнено самопроизвольной агрегацией частиц, обусловленной снижением свободной поверхностной энергии системы. Проблему можно решить использованием биосовместимых добавок: присутствие расплава легкоплавкой добавки (например,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KF}$  [5];  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  [6], а также некоторых других хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов) при спекании снижает поверхностную энергию порошковой системы  $\sigma$ , способствует дефрагментации, уплотнению материала и понижению температуры усадки. Целью данной работы были анализ механизма растекания расплава добавки в процессе спекания, изучение смачивания и оценка термодинамических параметров границ раздела в системе «расплав добавки – исходный материал». Понимание особенностей межфазных взаимодействий в системе позволит в дальнейшем прогнозировать микроструктуру получаемой ГАП керамики и управлять процессом спекания исходных порошков.

Для изучения кинетики растекания в системе «поликристалл ГАП - расплав щелочного галогенида» нами была сконструирована оригинальная установка, оснащенная

камерой высокочастотной съемки, позволяющей изучать процессы смачивания расплавом соли твердой подложки (см.рис.1).

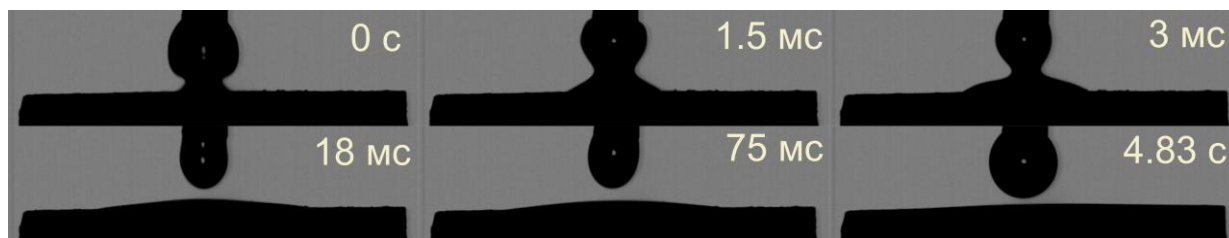


Рис.1. Последовательность кадров, полученная с помощью высокоскоростной видеосъёмки в процессе растекания капли расплава NaCl по поверхности образца ГАП высокой плотности при 866 °С

В работе использовались полированные поликристаллические образцы ГАП различной плотности (3 г/см<sup>3</sup> или 95% от теоретической плотности и 2.5 г/см<sup>3</sup> или 80% от теоретической плотности), полученные обжигом спрессованного под давлением 100 МПа порошка ГАП при 1200 °С в течение различных времен. Посредством графического анализа кадров высокочастотной видеосъемки (максимальное разрешение 640x480 при скорости съемки 400 кадр/с, рабочие скорости - 405, 997 и 1357 кадр/с) процесса растекания при 866 °С была оценена скорость растекания расплава на начальной стадии, определен механизм растекания. Было установлено, что на начальном этапе растекания (0-3 мс) реализуется инерционный режим, дальнейший процесс растекания удовлетворительно описывается моделью вязкой диссипации энергии и завершается за 20 мс. В результате проведенных экспериментов по термическому травлению образцов ГАП в парах хлорида натрия и на воздухе были оценены термодинамические параметры границ раздела ( $\sigma_{тж}$ ,  $\sigma_{тг}^{парыNaCl}$ ,  $\sigma_{жг}$  и  $\sigma_{гз}$ ), образующихся в системе «расплав соли - твердый поликристалл».

Работа была выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» и РФФИ (11-08-01244-а).

1. Hench L.L. J. Am. Ceram. Soc, 1998, v. 81, № 7, p. 1705-1728.
2. Suchanek W., Yoshimura M. J. Mater. Res., 1998, v. 13, № 1, p. 94-117.
3. Doremus R.H. J. Mater. Sci., 1992, v. 27, p. 285-297.
4. Barsoum M.W. Fundamentals of Ceramics. IOP Publishing Ltd., 2003.
5. Suchanek W., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Biomaterials, 1997, v. 18, p. 923-933.
6. Сафронова Т.В. Стекло и керамика, 2009, №4, стр.21-24

**Повышение прочности керамики полимеризацией бутилметакрилата в порах.**  
**Increasing to toughness of the ceramics by polymerization monomer inwardly porous.**

*Емельянов Д.Н., Волкова Н.В., Рукавишников В.Н.*

*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород пр-т Гагарина 23*

*НГИЭИ Нижегородская обл. г. Княгинино ул. Октябрьская д.22*

Археологическую керамику, как и предметы из других материалов, находят при раскопках в разном состоянии сохранности: от прекрасно сохранившихся целых гончарных сосудов до очень хрупких черепков, крошащихся и рассыпающихся при малейшем прикосновении к ним. При реставрации непрочных пористых, расслаивающихся и рыхлых объектов необходим материал, который должен придавать им механическую прочность.

Новым направлением в реставрационной практике является укрепление памятников из керамики методом полимеризации мономеров внутри пор. Поэтому целью работы служило изучение прочностных характеристик композиций, полученных путем полимеризации бутилметакрилата (БМА) в порах образцов из белой глины с различным содержанием песка.

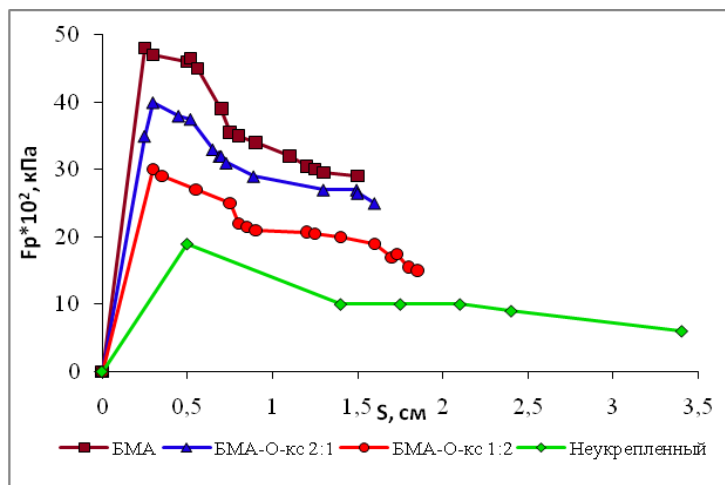
Модельными системами памятников из керамики служили образцы с различным содержанием белой глины и песка, что обеспечивает возможность регулировать размер пор и пористость. Кроме того размер пор и пористость варьировали путем термической обработки образцов при различном времени обжига и температуре. Полученные твердые образцы пропитывали реакционными растворами, состоящими БМА, растворителей и 2% инициатора, и полимеризовали БМА при 80-85<sup>0</sup>С. Была изучена прочность на удар и твердость при пенетрации конуса образцов.

После полимеризации изменились размер пор и пористость образцов. По сравнению с незаполимеризованными образцами размер пор уменьшился в ~2-3 раза. Это вполне естественно, т.к. в порах находится полимер. Прочность при ударе возросла. Из данных таблицы следует, что прочность на удар у неукрепленных полимером глиняных образцов на порядок ниже, чем у укрепленных полимером. Максимальной прочностью обладают образцы укрепленные полимеризацией смеси БМА-о-ксилол (О-кс), взятых в соотношении 2:1. Образцы, укрепленные полимеризацией БМА в отсутствие растворителей показали меньшую прочность на удар, видимо из-за внутренних трещин, образовавшихся в результате сильного выделения тепла при полимеризации. В остальных случаях с уменьшением доли мономера исходной растворно-мономерной смеси, а следовательно, и доли полимера в укрепленном образце, прочность на удар также падает. Следует отметить, что образцы, укрепленные полимеризацией БМА-бутанол, показали меньшую прочность на удар, близкую к прочности неукрепленных образцов. Причиной этого может быть более низкая молекулярная масса полимера образовавшегося в порах. Кроме того, бутанол обладает худшей

растворяющей способностью по отношению к образующемуся в порах полибутилметакрилату, нежели о-ксилол. Макро клубки полимера в худшем по качеству растворителе находятся в более сжатой конформации. Поэтому при высыхании растворителя на поверхности порового пространства из раствора полибутилметакрилата в бутаноле образуется более рыхлая связующая пленка, чем из раствора в о-ксилоле. Рыхлая пленка полимера да еще с меньшей молекулярной массой не обеспечивает достаточной прочности на удар.

**Таблица.** Прочность на удар ( $A$ ) образцов белой глины, неукрепленных и укрепленных полимеризацией БМА и его смеси с растворителями в порах.

Наименование образца	$A, \text{кг*см/см}^3$							
	Без полимера	БМА	БМА-О-кс			БМА-Бутанол-1		
			2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2
5%песка, 1 час обжига	0,42	3,4	14	2	3,4	1,2	2,4	0,4
5%песка, 3 часа обжига	0,91	9,1	11	1,2	1,6	2	1,2	1,2
20%песка, 1 час обжига	0,42	5,2	12	2	2	2,4	0,7	1,2
20%песка, 3 часа обжига	0,91	12	14	5,2	3,4	0,9	3,4	1,2



**Рис. 1.** Зависимость прочности ( $Fr$ ) при пенетрации (глубине погружения  $S$ ) конуса в образцы состава 95 мас. % белой глины, 5 мас. % песка. Образцы получены за 3 часа обжига и укреплены полимеризацией БМА в порах и смесями БМА-О-кс, взятых в разных соотношениях.

Наибольшей прочностью при пенетрации конуса обладают образцы, укрепленные полимеризацией мономера в отсутствие растворителя. С увеличением доли растворителя в растворо-мономерной смеси прочность образцов снижается, но остается выше, чем у неукрепленных образцов. Это связано с уменьшением доли полимера, находящегося в порах образцов. Если при полимеризации в порах БМА полимер образуется во всем поровом пространстве, то в присутствии растворителя и последующем его испарении при сушке образующаяся полимерная пленка будет обволакивать только стенки пор. В результате прочность таких образцов естественно будет меньше, чем у образцов, поры которых полностью заполнены полимером.

## Влияние гидрофобных взаимодействий на структурообразование водных растворов сополимеров акриловой кислоты с ее алкиловыми эфирами

### Influence of hydrophobic interactions on the structure of aqueous solutions of copolymers of acrylic acid and alkyl ethers

*Емельянов Д.Н., Томилина А.В., Горшкова Н.В.*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, корп. 5*

На степень структурированности полимерных растворов в водной среде влияет взаимодействие гидрофобных групп макромолекулярной цепи. Это взаимодействие способствует образованию мицелл низкомолекулярных поверхностно-активных веществ или агрегации частиц гидрофобных материалов в воде. Значительная роль гидрофобных взаимодействий наряду с водородными связями и ионным взаимодействием определяет микроструктуру и поведение полиэлектролитов в водных растворах.

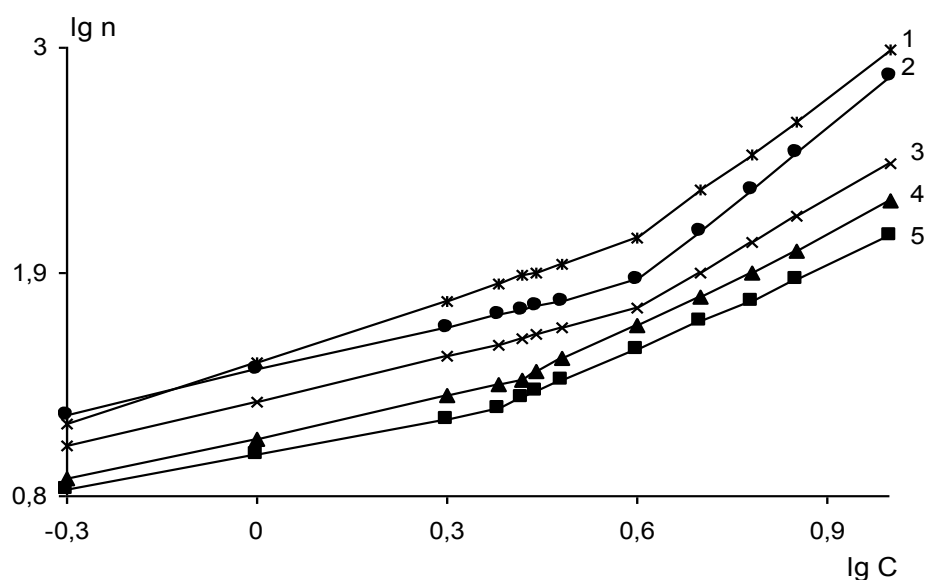


Рис. 1 Зависимость логарифма вязкости ( $\lg \eta$ ) от логарифма концентрации ( $\lg C$ ) растворов сополимеров состава:

1 - NaПАК-МА (90:10)

4 - NaПАК-БА (96:4)

2 - NaПАК-МА (96:4)

5 - NaПАК-БА (98:2)

3 - NaПАК-МА (93:7)

С целью изучения влияния гидрофобных групп на структурирование водных растворов полимеров, были синтезированы сополимеры акриловой кислоты и метилакрилата или бутилакрилата. Показано, что введение в макромолекулярную цепочку гидрофильного полиакрилата натрия звеньев метилакрилата увеличивает вязкость полимерного раствора и вызывает усиление структурирования системы, которое изучали методом ротационной

вискозиметрии. Этот эффект еще более усиливается при замене звеньев метилакрилата звеньями бутилакрилата. Таким образом, увеличение размера гидрофобной части цепи способствует повышению вязкости и появлению неньютоновской аномалии течения у водных растворов акриловых полиэлектролитов при меньших концентрациях (рис. 1).

Макроцепи сополимеров, содержащих гидрофобные звенья, образуют в разбавленных водных растворах клубки, плотность которых возрастает с увеличением гидрофобных звеньев в цепи. При этом часть жидкости (воды) в объеме клубков переходит в межклубковое состояние, а это способствует увеличению текучести систем. Увеличение напряжения сдвига приводит к снижению вязкости растворов.

## Энергия межзеренных границ в поликристаллах NaCl

### Grain boundaries energy in NaCl polycrystals

*Жгун П.А.*

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.*

*Ломоносова*

*pjotr.zgun@gmail.com*

Методом оптической микроскопии изучена геометрия тройных стыков межзеренных границ на срезах поликристаллов хлорида натрия, полученных пластической деформацией из монокристаллов с последующим рекристаллизационным отжигом. Известное среднее значение энергии межзеренных границ и найденное распределение по величине углов в тройных стыках позволяет количественно установить спектр распределения межзеренных границ по энергиям; показано, что это нормальное гауссово распределение.

Исходя из условия смачивания Гиббса-Смита, сопоставление значения поверхностной энергии  $\sigma_{ТЖ}$  на границе твердой соли с её насыщенным раствором с распределением границ зерен по энергиям позволяет подсчитать долю границ, смачивание которых термодинамически выгодно.

Методом EBSD и разработанным методом оптической микроскопии определены углы разориентировок между монокристаллами и найдена корреляция между смоченностью границы и углом разориентировки.

## Изучение диффузии гелия в поликристаллах хлорида натрия Study of helium diffusion in sodium chloride polycrystals

*Зубов Д.Н., Жгун П.А., Породенко Е.В.*

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

*119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет*

Решение вопроса о возможности длительного хранения гелия в подземных хранилищах в каменной соли требует всестороннего исследования процессов его распространения в соляных пластах. Анализ литературных данных показывает, что единственным эффективным маршрутом диффузионного распространения гелия в ненарушенном массиве каменной соли может являться только связанная сеть жидких межзеренных прослоек, поскольку коэффициент диффузии  $D$  гелия в водных растворах на  $\sim 15$  порядков выше, чем в кристаллах NaCl. Целью данной работы было непосредственное измерение скорости диффузии гелия через поликристаллические образцы хлорида натрия. Полученные величины коэффициентов диффузии сопоставлялись с параллельно измеренными коэффициентами водопроницаемости образцов.

В работе использовали поликристаллы хлорида натрия, приготовленные прессованием влажного порошка хлорида натрия или нагретых до  $450^\circ\text{C}$  монокристаллов NaCl. Образцы первого типа содержали заполненные водой поры, образцы второго типа не содержали трещин и пор и были абсолютно непроницаемы по отношению к неполярным жидкостям (октану и т.п.). При смачивании их насыщенным водным раствором хлорида натрия наблюдалось внедрение раствора вдоль наиболее высокоэнергетических (сильно разориентированных) межзеренных границ.

На основании измерения скорости просачивания насыщенного раствора хлорида натрия были рассчитаны значения коэффициентов водопроницаемости  $K$ ; для обоих типов образцов величина  $K$  лежала в пределах  $10^{-20} - 10^{-21} \text{ м}^2$ , т.е. оказалась близкой к величинам для соляных пластов. Проведенная из этих данных оценка средней толщины водной межзеренной прослойки по схеме Феррандона дает значение  $130 \pm 20 \text{ нм}$ .

Определение количества гелия, прошедшего через поликристалл хлорида натрия, проводилось с помощью серийного масс-спектрометра для изотопного анализа МИ1201. Особенностью разработанной нами системы, по сравнению с описанными в литературе, является отказ от вакуумирования, невозможного вследствие наличия водных прослоек в образцах. Вместо этого был использован оригинальный изобарический вариант, позволяющий регистрировать количество гелия по его парциальному давлению.

Образец помещался в металлическую трубку; давление гелия на входе составляло доли кПа. Продиффундировавший через образец гелий попадал в систему напуска масс-



спектрометра. Градуировка выполнялась в ходе опыта по отношению ионных токов  $\text{He}^+/\text{Ar}^+$  в смеси воздуха с известной добавкой гелия. Определение количества гелия проводилось при энергии ионизирующих электронов 95 эВ и токе эмиссии 1 мА. Конструкция системы позволяет отличить режим диффузии гелия через образец от течения гелия (в виде фазы) при наличии крупных трещин, из которых раствор может выдавливаться при перепаде давлений. При наличии трещины в образце увеличение давления влечет за собой резкое увеличение содержания гелия в системе напуска за счет выравнивания давлений через течь.

Изучали кинетику накопления гелия, прошедшего через образцы обоих типов в квазистационарном режиме. Эффективные коэффициенты диффузии, рассчитанные по уравнению Фика в линейном приближении  $dc/dL \rightarrow \Delta c/\Delta L$ , составили  $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с.

С учетом известных значений коэффициента диффузии гелия в воде ( $10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с) была рассчитана эффективная площадь сечения массопереноса. Для поликристаллов эта величина оказалась равной около 0.01 % сечения образца, что соответствует, при среднем размере зерна около 2.5 мм, примерно такой же толщине прослоек ( $\sim 135 \pm 10$  нм), которая была найдена в опытах по определению коэффициента проницаемости.

Полученные величины эффективных коэффициентов диффузии, характеризующие скорость массопереноса гелия по межзеренным прослойкам воды в хлориде натрия, превышают на несколько порядков величины коэффициентов диффузии гелия по сухим границам зерен любых поликристаллических твердых тел, которые в свою очередь значительно превосходят коэффициенты диффузии по телу зерна.

Важным результатом является тот факт, что общее содержание воды, локализованной в порах, не оказывает существенного влияния ни на эффективный коэффициент диффузии, ни на коэффициент проницаемости образцов: и для изготовленных нами прессовок с объемом заполненных водой пор около 20%, и для компактных поликристаллов, в которых содержание воды не превышает 0.5 %, измеренные значения  $D_{\text{eff}}$  оказались одного порядка величины; то же относится и к коэффициентам проницаемости  $K$ . Отсюда следует, что скорость фазового течения воды и диффузии гелия в подобных гетерофазных системах лимитируются «узким местом» – наличием тонких межзеренных прослоек жидкой фазы.

## Изучение пористости структуры полимерного монолита

### Investigation of porosity of polymer monolithic structure

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

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

На основе дивинилбензола (ДВБ) получены макропористые монолитные сорбенты непосредственно в кварцевых капиллярных трубках при варьировании размера и молекулярной массы «плохого» порогена. Строение монолита задается в процессе его синтеза, и для создания бипористой структуры используют двухкомпонентный пороген [1], поэтому условия синтеза монолита подбирали таким образом, чтобы получить бипористую структуру, которая наряду с транспортными порами содержала бы и нанопоры, обладающие высокоразвитой внутренней поверхностью. Теоретическая модель, описывающая молекулярно-массовое разделение полимеров по смешанному механизму (эксклюзионный – в нанопорах и гидродинамический – в каналах между частицами) для колонок, заполненных пористыми мелкодисперсными сорбентами, была представлена в работе [2] и целью нашей работы было применить полученные в этой работе соотношения для исследования структуры монолитных сорбентов и влияния на нее размера молекул порогена («плохого» растворителя), использованного при синтезе (см. табл. 1).

Таблица 1 Свойства изученных капиллярных монолитных колонок

№	Порообразователь	Пористость, $\epsilon$ , %	Проницаемость, $V_0 \times 10^{10} \text{ см}^2$	$C^*$	$R_o^*$ , мкм	Доля проходных пор	Доля непроходных пор	Доля свободного объема	$R_n^* \times 10^4$ , мкм
1	октанол	73(4)	0,31(1)	3,3(4)	0,16	0,83	0,17	0,34	3,03
2	нонанол	76(5)	0,23(1)	1,6(1)	0,80	0,82	0,18	0,49	2,05
3	деканол	75(5)	0,35(1)	1,7(1)	0,54	0,87	0,13	0,44	1,50
4	ундеканол	66(4)	3,6(2)	3,0(2)	0,81	0,89	0,11	0,33	0,92
5	додеканол	65(4)	19,2(1)	7,2(3)	1,96	0,87	0,13	0,24	0,17

$C$  – постоянная, зависящая от структуры каналов;  $R_o$  – радиус проходных пор;  $R_n$  – радиус непроходных пор

Для серии монолитных колонок были построены калибровочные кривые (см. рис.). Характер калибровочных кривых указывает на то, что все исследуемые монолиты имеют бимодальное распределение пор и, соответственно, двухступенчатую калибровочную кривую. Для монолита, полученного с порообразователем додеканолом, бимодальность структуры на калибровочной кривой выражена очень резко (кривая 5), что указывает на большое различие

средних размеров транспортных и нанопор. При использовании ундеканола (кривая 4) и деканола (кривая 3) вторая ступень на калибровочной кривой все более сглаживается, и у монолита, полученного с порообразователем нонанолом (кривая 2), ее удается обнаружить только при аппроксимации экспериментальных точек теоретической кривой. При использовании октанола (кривая 1) вторая ступень на калибровочной кривой проявляется вновь, хотя и не столь резко как при использовании додеканола.

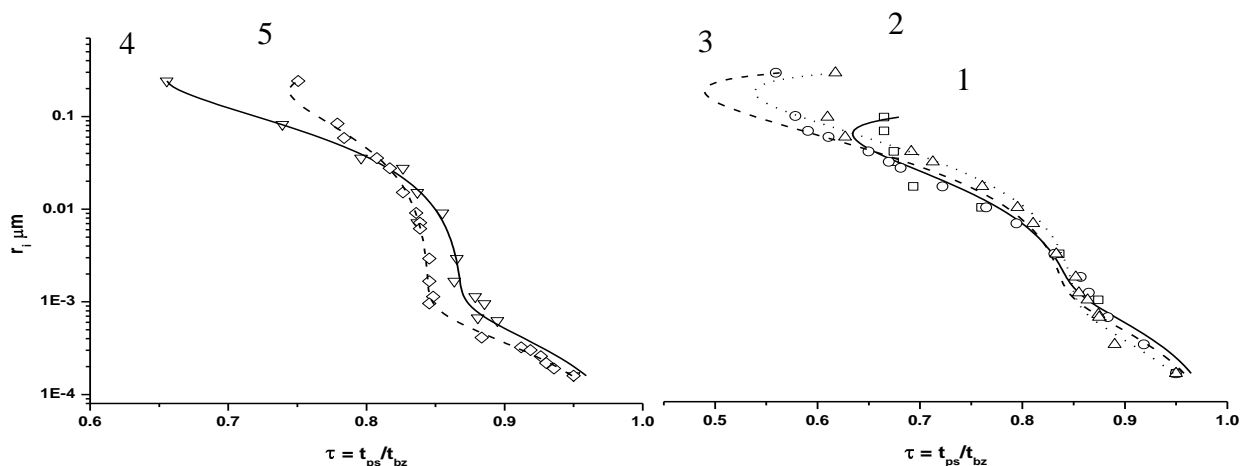


Рис. Калибровочные кривые монолитных капиллярных колонок, полученных с порогенами: 1 – октанол, 2- нонанол, 3- деканол, 4- ундеканол, 5 - додеканол

Проведенные исследования показали, что размер молекулы и молекулярная масса «плохого» порообразователя оказывают заметное влияние на размер проходных пор и на долю свободного пространства в структуре монолита, используемого полимерными молекулами в процессе гидродинамического разделения. Непроходные поры у полученных монолитов находятся в нанометровом диапазоне и их размер слабо меняется с изменением размера молекул «плохого» порообразователя. По-видимому, больший эффект на размер непроходных пор оказывает второй компонент порообразователя – толуол, который является хорошим растворителем для монолита на основе ДВБ. Полученные результаты согласуются с принятым сегодня механизмом формирования монолитных материалов, когда ответственным за формирование проходных пор считается «плохой» порообразователь, а за формирование непроходных пор – хороший порообразователь.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН.

1.E.C., Svec F., Frechet J.M.J., Viklund C., Irgum K./Macromolecules. 1999. V.32.P.6377.

2.Stegeman G., Kraak J.C., Poppe H. // J. Chromatogr., A. 1991. V. 550. P. 121.

## **Избирательное смачивание гидрофобизованного стекла растворами смесей лизоцим-ионогенное ПАВ**

### **Selective wetting of hydrophobic glass by mixed solutions of lysozyme and ionic surfactants**

*Иванов Р.А., Соболева О.А.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова*

*Химический факультет, кафедра коллоидной химии*

Системы, содержащие белки и поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются при создании лекарственных веществ, моющих средств, пен и эмульсий в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Одним из информативных методов исследования взаимодействий растворов с твердыми поверхностями является метод смачивания. Смачивание твердых поверхностей растворами, содержащими белки и ПАВ, является более сложным процессом, чем смачивание растворами низкомолекулярных веществ, поскольку существенное влияние на значение краевых углов могут оказывать реологические характеристики межфазных адсорбционных слоев, конформация белка, взаимодействия белка с ПАВ, малая скорость диффузии белков и др. Особенно сильно адсорбционные слои белков влияют на значения краевых углов избирательного смачивания, т.е. краевых углов в системах жидкость<sub>1</sub>/жидкость<sub>2</sub>/твердое тело [1]. Цель данной работы состояла в изучении адсорбционных слоев смесей белок-ПАВ на границах водный раствор/воздух и раствор/октан и в исследовании влияния ряда факторов (межфазного натяжения, адсорбции белка и ПАВ, поверхностной и объемной вязкости, взаимодействий белок-ПАВ) на кинетику избирательного смачивания в системе водный раствор смеси белок-ПАВ/органическая жидкость/твердое тело.

Были изучены смеси лизоцима (Lz) с анионным додецилсульфатом натрия (SDS) и катионным ПАВ додецилтриметиламмоний бромидом (ДТАВ). Лизоцим – глобулярный белок ( $M_w$  14,3 кДа,  $pI$  11); в растворе при  $pH$  7 лизоцим имеет положительный заряд, поэтому он по-разному взаимодействует с катионным и анионным ПАВ. В эксперименте использовали водные растворы в фосфатном буфере с постоянной концентрацией лизоцима ( $7 \times 10^{-7}$  М) и изменяющейся концентрацией ПАВ (от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  М). Избирательное смачивание изучали на стекле, гидрофобизованном диметилдихлорсиланом; в качестве неполярной жидкости использовали октан.

Вид изотерм поверхностного натяжения, полученных методом висящей капли, указывает на вытеснение белка ДТАВ из адсорбционных слоев, происходящее при

увеличении концентрации ПАВ. При добавлении SDS происходит образование ассоциата белка с ПАВ, что проявляется в виде плато на изотерме поверхностного натяжения, при более высоких концентрациях SDS ПАВ также вытесняет белок из адсорбционного слоя. Взаимное влияние белка и ПАВ на адсорбцию на границе водный раствор/октан было исследовано методом сцинтиллирующей фазы.

Для изучения межфазной реологии адсорбционных слоев был использован прибор Anton Paar Physica MCR 301, имеющий измерительную систему типа конус-плоскость. Исследования межфазной реологии в динамическом режиме показали, что адсорбционные слои являются жидкообразными и при добавлении ПАВ происходит уменьшение поверхностной вязкости.

Избирательное смачивание изучали при подведении капли октана к пластине, погруженной в водный раствор смеси Lz-ПАВ. Методом профильной киносъемки с покадровым обмером растекающейся капли получали зависимости радиуса смоченной площади от времени. Получено, что при малой концентрации добавленного ПАВ увеличивается скорость растекания и радиус смоченной площади по сравнению с раствором лизоцима. Полученный результат объяснен разжижением адсорбционных слоев лизоцима при добавлении ПАВ. С ростом концентрации ПАВ заметно увеличивается время прорыва смачивающей пленки между каплей и твердой поверхностью, и скорость растекания уменьшается. По-видимому, это связано со стабилизирующим действием ПАВ по отношению к смачивающим пленкам. Наблюдаемые эффекты сильнее выражены для SDS, что может быть связано с притяжением между SDS и Lz в смешанных адсорбционных слоях. Полученные кинетические данные были обработаны по модели вязкого растекания капель [2]. Обнаружены заметные расхождения между расчетом и экспериментом и обсуждены возможные причины выявленных различий. Сделан вывод, что при малых концентрациях ПАВ скорость растекания контролируется поверхностной вязкостью адсорбционных слоев. При высоких концентрациях на процесс растекания влияет стабилизация ПАВ смачивающих пленок.

1. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. М. Химия. 1988.
2. Де Жен П.Ж. Смачивание: статика и динамика // Успехи физ. наук. 1987. Т.151. Вып.4. С.619-681.

**Электрореология наноразмерных материалов синтезированных по  
темплатному золь-гель методу и по типу ядро-оболочка**  
**Electrorheological effect of nanoscale materials synthesized by template  
sol-gel method and type of core-shell**

*Иванов К.В., Агафонов А.В.*

*Учреждение Российской академии наук Институт химии Растворов РАН,  
Россия, 153045 г. Иваново, ул. Академическая, 1*

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) подразделяют на два типа систем - гомогенные и гетерогенные. Гомогенные ЭРЖ состоят из одного жидкого компонента или из смеси жидкостей (например, жидкокристаллические ЭРЖ). Гетерогенные ЭРЖ состоят из диэлектрических жидкостей и наполнителей в виде микронных или наноразмерных порошков материалов, обладающих высокой поляризуемостью. При приложении к ЭРЖ электрического поля, поляризованные частицы наполнителя взаимодействуют друг с другом, формируя структуры в виде цепочек. Формирующиеся цепочки из диэлектрических частиц увеличивают вязкость суспензии вплоть до перехода от жидкого состояния в состояние, подобное твердому. При этом процесс изменения вязкости или переход из жидкого состояния в твердое является обратимым, при снятии действия электрического поля. Для выявления закономерностей формирования электрореологического эффекта особый интерес представляют гетерогенные суспензии, где дисперсная фаза синтезирована по темплатному методу и по типу ядро-оболочка. Такие структуры обладают высокой поляризуемостью вследствие формирования в них внутренних и внешних границ раздела фаз с различной проводимостью, диэлектрической проницаемостью, структурной неоднородностью и высокоразвитой площадью поверхности, присутствием полярных групп в молекулах органических субстратов. Различия в структуре материалов, в которых полимер заключен непосредственно в объеме частицы, или покрывает ее в качестве поляризуемой оболочки, приводят к различию в их поляризуемости и в величине электрореологического эффекта. Целью данной работы являлось сравнение поляризационных и электрореологических характеристик ЭРЖ, полученных с применением в качестве наполнителей материалов, построенных по типу полимерный наполнитель в неорганической матрице и неорганическое ядро полимерная оболочка с применением в качестве неорганического компонента ацетатотитанила бария, а в качестве полимеров полиэтиленгликоля (ПЭГ) полиэтиленimina (ПЭИ) и полиэтилоксазолина (ПЭО).

В работе приведена методика темплатного золь-гель синтеза ацетатотитанила бария с использованием в качестве шаблонов мицелярных структур формирующихся в растворах ПЭГ, ПЭИ и ПЭО. Показано, что полученные гибридные материалы в процессе термической

обработки при температуре 800°C формируют перовскитную мезопористую структуру титаната бария. Представлен золь-гель процесс получения частиц наноразмерного порошка ацетатотитанила бария и его капсулирования полимерами ПЭГ, ПЭИ и ПЭО. Комбинирование неорганической и органической фаз, позволяет создавать наполнители ЭРЖ, обладающие с одной стороны высоким значением диэлектрической проницаемости, а с другой стороны придает устойчивость к седиментации суспензии. Синтезированные материалы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, FTIR-спектроскопии, термического анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, дифференциально-сканирующей калориметри. Проведены диэлектрические измерения 30% суспензий синтезированных материалов в силиконовом масле в зависимости от частоты электрического поля. С помощью электрореометра охарактеризован ЭР эффект в суспензиях нанокomпозитов при наложении переменного и постоянного электрического поля. Обнаружено изменение механизма поляризации наночастиц ацетатотитанила бария, гибридных материалов, титаната бария в полях переменного и постоянного тока. Наблюдаемое явление может быть связано с различным вкладом от поляризационных взаимодействий, определяющихся диэлектрическими свойствами частиц или их проводимостью в переменном и постоянном электрическом поле.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН №21

**Реология высококонцентрированных суспензий, используемых для  
получения электрореологических сред**  
**Rheology of highly concentrated suspensions used for electrorheological media**

С.О. Ильин\*

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

Исследованные высоконаполненные суспензии, которые рассматриваются как электрореологические среды, представляют собой вязкопластичные материалы с весьма своеобразным характером реологического поведения. При этом конкретные характеристики свойств материала зависят от его состава и могут изменяться не менее чем в 10 раз.

Данные динамических испытаний в линейной области малых амплитуд однозначно свидетельствуют, что они являются твердообразными телами с модулем, не зависящим от частоты в очень широком диапазоне значений последнего.

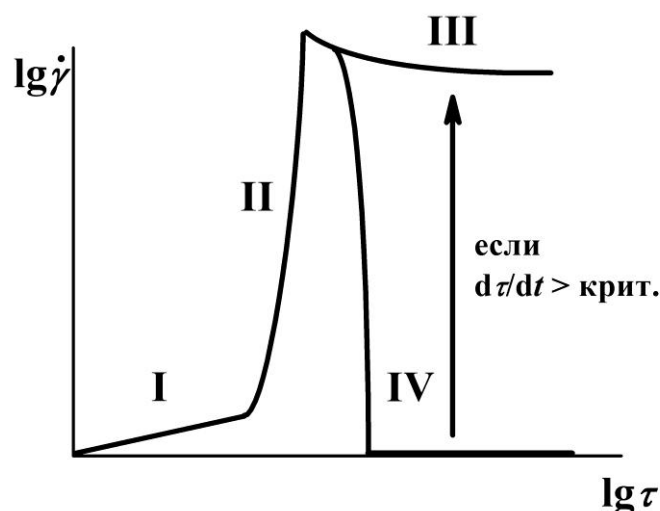


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая поведение высоконаполненных суспензий: I – область течения с наибольшей ньютоновской вязкостью; II – область перехода через предел текучести с резким падением вязкости; III – область течения разрушенной структуры или скольжения отвердевшего материала с низким сопротивлением трению; IV – область твердообразного состояния, вызванного структурированием под действием напряжения

Если эти материалы подвергать деформированию в режиме заданной скорости, то их сопротивление деформированию монотонно убывает, при этом наблюдается временная зависимость вязкости, обусловленная медленным структурообразованием, продолжающемся в диапазоне порядка нескольких минут.



Если эти материалы подвергать деформированию в режиме заданного напряжения, то наблюдается следующая картина. При очень низких напряжениях они ведут себя как упругие среды, затем происходит резкое падение сопротивления деформированию типа перехода через предел текучести, и суспензии текут в некотором узком диапазоне напряжений, а затем вновь происходит деформационное упрочнение и суспензия становится твердообразной. Но при этом кажущееся сопротивление деформированию оказывается очень низким (эквивалентным нескольким единицам Па•с), что, скорее всего, обусловлено сопротивлением пристенному скольжению и трением материала по стенке. В зависимости от предыстории материал может находиться в различных структурных состояниях, что приводит к неоднозначности кривой течения и возникновению автоколебаний между двумя различными состояниями системы.

**Особенности реологии эритроцитов и биохимические маркеры дисфункции эндотелия сосудов на разных этапах развития атеросклероза МАГ у пациентов с артериальной гипертонией и хронической цереброваскулярной патологией**

**RBC rheological features and biochemical markers of endothelial function in atherosclerosis development different stages in patients with chronic cerebrovascular pathology background arterial hypertension.**

**Ионова В.Г., Костырева М.В., Шабалина А.А., Варакин Ю.Я., Горностаева Г.В.  
Кунцевич Г.И.  
Научный центр неврологии РАМН, Москва, Россия**

Цель исследования - изучение особенностей реологии эритроцитов, количественных сдвигов широкого спектра биохимических обменных процессов, характеризующих степень дисфункции эндотелия на разных стадиях атерогенеза магистральных артерий головы (МАГ) у больных с хронической цереброваскулярной патологией (ХЦВП) на фоне артериальной гипертонии (АГ).

Нами обследовано 119 больных с ХЦВП на фоне АГ и 28 здоровых лиц. Средний возраст пациентов составил  $58,7 \pm 8,1$  лет. В зависимости от наличия и степени выраженности атеросклеротического поражения МАГ, визуализируемого с помощью ультразвукового дуплексного сканирования все больные были разделены на 4 группы, в первую, из которых ( $n=43$ ), вошли пациенты АГ с клиническими проявлениями ХЦВП при отсутствии патологии в МАГ. Вторую группу ( $n=20$ ) составили больные АГ с ХЦВП, у которых, по данным ультразвукового дуплексного сканирования МАГ, выявлялось утолщение комплекса интима-медиа, которое считают проявлением начальной стадии атеросклеротического поражения. У пациентов с АГ и ХЦВП третьей группы ( $n=28$ ) в МАГ определялись гемодинамически незначимые атеросклеротические бляшки, сужающие просвет сосуда не более чем на 30%. Четвертую группу ( $n=28$ ) составили больные с выраженными (более 70%) стенозами МАГ, ОНМК или ПНМК в анамнезе. Реологические свойства эритроцитов исследовали на лазерном ротационном анализаторе (LORRCA, Нидерланды). Параллельно определяли липидный спектр крови, биохимические маркеры воспаления - СРБ, АСЛО, ревматоидный фактор, TNF- $\alpha$ , (IL)-10, а также маркеры дисфункции эндотелия - ФГ и фактор фон Виллебранда. Статистический анализ проводился с использованием Statistica 6,0 (StatSoft, 2003).

Установлено, что средние значения максимального индекса деформации эритроцитов практически одинаковы во всех группах больных и не отличаются от показателей здоровых. У больных всех 4-х анализируемых групп не выявлено изменений показателя конечной амплитуды эритроцитарных агрегатов. При этом у всех пациентов происходило ускоренное

образование, как «монетных столбиков», так и трехмерных агрегатов ( $p=0,05$ ). Отмечено незначительное повышение индекса агрегации эритроцитов, и более чем вдвое превышение контрольного значения  $\gamma\text{-dis c}^{-1}$  - 212% и 200%, ( $p<0,05$ ), у пациентов 2 и 4 групп, соответственно, тогда как у пациентов 3 группы,  $\gamma\text{-dis c}^{-1}$ , возростала менее выражено, но тоже существенно превышая контрольные значения - на 168% ( $p<0,05$ ), а в 1 группе без признаков атеросклеротического поражения МАГ был наименьший рост  $\gamma\text{-dis c}^{-1}$  - на 138%, ( $p<0,05$ ).

Корреляционный анализ между показателями реологических характеристик эритроцитов, биохимических маркеров атерогенеза, воспаления, дисфункции эндотелия и активации гемостаза, выявил наличие достоверных значимых корреляционных связей, характеризующих особенности патогенетических механизмов атерогенеза на разных этапах развития атеросклеротического поражения МАГ на фоне АГ. Показано, что ухудшение реологических характеристик крови, сопровождающееся образованием прочных трехмерных агрегатов эритроцитов у больных с АГ, уже на ранних этапах атерогенеза может стать одним из ведущих патогенетических механизмов развития хронической недостаточности мозгового кровообращения, запускающих активацию гемостаза и приводящих к формированию более тяжелых форм ХЦВЗ и развитию ОНМК.

## ЭФФЕКТЫ ГЕЛИОГЕОФИЗИЧЕСКИХ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ГЕМОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КРОВИ ЗДОРОВЫХ ЛЮДЕЙ

### Effects of Heliogeomagnetic Disturbances on Haemorheological Parameters of Human

В.Г. Ионова<sup>1</sup>, Ю.Я. Варакин<sup>1</sup>, Г.В. Горностаева<sup>1</sup>, Е.А. Сазанова<sup>2,3</sup>, Н.П. Сергеенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научный центр Неврологии РАМН, Институт Земного магнетизма, Ионосфера и  
Распределения радиоволн РАН, г. Троицк М.О.<sup>3</sup>Больница РАН г. Троицк, М.О.

В последние десятилетия накоплено много новых фактов указывающих на воздействие геомагнитных бурь на сердечно-сосудистую систему, заболевания органов дыхания и психоэмоциональное состояние человека. Гелиофизические возмущения могут оказывать влияние и на функциональное состояние системы гемостаза и реологические свойства крови (РСК). Нарушения РСК оказывают существенное влияние на макро - и микроциркуляцию, тканевой обмен человека. Это обуславливает, научный и практический интерес к изучению особенностей гемореологических сдвигов, активности тромбоцитарно - сосудистого звена гемостаза и значимости изменений концентрации катехоламинов в крови прежде всего у практически здоровых людей при развитии гелиогеофизических возмущений.

Для оценки геомагнитной ситуации использовали *K*-индекс обсерватории ИЗМИРАН, а также ежечасные *Dst*, и *AE* –индексы. *K*-индекс представляет собой численную характеристику степени возмущённости, выраженную в баллах, где каждому баллу соответствует амплитуда колебаний элементов геомагнитного поля (в нТл) за трёхчасовой промежуток. *Dst* – индекс характеризует возникновение и развитие крупномасштабной планетарной геомагнитной бури, которая наблюдается в течение нескольких суток. На Земле происходят кратковременные возмущения - суббури. Их начало и интенсивность описывает *AE* – индекс. В Московском регионе они проявляются также как и мировые бури, но длятся обычно 5 - 7 часов. При математической обработке был использован критерий Стьюдента, с достоверностью различия при  $p \leq 0,05$ .

Сравнительный анализ динамики изменений гемореологических показателей у здоровых лиц от спокойных периодов до развития магнитных бурь выявил рост показателя агрегации эритроцитов в 1,6 раза и агрегационной активности тромбоцитов, запускающей процесс внутрисосудистого свертывания крови, - в 1,4 раза. Указанные гемореологические сдвиги формируются на фоне достоверного повышения концентраций адреналина в крови как за 2 дня до магнитной бури, так и через 2 дня после бури. При этом концентрации дофамина в

крови в эти же периоды снижены, тогда как через 2 дня после бури - возрастают более чем, в вдвое.

Представленные выше изменения гемореологических характеристик и гуморальных сдвигов, характерны для стрессовых реакций, связанных изменением магнитного поля Земли. Данные проведенного анализа позволяют предполагать, что, по-видимому, одними из ведущих механизмов воздействия гелиофизических возмущений, сопровождающихся изменениями магнитного поля Земли, на цереброваскулярную систему человека являются их эффекты на состояние реологических свойств крови. Очевидно, что неоднозначность реакции сложных нелинейных систем, каковым является организм человека, на слабые внешние воздействия гелиогеофизического характера зависит не только от свойств воздействующего фактора, но и от состояния самой системы. При целостности внутренней выстилки сосудистого русла у здоровых лиц изменения реологических свойств крови, связанные с возмущениями носят обратимый, адаптационный характер.

## **Реологические исследования гидрогелей полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата в режиме сдвиговых деформаций**

*E. Kapnyukhin, M. Dušková-Smrčková, Jiří Michálek and K. Dušek*

*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic*

*Heyrovského nám. 2, CZ-16206 Prague 6, Czech Republic ([eukarr@gmail.com](mailto:eukarr@gmail.com))*

В медицинских применениях гидрогелей, кроме биodeградируемости, важнейшими их характеристиками являются морфология и механические свойства. Например, необходимое условие пролиферации клеток в гидрогель – наличие в нем сообщающихся пор достаточного размера. Скорость размножения клеток часто определяется гладкостью и жесткостью поверхности субстрата. Анализ взаимосвязи механических свойств и морфологии позволит эффективнее вести поиск гелей-кандидатов на использование в качестве основы для протезирования, имплантации и создания искусственных органов.

В данной работе были изучены механические свойства (в режиме сдвиговых деформаций) различных полимерных гидрогелей – как гомогенных, так и макропористых. Исследовались сшитые полимеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата, широко применяющегося в медицине. Для этих полимеров хорошо изучены возможности создания образцов различной морфологии, например, образование гетерогенных структур в ходе фазового разделения при полимеризации.

Показано, что макропористые гели по механическим свойствам сильно отличаются от образцов, в которых методом сканирующей электронной микроскопии наличия пор не выявлено. Модуль сдвига для пористых образцов обычно существенно ниже (1-10 кПа при 1 Гц), чем у непористых гелей (100 кПа и выше), а угол механических потерь в области низких частот (0.1-1 Гц) выше.

На основании комплексного анализа реологических свойств и равновесного содержания воды среди «непористых» гелей были выделены 3 различающихся по характеристикам группы образцов, что, однако, плохо соотносится с визуальной классификацией (по прозрачности).

Измерение частотных зависимостей модулей сдвига при температурах от +5 до +90 °C позволил после приведения к комнатной температуре получить обобщенные кривые, покрывающие диапазон от  $10^{-5}$  Гц до  $10^3$  Гц.

На частотных зависимостях угла механических потерь были обнаружены два релаксационных процесса. Положение максимума высокочастотной релаксации, связанной, по-видимому, с перемещениями сегментов сетки, зависит в основном от содержания в образце сшивателя. Низкочастотный максимум был обнаружен для макропористых образцов, и, вероятно, связан с релаксациями более крупных неоднородностей.

Таким образом, механические свойства отражают особенности микроструктуры гидрогелей, а реологические измерения могут являться косвенным методом определения ее типа.

Работа была выполнена при финансовой поддержке DuPont De Nemours Company (DuPont Young Faculty Award для MD), а также проектов SVV-2011- 263 305, AS CR KAN 200520804 и MEYS 1M 0538.

## Реология умеренно концентрированных растворов смесей хитозана с полиэтиленоксидом

*Козырева Е.В., Юкина О.В., Шиповская А.Б.  
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83*

В настоящее время материалы из аминополисахарида хитозана (ХТЗ) бурно вторгаются в различные отрасли промышленности и хозяйства. Однако, потенциал использования этого полимера существенно больше достигнутого на сегодняшний день уровня. Одной из возможностей расширения эффективности применения хитозановых материалов является их модификация путем введения добавок синтетических или искусственных полимеров. Например, из смеси ХТЗ с поливиниловым спиртом получают пленки с улучшенными физико-механическими свойствами [1], а из смеси ХТЗ с полиэтиленоксидом (ПЭО) – волокна с диаметром от микро- до наноразмеров [2, 3].

В работе исследовали влияние добавок ПЭО (< 10 мас.%) на реологические свойства умеренно концентрированных растворов ХТЗ, применяемых при электроформовании нановолокна. Использовали промышленные образцы ХТЗ (ЗАО «Биопрогресс», г. Щелково) и ПЭО (Sigma-Aldrich, США), в качестве растворителя – 70 %-ную уксусную кислоту квалификации ч.д.а.

Установлено, что исследуемые системы являются неньютоновскими жидкостями, для которых падение вязкости наблюдается во всей прикладываемой области напряжения сдвига ( $\tau$ ). Анализ кривых течения показал, что в области больших  $\tau$  значение вязкости растворов индивидуального ХТЗ и его смесей с ПЭО одинаковое, а в области малых  $\tau$  – тем выше, чем более высокое содержание ПЭО в прядильной композиции. С увеличением количества ПЭО в растворе возрастает степень структурирования системы, что выражается в расширении интервала между наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости. Предложен возможный механизм взаимодействия ХТЗ и ПЭО в водно-кислотной среде. Из исследуемых композиций методом электроформования получены волокна с диаметром 100-300 нм.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Внучкин А.В. Физико-химическое исследование совместимости хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом в растворах и пленках: автореф. дис. канд. химич. наук / А.В. Внучкин. – СПб., 2009. 16 с.
2. Klossner R.R., Queen H. A., Coughlin A.J. et. al. Correlation of chitosan's rheological properties and its ability to electrospin // *Biomacromolec.* 2008. Vol. 9, №10. P. 2947–2953.
3. Zhang Y. Z., Su B., Ramakrishna S., Lim C. T. Chitosan nanofibers from an easily Electrospinnable UHMWPEO-doped chitosan solution system // *Biomacromolec.* 2008. Vol. 9, №1. P. 136–141.

## Реология двухслойной системы вязких жидкостей в режиме неустойчивого течения сдвига

\**Кравченко И.В., Патлажан С.А.*

\**Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, e-mail: [krav@pro.icp.ac.ru](mailto:krav@pro.icp.ac.ru)*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, e-mail:*

*[sapat@polymer.chph.ras.ru](mailto:sapat@polymer.chph.ras.ru)*

Течение простого сдвига стратифицированных жидких систем может быть гидродинамически неустойчивым при определенных значениях вязкости и толщины слоев [1, 2]. В докладе обсуждаются результаты численного моделирования закономерностей формирования морфологии двухслойных систем ньютоновских жидкостей в процессе сдвигового течения. Полученные результаты сопоставляются с известными аналитическими решениями при малых начальных амплитудах периодических возмущений на границе раздела фаз. Исследуется эволюция эффективной вязкости при неустойчивом течении.

Гидродинамическая неустойчивость слоистых систем при сдвиговом течении сопровождается формированием «вязких пальцев» из более вязкой жидкости [3, 4]. Нами была исследована зависимость морфологии «вязких пальцев» от отношений вязкости  $m$  и толщины слоев  $n$ . Показано, что увеличение вязкости тонкого нижнего слоя ( $m > 1$ ,  $n < 1$ ) приводит к развитию капли на конце «вязкого пальца». Напротив, при малых значениях  $m$  и больших  $n$  концевая капля не образуется. Наряду с этим исследовано влияние межфазного натяжения на структуру границы раздела слоев. Расчеты показали, что с увеличением межфазного натяжения скорость роста «вязкого пальца» падает. Выявлены критические условия распада «вязкого пальца» на отдельные капли, которые образуются в результате капиллярной неустойчивости на его тонком стебле. Это указывает на возможный сценарий эмульсификации системы при течении сдвига. В заключение анализируется зависимость эффективной вязкости от морфологии границы раздела слоев, формирующейся в режиме неустойчивого течения.

- [1] C.-S. Yih “Instability due to viscosity stratification” J. Fluid Mech., V. 27. N. 2. P. 337, (1967).
- [2] Khomami B., Su K.C. “An experimental/theoretical investigation of interfacial instabilities in superposed pressure-driven channel flow of Newtonian and well characterized viscoelastic fluids. Part I. Linear stability and encapsulation effects”, J. Non-Newtonian Fluid Mech. V. 91. N. 1. P. 59. (2000).
- [3] J. Li and Y. Renardy “Numerical study of two immiscible liquids at low Reynolds number”, SIAM Review, V. 42. N. 3. P. 417. (2000).
- [4] S.A. Patlazhan, I.V. Kravchenko “Influence of interfacial slip to mechanical adhesion of immiscible polymers”, J. Adhesion Sci. Technol., V. 25, N. 19 (2011).



**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ДМСО**  
**Rheology of the High-molecular Polyacrylonitrile Concentrated Solutions in DMSO**

*А.В.Макаров, Е.А.Рогова, Т.И.Подольская, Н.И.Кузьмин*

*ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического волокна»,*

*г.Тверь, Московское шоссе, 157*

Известно, что при получении синтетических волокон из растворов увеличение молекулярной массы (ММ) полимера приводит, как правило, к повышению физико-механических показателей волокна. В то же время, вязкость раствора полимера находится в степенной зависимости от его ММ, вследствие чего даже умеренно концентрированные растворы высокомолекулярных полимеров обладают большой вязкостью, что сильно затрудняет их переработку и транспортировку.

В настоящей работе с целью изучения зависимости вязкостных характеристик от ММ и молекулярно-массового распределения (ММР) полимера было проведено реологическое исследование прядильных (концентрированных) растворов полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде (ДМСО).

Образцы ПАН с различными молекулярно-массовыми характеристиками получали методом радикальной полимеризации в растворе ДМСО. Реологические испытания проводились на реометре RheoStress-1 (фирма Haake, Германия) с использованием измерительной системы конус-плоскость в двух режимах сдвигового течения: установившегося и динамического. В режиме установившегося течения были получены кривые вязкости растворов, из которых определяли значения максимальной ньютоновской вязкости. В динамическом режиме работы реометра изучали вязко-упругие характеристики концентрированных растворов.

Определение молекулярных характеристик синтезированных образцов полимера осуществляли методами вискозиметрии разбавленных растворов ПАН в ДМФА и геле-проникающей хроматографии.

Кривые вязкости растворов ПАН с различной величиной молекулярной массы и близкими значениями концентраций полимера, полученные при 25 °С в режиме установившегося течения (рис.1) свидетельствуют, что даже относительно небольшое увеличение ММ полимера приводит не только к значительному росту максимальной ньютоновской вязкости эквипонцентрированных растворов, но и к заметному смещению структурной области течения в сторону низких скоростей сдвига. Такое реологическое поведение растворов ПАН может быть вызвано изменением соотношения пластической и высокоэластической составляющих суммарной вязкости при увеличении ММ полимера.

Проведение реологических испытаний в малоамплитудном динамическом режиме позволило рассчитать комплексную вязкость  $\eta^*$ , отражающую общее сопротивление динамическому сдвигу, и две ее компоненты:  $\eta'$  – динамическую вязкость (вязкая

компонента) и  $\eta''$  – запасенную вязкость (упругая компонента) для растворов ПАН с различной ММ.

Из рис. 2 видно, что упругая составляющая вязкости наиболее чувствительна к повышению ММ полиакрилонитрила и при скорости сдвига ( $62,8 \text{ с}^{-1}$ ), заданной при динамических испытаниях, для полимеров с  $M_w > 480\,000$  начинает превосходить вязкую составляющую.

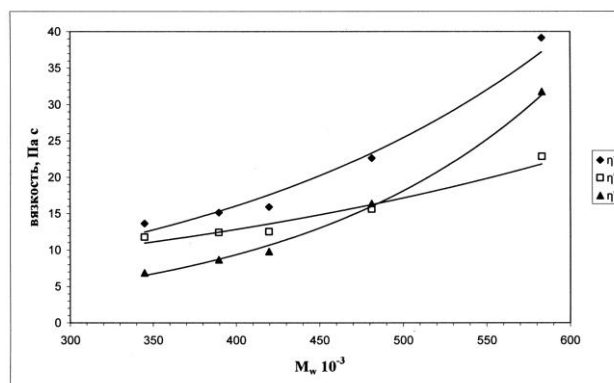
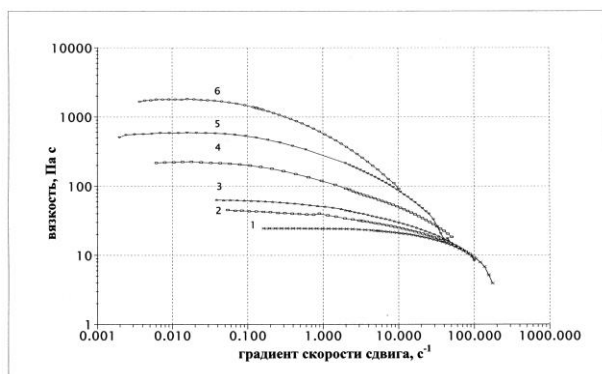


Рис.1. Кривые вязкости растворов ПАН. Значения  $M_w$ : 1- $3,45 \cdot 10^5$ ; 2- $3,90 \cdot 10^5$ ; 3- $4,20 \cdot 10^5$ ; 4- $4,81 \cdot 10^5$ ; 5- $5,83 \cdot 10^5$ ; 6- $8,51 \cdot 10^5$ . Рис.2. Зависимость комплексной ( $\eta^*$ ), динамической ( $\eta'$ ) и запасенной ( $\eta''$ ) вязкости растворов ПАН в ДМСО от ММ.

Влияние полидисперсности полимера на вязкую и упругую реакции растворов ПАН в ДМСО было продемонстрировано на примере двух образцов полиакрилонитрила, близких по молекулярным массам и максимальным ньютоновским вязкостям их растворов, но отличающихся коэффициентом полидисперсности.

При оценке результатов динамических испытаний представляет интерес частота, при которой пересекаются кривые обеих вязкостей. Точка пересечения частотных зависимостей  $\eta''$  и  $\eta'$  разделяет области, в которых раствор ПАН обладает преимущественно вязкими (область частот, лежащая слева) или же преимущественно упругими (частоты правее этой точки) свойствами. Было установлено, что значение частоты, при которой кривые пересекаются для образца имеющего более широкое ММР, меньше, чем для образца узкодисперсного ПАН ( $65,2 \text{ рад/с}$  и  $87,4 \text{ рад/с}$ , соответственно). Следовательно, в прядильном растворе полимера с широким ММР упругие характеристики начинают доминировать при меньшем сдвиговом усилии, что объясняется большим содержанием в нем высокомолекулярных фракций, которые и определяют в основном высокоэластическое поведение растворов полимеров.

Полученные результаты показывают, что как увеличение средних значений молекулярной массы ПАН, так и расширение ММР за счет высокомолекулярных фракций, способствует развитию в прядильных растворах ПАН высокоэластической составляющей деформации, релаксация которой, приводит к расширению диаметра струй, истекающих из отверстий фильеры, нарушению стабильности формования и ухудшению качества сформованной нити.

## **ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН ИЗ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА. ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМОГО МАТЕРИАЛА.**

*Малахов С.Н., Белоусов С.И., Праздничный А.М., Чвалун С.Н.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова", Москва, ул. Воронцово Поле, 10*

Электроспиннинг (электроформование) – эффективный метод получения микро- и нановолокнистых нетканых материалов. Достоинствами процесса являются простота технологии и уникальные свойства получаемой продукции. При формовании из смесей полимеров возможно получение материалов, имеющих как свойства исходных компонентов, так и специфические свойства. За счет подбора исходного материала и условий процесса формования, а также включения различных добавок можно создавать материалы, обладающие комплексом специфических свойств и предназначенные для решения конкретных задач. При этом структура и свойства получаемого материала зависят от целого ряда факторов; одним из ключевых параметров является вязкость формируемой смеси.

Электроспиннинг расплавов имеет ряд преимуществ над традиционным растворным методом. Однако до недавнего времени исследования в области электроформования из расплавов практически не проводились; вероятно, это было связано с плохими результатами, полученными в ранних исследованиях Ларрондо и Манлея, когда диаметр получаемых волокон превышал 50 мкм, что обуславливалось чрезвычайно высокой вязкостью полимерных расплавов. Лишь в последние годы начали появляться публикации, посвященные электроспиннингу расплавов. К примеру, Далтон с коллегами получил волокна из полипропилена, имеющие средний диаметр менее одного микрометра. Подобного результат стал возможен благодаря введению низкомолекулярных добавок, эффективно снижающих вязкость.

В докладе обсуждается процесс формования нетканого материала из полиамида-6 и его смесей с поликарбонатом. Показано, что использование чистых полимеров и электрических полей более 100 кВ в сочетании с высокой температурой формования позволяет получать волокна диаметром 10-20 мкм. С целью дополнительного снижения вязкости расплава предложено использование низкомолекулярных добавок класса натриевых солей высших жирных кислот: миристиновой, олеиновой и стеариновой. Введение данных добавок позволяет эффективно снизить вязкость расплава и получить нетканый материал с волокнами толщиной 1,5 мкм.

**Влияние режима пластикации маргарина на его реологические свойства и качество булочных изделий.**  
**Influence of mastication regime margarine on its rheological properties and the quality of baked goods.**

*асп. И.Х. Мизова, д.т.н., проф. В.Я. Черных.*

*Московский государственный университет пищевых производств*

Перед хлебопекарной промышленностью России возникает необходимость регулирования технологических свойств перерабатываемого сырья и реологических свойств получаемых полуфабрикатов, направленного на получение готовых хлебобулочных изделий наилучшего качества.

Для реализации современных способов приготовления теста и повышения качества булочных изделий важное значение имеет применение жировых продуктов и пищевых добавок, позволяющих регулировать реологические свойства пшеничного теста в нужном направлении, т.е. изменять его вязкость, соотношение упругой и пластической деформации, время релаксации напряжений и т.д. Для этой цели используют различные виды жировых продуктов. В рецептурах большинства булочных и сдобных хлебобулочных изделий из пшеничной муки предусматривается внесение маргарина, который обеспечивает определенное реологическое поведение полуфабрикатов, обуславливающее увеличение объема готовых изделий, улучшение структуры пористости и повышение сохранения их свежести.

Улучшающее действие жира на качество хлеба зависит от ряда факторов - хлебопекарных достоинств муки, состава и свойств используемого жирового продукта, способа его внесения, рецептуры и способа приготовления теста.

Существует несколько способов внесения жирового продукта в тесто в виде эмульсии, в растопленном и пластицированном виде. На предприятиях хлебопекарной промышленности жиры вносят в большей степени в растопленном виде, что с точки зрения получения необходимых реологических свойств полуфабриката после замеса является не эффективным.

Внесение жира в пластицированном состоянии носит ограниченный характер, и используется в России только на отдельных предприятиях. Хотя исследованиями показано, что пластицированный маргарин становится более текучим при низких температурах, чем расплавленный. Таким образом, появляется возможность вносить жировые продукты при замесе теста, температура которого близка к температуре остальных рецептурных компонентов, что наилучшим образом сказывается на качестве хлебобулочных изделий.

Добиться необходимой температуры маргарина по всей его массе можно термостатированием или пластикацией. Но поскольку маргарин обладает определенной

теплопроводностью, то равномерного распределения температуры по всей массе за короткий промежуток времени невозможно добиться при термостатировании, так как температура верхних слоев будет отличаться от температуры в центре пробы.

При приготовлении теста целесообразнее использовать пластикацию жировых продуктов при подготовке их к подаче на замес пшеничного теста. В процессе интенсивной механической проработки маргарина обеспечивается равномерный его прогрев по всему объему.

Поэтому целью настоящих исследований является исследование влияния процесса пластикации жировых продуктов на качество булочных изделий. Для изучения данной технологической операции использовалась информационно - измерительная система, включающая прибор «Do – Corder E330» и насадку для пластикации (рисунок 1).



Рисунок 1\_ Прибор «Do – Corder E330» и насадка для пластикации маргарина.

При проведении исследований подготовленную пробу жирового продукта толщиной 15 мм прокатывали один раз при частоте вращения валков в диапазоне от 10 до 100 об/мин с шагом 10 об/мин. Начальная температура жирового продукта составляла 10 °С. На рисунке 2 представлена характерная кривая изменения крутящего момента на приводе рабочего органа в процессе пластикации маргарина.

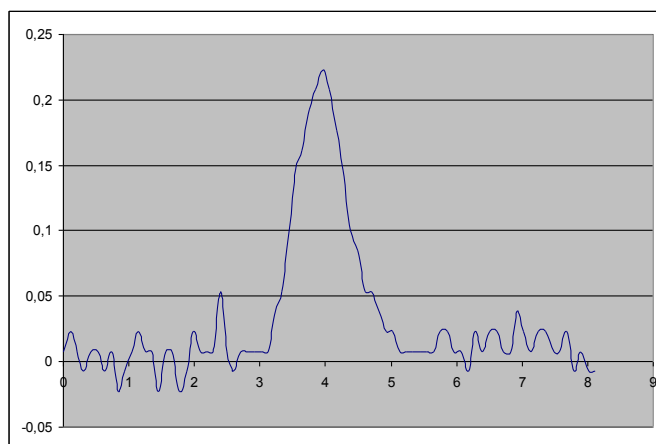
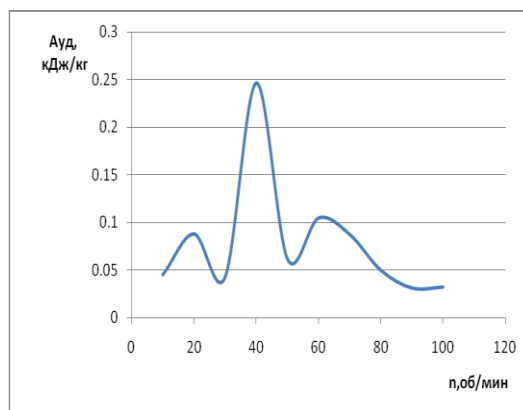


Рисунок 2 - Изменение крутящего момента на приводе рабочего органа в процессе пластикации маргарина

По полученным данным была установлена взаимосвязь между количеством механической энергии, затрачиваемой на пластикацию и частотой вращения валков. Полученные данные представлены на рисунке 3.



*Рисунок 3\_ Изменение количества механической энергии, затраченной на пластикацию маргарина в зависимости от частоты вращения валков пластификатора.*

На основании анализа графика (см. рис. 3) был сделан вывод о том, что оптимальной с точки зрения эффективности проработки всей массы маргарина в процессе пластикации является частота вращения валков равное 40 об/мин, обеспечивающая прогрев его до определенной температуры.

Далее проводили исследования по установлению количества механической энергии, необходимой для повышения температуры пробы жирового продукта на 1<sup>0</sup>С. Для чего пробу его, с размером 90×70×15 мм и температурой по всей массе 10<sup>0</sup>С, многократно (3 раза) прокатывали между валками, вращавшимися с частотой вращения 40 об/мин, при этом зазор между ними постепенно уменьшали с 15мм до 6мм с шагом 3мм.

На рисунке 4 представлен график изменения количества механической энергии, затраченной на пластикацию маргарина в зависимости от количества прокаток по представленной схеме. Каждая последующая повторность прокатки маргарина начиналась с пласта толщиной 15мм и заканчивалась толщиной 6мм и т.д. Из рисунка видно, что по мере увеличения степени проработки массы маргарина, возрастает количество затраченной механической энергии, расходуемой на его нагрев.

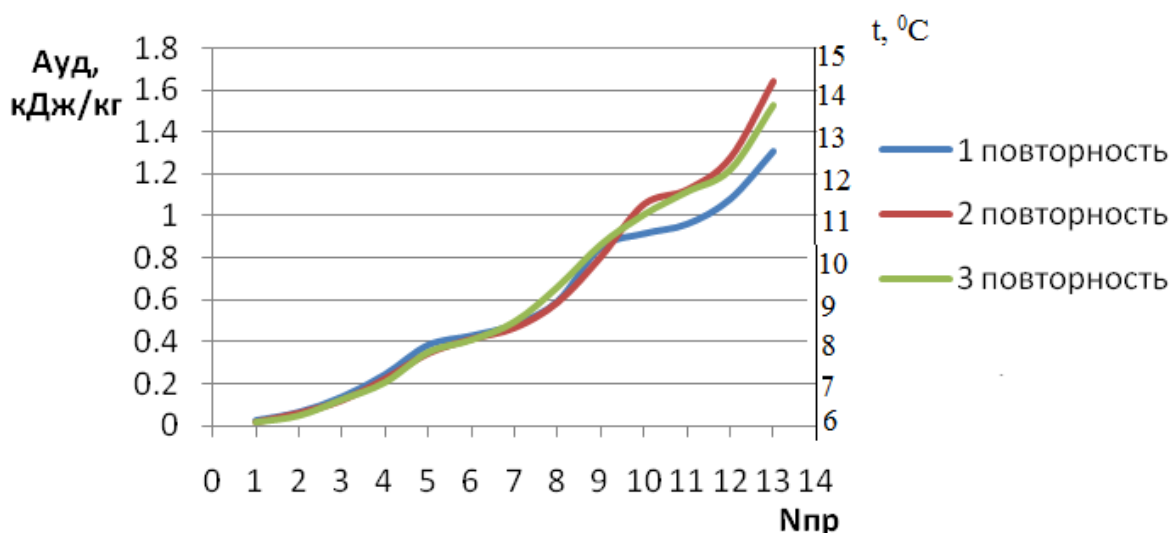


Рисунок 4 - График изменения количества удельной работы при пластикации маргарина в зависимости от количества прокаток (в трех повторностях).

По полученным данным можно сделать вывод о том, что для повышения температуры пробы маргарина на  $1^{\circ}\text{C}$ , необходимо затратить 0,25 кДж/кг, на  $6^{\circ}\text{C}$  – 1,49 кДж/кг.

Таким образом, на основании проведенных исследований:

- Разработан режим пластикации жировых продуктов, основанный на установлении количества механической энергии, затрачиваемой на нагрев маргарина, с учетом зазора между валками пластикатора и частоты их вращения.

- Установлено количество механической энергии, которую необходимо затратить для повышения температуры в пробе маргарина на  $1^{\circ}\text{C}$  при его пластикации, которая составила 0,25 КДж/кг.

Список использованной литературы:

1. Носенко С.М.- Совершенствование механических процессов при пластикации твердых жиров:- автореферат на соискание степени к.т.н., - М.: 1998г., 25с.
2. Николаев Б.А. – Структурно - механические свойства мучного теста:- М.: Пищевая промышленность, 1976г.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА MQ-СМОЛ RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MQ-RESINS

*М.В. Миронова*

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

*Москва, Ленинский проспект, 29*

Органические силиконовые смолы традиционно используются в качестве декоративных и защитных покрытий, для увеличения адгезии к поверхности или для ее гидрофобизации. В этой связи представляет интерес изучение реологии силиконовых смол, полученных различными способами.

Целью данной работы было изучение реологических свойств MQ-смол – высокоразветвлённых полимеров общей формулы  $[\text{SiO}_2]_n[(\text{CH}_3)\text{SiO}_{0.5}]_n$ . Данные смолы условно названы по мономерным единицам, входящих в их состав: М –  $\text{Me}_3\text{SiO}$ , Q –  $\text{SiO}_4$ . Макромолекула такой силиконовой смолы имеет глобулярную форму. В структуре молекулы чередуются сшитые и линейные участки.

Методом ротационной вискозиметрии были установлены диапазоны линейной вязкоупругости для каждого из исследуемых образцов. С учётом амплитуд деформаций, отвечающих линейной вязкоупругости материала, были получены частотные зависимости модулей и динамической вязкости смол. Показано, что динамическая вязкость смол остаётся постоянной в широкой частотной области (рис.1), а тангенсы угла наклона частотных зависимостей динамических модулей отвечает соответствующим значениям для типичных вязкоупругих материалов: для  $\lg G' = f(\lg \omega) \sim -2$ , для  $\lg G'' = f(\lg \omega) \sim -1$  (рис.2). Сдвиговая вязкость исследуемых смол в условиях установившегося течения также остаётся постоянной в широкой области приложенных напряжений.

Изучение температурных зависимостей динамических модулей показало, что при температурах ниже  $90^\circ\text{C}$  резко возрастает значение модуля упругости, при этом модуль потерь снижается. Причины такого поведения в области температур  $90^\circ\text{C}$  изучаются.

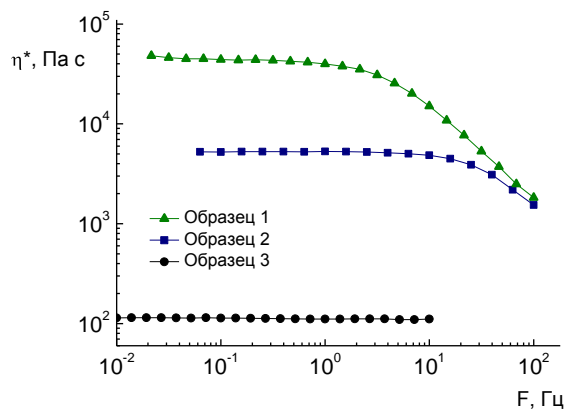


Рисунок 1

Рис.1 – Зависимость динамической вязкости силиконовых смол от частоты

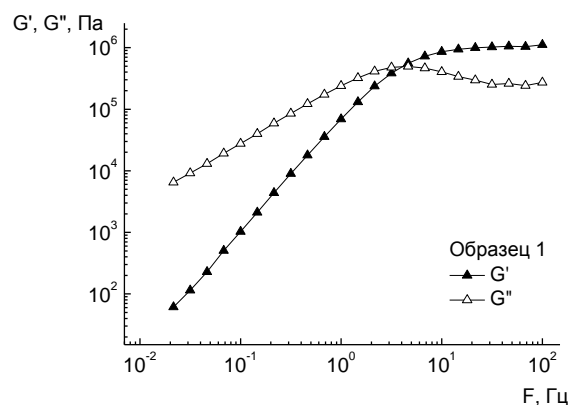


Рисунок 2

Рис.2 – Частотная зависимость динамических модулей образца MQ-смолы



**УПРУГО-ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ  
ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
НАНОПОЛНИТЕЛЕМ**

**THE ELASTIC-HYSTERESIS PROPERTIES OF DYNAMICALLY  
VULCANIZED THERMOELASTOPLASTICS MODIFIED NANOFILLER**

*Д.А. Михайлова, Г.Д. Нурлыева, О.А. Кузнецова, Л.З. Ахмерова С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина*  
*ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»*  
*К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия*

Особенностью полимерных композитов является «дальнодействие» межфазного (адсорбционного) взаимодействия, приводящего к образованию протяженных граничных слоев полимера микронных толщин с иной структурой и свойствами, чем у исходного полимера. Использование твердых наночастиц разной формы и химической природы в качестве наполнителей полимеров, открывает новые возможности модифицирования последних, поскольку поверхностные свойства наноразмерного вещества преобладают над объемными, отличаясь высокой поверхностной энергией и адсорбционной активностью. Вследствие такого взаимодействия образуется композиционный материал, обладающий высокой адгезионной прочностью полимерной матрицы с наночастицами. Вследствие этого полимеры, модифицированные небольшим (до 5-7 % мас.) количеством наночастиц, демонстрируют впечатляющее улучшение термомеханических и барьерных свойств. Наиболее привлекательными и наиболее изученными являются полимер-силикатные нанокомпозиты, содержащие органофильные монтмориллониты.

Ключевым вопросом технологии наномодифицирования является способ введения и равномерного распределения в полимерной матрице частиц нанонаполнителя. Особенно сложно это реализовать в высокомолекулярных полимерах ввиду высокой вязкости их расплавов.

В последние годы интенсивно развивается производство и применение нового композиционного материала – динамически вулканизованных термоэластопластов (ДТЭП), сочетающих свойства вулканизованных каучуков при эксплуатации и термопластов в процессе переработки. Особый интерес для потребителей представляют ДТЭП на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНКС) и полипропилена (ПП) как материала, используемого для производства изделий для автомобильной и нефтяной промышленности. Однако при смешении полярной эластомерной фазы и неполярной термопластичной фазы в

паре БНКС – ПП имеет место плохая совместимость полимеров, вследствие чего материал имеет невысокие упруго-прочностные и термические характеристики. Одним из возможных путей улучшения комплекса свойств композиций на основе БНКС – ПП является введение в них слоистых модифицированных органоглин. Нами исследовано влияние монтмориллонита марки Cloisite 15A на упруго-гистерезисные свойства ДТЭП, поскольку это позволит получить сведения о структуре композитов и установить наличие корреляции последних с физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

ДТЭП на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена получали в смесительной камере пластикордера Брабендер при разных соотношениях каучука и полипропилен. Дозировку ММТ Cloisite 15A варьировали от 1 до 3 мас. ч. на 100 мас. ч. полимерной фазы и вводили его предварительно либо в каучук, либо в полипропилен.

Для оценки упруго-гистерезисных характеристик полученных композитов проводили испытания на динамическом реометре RPA 2000 фирмы Alfa technologic (США). Прибор позволяет осуществлять циклическое сдвиговое деформирование образца, а измеряемый при испытании крутящий момент  $G^*$  с помощью преобразования Фурье разделяется на две составляющие: действительный  $G'$  и мнимый  $G''$  моменты, характеризующие эластические и пластические свойства материала соответственно. На RPA 2000 также определяется модуль упругости  $S'$ , модуль потерь  $S''$  и соотношение пластической и эластической составляющих ( $\tan \delta$ ).

Испытания модифицированного ДТЭП на RPA 2000 проводили по двум режимам:

- при постоянной температуре 100 °С, постоянной частоте деформирования 1 Гц и изменяемой величине деформации от 1 до 10 %
- при постоянной температуре 100 °С, постоянной величине деформации 1 % и изменяемой частоте деформирования от 0,1 до 10 Гц.

Полученные при испытаниях на RPA 2000 результаты показали, что упруго-гистерезисные характеристики динамически вулканизованных термоэластопластов зависят от способа введения слоистого нанонаполнителя. Более высокие показатели для композиций, при изготовлении которых наполнитель вводился в каучуковую фазу, объясняются лучшим распределением монтмориллонита в каучуковой фазе.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № П 866 от 25.05.2010.

**Влияние структурно-реологического состояния пропитывающих растворов на физико-механические свойства акриловых сополимеров, армированных тканью**

**Influence of structural and rheological state of soaking solutions on the physico-mechanical properties of acrylic copolymers reinforced by fabric**

*Молодова А.А., Волкова Н.В. Емельянов Д.Н.*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, Российская Федерация*

Для сохранения текстильных изделий их подвергают дублированию (закрепление на прочной основе), аппретированию, укреплению. Проводят дублирование механическое – пришивание с помощью иглы и нитки – или клеевое с использованием эластичных водо- или органорастворимых клеев, а также клеев-расплавов. Научный подход к разработке способов, методов и приемов консервации памятников, в том числе и из тканей, должен основываться на использовании закономерностей регулирования свойств, как самих консервантов, так и композиционных систем ткань - консервант.

Цель данной работы: выявление роли структурно-реологического состояния растворов акриловых сополимеров на прочностные и адгезионные свойства композиций ткань - сополимер.

Объектами исследования служили полибутилметакрилат и акриловые сополимеры на основе бутилметакрилата. Наполненные композиции ткань – сополимер получали: 1 - путем пропитки ткани марки бязь, погружая образцы ткани полностью в растворы сополимеров различных концентраций и 2 - на ткань кистью наносили растворы сополимеров определенной концентрации, далее растворитель удаляли сушкой до постоянной массы в течение суток. Затем ткань с нанесенным полимерным слоем накладывали на непропитанную ткань и проглаживали в течение 2 минут утюгом, нагретым до 80 °С. Охлаждение проводили под давлением груза 0,8 кг.

Наполненные хлопчатобумажной тканью сополимеры - композиции обладают достаточно высокой разрывной прочностью. Прочность сополимеров ( $\sigma_p = 16 \cdot 10^4$  Па) и тканей ( $\sigma_p = 158 \cdot 10^4$  Па) меньше по сравнению с прочностью их композиций ( $\sigma_p > 200 \cdot 10^4$  Па). Эффект усиления в композиции связан с образованием контактного слоя, под которым понимается адсорбционный слой и приповерхностные слои. Резкое возрастание прочности композиционного материала происходит в области, соответствующей вязко-ньютоновскому реологическому состоянию пропитывающего раствора сополимера, а максимум прочности соответствуют концентрации раствора равной первой критической ( $C_{кр1}$ ) (рис.1). Учитывая рыхлую пористую структуру ткани, укрепление её в области концентраций пропитывающего раствора  $\leq 10$  мас.% происходит, очевидно, за счет проникновения макро клубков или их ассоциатов в поры целлюлозных волокон и в промежутки между нитями первой и второй

крутки. Возможно, также образование вдоль границы раздела фаз относительно вытянутых конформаций двумерной ориентации. Эта ориентация может затрагивать несколько слов макромолекул приповерхностного слоя, что всегда сопровождается увеличением прочности полимера.

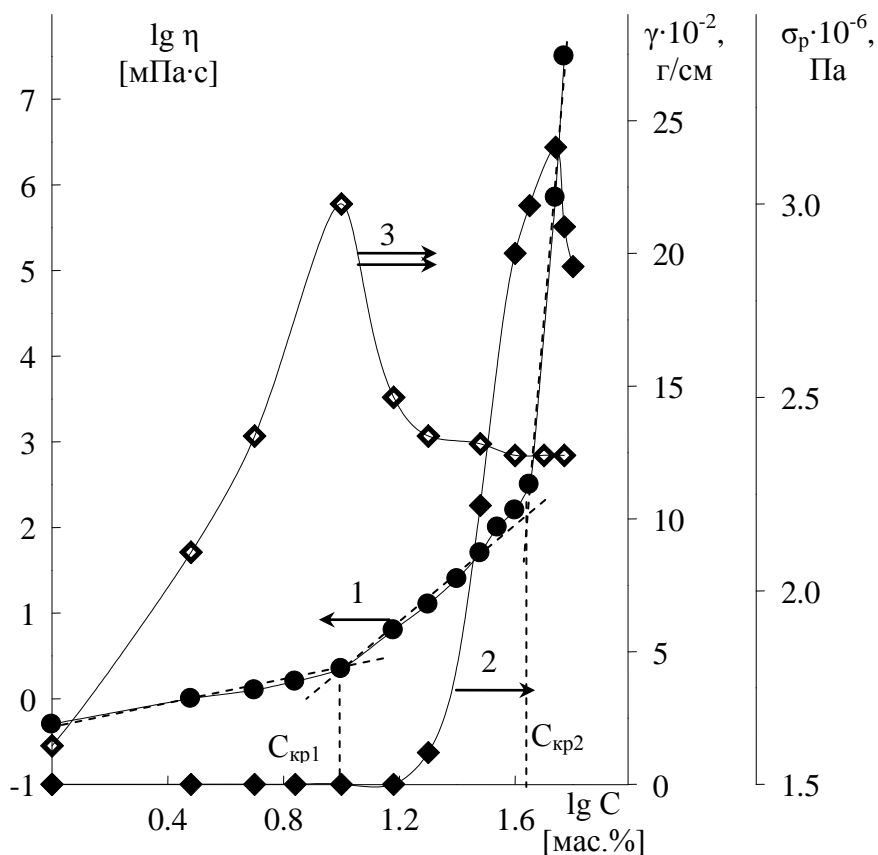


Рис.1. Зависимость 1 - вязкости ( $\eta$ ), 2 - сопротивления расслаиванию ( $\gamma$ ) стеклянных тканей и 3 – разрывной прочности композиции от концентрации ( $C$ ) раствора сополимера 85БМА-10ВА-5БА с  $MM=11.5 \cdot 10^4$ .

Далее в структурно-вязком состоянии прочность композиций ткань – сополимер начинает снижаться. Крупным ассоциатам макро клубков, по-видимому, становится труднее впитываться и проникать в волокна ткани. Раствор полимера плохо смачивает ткань. Полимер располагается в основном на поверхности, образуя покрывающий слой. В результате этого образуется сплошная пленка полимера на ткани. Прочность такой композиции остается практически постоянной в изучаемом диапазоне высоких концентраций растворов (20-50 массовых %). Область концентраций пропитывающего раствора, отвечающая второй критической концентрации ( $C_{кр2}$ ) и соответствующая переходу из структурно-вязкого в высокоэластическое состояние, является оптимальной для получения полимерного слоя, обеспечивающего максимальную адгезию полимера к ткани. При  $C > C_{кр,2}$  происходит образование сплошной флуктуационной сетки зацеплений макромолекул, вязкость раствора резко возрастает. Такой раствор практически не смачивает поверхность ткани и плохо проникает в нее. Следствием этого служит снижение адгезионной прочности клеевого шва.

## НЕКОТОРЫЕ РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ДИНАМИКИ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД В ОДНОМЕРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

**Х. Надом, Г.Л. Афонин, И.В. Третьяков, Г.В. Пышнограй, И.Г. Пышнограй, Ю.А. Алтухов**

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул*

Система уравнений динамики текучих полимерных сред записана на основе законов сохранения и реологического определяющего соотношения. Для получения реологического определяющего соотношения были использованы принципы статистической механики, примененные к суспензии нелинейных невзаимодействующих релаксаторов. Если при течении полимерной среды интересоваться только самыми медленными релаксационными процессами, то очень удобной оказывается модель "гантели" – две броуновские частицы, связанные упругой силой. В случае учета наведенной анизотропии, анизотропию подвижности рассматриваемой макромолекулы можно задать с помощью тензорного коэффициента трения. Далее можно записать диффузионное уравнение для функции распределения, исходя из уравнения Смолуховского, которое описывает диффузию бусинок гантели относительно друг друга, и после подстановки его в уравнения динамики гантели можно получить релаксационные уравнения для корреляционных моментов. Так как форму и ориентацию гантелей в потоке можно охарактеризовать тензором гирации, то после преобразований получаем замкнутое реологическое определяющее соотношение.

Следует отметить, что эта реологическая модель была получена ранее как нулевое приближение по имеющимся малым параметрам, связанным с внутренней вязкостью и последствием окружения, и является обобщением структурно-феноменологической модели Покровского–Виноградова.

На основе полученной реологической модели были численно исследованы стационарные визкозиметрические функции: вязкость, первая и вторая разности нормальных напряжений при простом сдвиге и вязкость при одноосном растяжении как функции постоянного градиента скорости. Было найдено также отношение стационарной вязкости при одноосном растяжении к стационарной вязкости при сдвиге как функция первого инварианта тензора дополнительных напряжений. Были рассчитаны течение в круглой трубе, что позволило уточнить поправки к закону Пуазейля, и цилиндрах с вращающимся торцом и свободной поверхностью, что дало возможность описать различия движения ньютоновской и полимерной жидкостей. Также исследовалось влияние молекулярного веса на сдвиговую и продольную вязкости. Заметим, что если удовлетворять условию независимости

асимптотического поведения сдвиговой вязкости от молекулярного веса, то можно получить связь между введенными в уравнения динамики макромолекулы параметрами анизотропии.

Были рассмотрены также процессы деформирования среды при вынужденных колебаниях для параллельного и ортогонального наложений. В результате было установлено, что если число Дебори  $De$  отлично от нуля, происходит запаздывание колебаний напряжений относительно вынуждающих колебаний и с ростом числа  $De$  величина запаздывания увеличивается. Эти результаты были получены как для параллельного, так и ортогонального наложений. Однако было установлено и отличие в этих типах наложения. А именно, при моделировании параллельного наложения для частот  $De < 1$  при некоторых критических значениях скорости сдвига наблюдалось опережение колебаний деформируемой среды относительно вынуждающих колебаний, при  $De = 1$  колебания деформируемой среды совпадали с вынуждающими колебаниями и при  $De > 1$  происходило запаздывание колебаний среды относительно вынуждающих колебаний. Результаты расчетов ортогонального наложения показали отсутствие изменения фазового сдвига между колебаниями напряжения и вынуждающими колебаниями.

В работе рассмотрены одномерное движение между параллельными плоскостями и в бесконечной трубе под действием постоянного перепада давления. При этом получены непараболический профиль скорости и зависимость между удельным расходом и перепадом давления. Произведено сравнение полученных зависимостей с экспериментальными данными и полученными ранее приближенными аналитическими зависимостями.

Также в работе рассмотрена задача об охлаждении и растяжении пленки после выхода из экструдера. Для этого необходимо к уравнениям динамики сплошной среды добавить уравнение сохранения энергии и учесть температурную зависимость коэффициента начальной вязкости и начального времени релаксации. При этом удалось рассчитать распределение температуры, профиля скорости и составляющих тензора напряжений в зависимости от коэффициентов теплообмена и теплопроводности для различных типов граничных условий. Полученные результаты не противоречат наблюдаемым на практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-01-00293).

**Математическое моделирование СВС-экструзии при использовании наноматериалов в качестве металлической связки**

**Mathematical modeling of SHS extrusion, using nanomaterials as metal bond**

<sup>1,2</sup>Паршин Д.А магистрант, <sup>1</sup>Стельмах Л.С., <sup>1</sup>Столин А.М., Баронин<sup>2</sup> Г. С.

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка [stelm@ism.ac.ru](mailto:stelm@ism.ac.ru)

<sup>2</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов [ink-shtil@mail.ru](mailto:ink-shtil@mail.ru)

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

Наиболее распространенными объектами при СВС - прессовании и экструзии являются порошковые материалы, сформированные из смеси реагирующих компонентов и инертного наполнителя. Обычно, эти материалы содержат износостойкую составляющую (карбиды, бориды, нитриды и т.д.) и связующий металл или сплав (никель, кобальт, сталь и т.д.). Использование в качестве инертного наполнителя ультрадисперсных порошков металла-связки, во многом определяет качество продуктов, так как связка при достаточно высоких температурах играет роль смазки, облегчающей скольжение частиц износостойкой составляющей.

Для прояснения эффектов и особенностей СВС-экструзии (равно как и СВС-прессовании) при применении наноматериалов в качестве металлической связки были проведены численные сопоставительные расчеты при разных значениях размеров частиц металлической связки. Численные исследования показали, что использование наноразмерных частиц металла-связки приводит к заметному увеличению качества электрода за счет равномерности распределения плотности. В случае увеличения размера частиц связки распределение плотности является неравномерным, торцы электрода оказываются недопрессованными и это неблагоприятно сказывается на качестве изделия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы», код РНП. 2. 2. 1. 1. 5355 и программы ФЦП 1.2.1, код НК-46П(1)/П397.*

## **Механические и реологические свойства композиций на основе полярного каучука и полиолефина.**

### **Mechanical and rheological properties of composites based on polar rubber and polyolefin.**

*Пересторонина З.А., Булкина А.К., Петрова Г.П., Баранец И.В., Колобаева М.М.,*

*Хвостик Г.М., Курлянд С.К.*

*ФГУП НИИСК им. академика С.В. Лебедева, Россия, Санкт-Петербург, ул. Гансальская, д.1*

Одним из путей создания термоэластопластов (ТЭП) на основе термодинамически несовместимых полимерных пар является использование компатибилизаторов, имеющего в цепи участки, совместимые с обоими компонентами [1]. Целью работы являлось исследование влияния компатибилизаторов в системе бутадиен-нитрильного каучука СКН-18 и полипропилена на реологические, физико-механические свойства. В качестве компатибилизаторов были использованы хлорсульфополиэтилен (ХСПЭ) и эпихлоргидриновый каучук (ЭПХГ), дивинил-стирольный термоэластопласт (ДСТ), содержащие как полярные группы (хлор-, сульфо-, стирол-), так и неполярные участки хорошо совместимые с полиолефинами [2].

Для характеристики реологических свойств полимерных композиций, в том числе для определения выбора способа переработки их, применяли показатель текучести расплава (ПТР). ПТР полученных образцов определялся на капиллярном вискозиметре типа «ИИРТ». Рабочая температура составляла 190°C и поддерживалась с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Диаметр сопла вискозиметра – 2 мм, нагрузка – 5 кг.

Для определения оптимального соотношения полипропилена и каучука были получены смеси с содержанием каучука (СКН-18) 30, 40, 50, 60 и 70%. Получено, что с увеличением содержания каучука ПТР полученных бинарных смесей монотонно уменьшается и при высоких содержаниях СКН-18 стремится к нулю. Была сделана попытка улучшить реологические свойства за счет уменьшения степени кристалличности полипропилена комбинацией изотактического полипропилена (ПП) и атактического полипропилена (АПП). Показано, что введение АПП улучшает ПТР. Согласно данным микроскопических исследований, физико-механическим показателям, ПТР наиболее однородной морфологией обладают образцы, содержащие 60% каучука и 40% полипропилена, при этом их прочность при разрыве составила 4,8 МПа, а относительное удлинение 30%, что не уступает характеристикам других полученных смесей.

Замещение части бутадиен-нитрильного каучука на компатибилизаторы приводит к улучшению как механических, так и реологических свойств смесей.

1. Полимерные смеси. Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. Т. 2. – М., Изд. «Мир», 1981. – 456 с.
2. Полимерные смеси. Т. II. Под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 606 с.



## Алгоритм автоматической обработки данных гравиметрического седиментационного анализа

### Automatic treatment of gravimetric sedimentation data: procedure development

*Поломских В.<sup>1</sup>, Мизотин М.<sup>2</sup>, Проценко П.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,  
с. 3, ГСП-1;*

<sup>2</sup>*Факультет Вычислительной Математики и Кибернетики МГУ имени М.В. Ломоносова  
protsenko@colloid.chem.msu.ru*

Получение и фракционирование дисперсных материалов различного типа лежит в основе многих современных технологий – производство лакокрасочных, керамических, композитных, абразивных и многих других материалов. Анализ дисперсного состава продуктов измельчения, осаждения, полимеризации является важной технологической задачей. В настоящее время разработано достаточно много методов дисперсионного анализа, однако наиболее простым и распространенным в лабораторной практике является метод весовой седиментации в гравитационном поле. Метод базируется на непрерывной регистрации веса осадка  $P(t)$ , накопившегося на погруженной в исследуемую суспензию чашечке за время  $t$ , прошедшее после гомогенизации суспензии. Кривая накопления описывается уравнением Сведберга-Одена:

$$P(t) = Q(t) + \frac{dP(t)}{dt} t$$

где  $Q(t)$  – суммарный вес полностью осевших к моменту времени  $t$  фракций и  $dP/dt$  – скорость накопления осадка.

В наиболее простом методе обработки данных – графическом – требуется построение касательных к кривой накопления для получения интегральной кривой распределения частиц по размерам. Наличие шума на кривой накопления является существенным препятствием для автоматизации данного метода, из-за чего возникает сложность формализации задачи и создания универсального алгоритма обработки данных.

Целью работы была разработка алгоритмов численной обработки кривых накопления и сравнительное тестирование их на модельных системах: водные суспензии  $\text{SiO}_2$  и полистирола. Кривые накопления получали на весовом седиментометре СВ-1 (НПК «Открытая Наука»). Параллельно дисперсионный состав исследованных порошков был определен методом оптической микроскопии.

Проведено сравнение трех типов алгоритмов для обработки кривых накопления.

1. Аппроксимация седиментационной кривой суммой экспоненциальных функций с последующим аналитическим дифференцированием.

2. Замена неизвестного непрерывного распределения частиц по размерам на распределение, состоящее из конечного числа гомогенных фракций с последующей оптимизацией доли каждой фракции в распределении
3. Аппроксимация седиментационной кривой сплайном с наложением ряда дополнительных ограничений:  $dP/dt \geq 0$ ,  $d^2P/dt^2 \leq 0$ .

Полученные кривые сравнивали с результатами микроскопического исследования модельных порошков. Показано, что решения полученные методом 1 являются неустойчивыми, в результате генерируются полимодальные кривые распределения на несимметричных мономодальных дисперсиях. Метод 2 позволяет получать дискретные гистограммы распределения, хорошо согласующиеся с данными микроскопических исследований. Недостатки метода – неопределенность при выборе ширины шага гистограммы и наличие разрывов при аппроксимации кривой накопления. Метод 3 позволяет получить устойчивое решение в виде непрерывной кривой распределения частиц по размерам, хотя, безусловно, является наиболее вычислительно сложным.

## Разработка методик контроля реологических характеристик ржаного и пшеничного теста.

Попова Н. В., Руденко И. С. Черных В. Я.,  
Московский государственный университет пищевых производств.

Овощные рецептурные компоненты с экономической точки зрения являются перспективными и наиболее доступными ингредиентами при производстве хлебобулочных изделий. При этом различные виды продуктов переработки овощей позволяют регулировать отдельные технологические свойства основного сырья – в первую очередь хлебопекарной муки, обуславливающих реологические свойства полуфабрикатов и показатели качества готового хлеба.

Для оценки реологического поведения пшеничного и ржаного теста после замеса нами был разработан метод, в основе которого лежит тангенциальное смещение индентора, изготовленного в виде ребристой пластины и измерение возникающего на ней усилия нагружения.

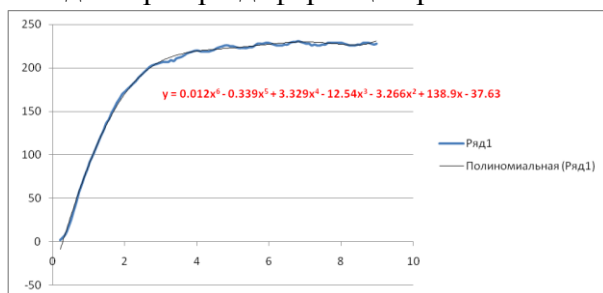
Исследования проводили с помощью информационно-измерительной системы на базе прибора Структурометр СТ-2 (см. рис. 1).



Рис. 1. Информационно-измерительная система на базе прибора «Структурометр СТ-2»

На рис. 2 приведена характерная кривая динамики изменения усилия нагружения на инденторе при деформации ржаного теста.

Рис. 2. Кривая динамики изменения усилия нагружения на инденторе при деформации ржаного теста



Математическая обработка экспериментальной кривой позволяет устанавливать значение эффективной вязкости ржаного теста:

Па·с,

$$\eta = \frac{\sigma * \tau}{h/l}$$

где:

$\eta$  - эффективная вязкость, Па\*с

$\sigma$  - напряжение, Па;

$\tau$  - время течения, с;

$h$  - деформация, м;

$l$  – расстояние от края кюветы до индентора, м.

Данный подход не может быть применен для контроля вязкости пшеничного теста, являющегося упруго-пластичной пищевой средой при деформировании которой отсутствует участок течения, который мы наблюдаем у ржаного теста, относящегося к вязко-пластичным системам (см. рис.2).

Поэтому, для пшеничного теста предлагается определять реологические характеристики на основе математической обработки кривой релаксации механических напряжений, возникающих при деформировании теста (см. рис. 3).

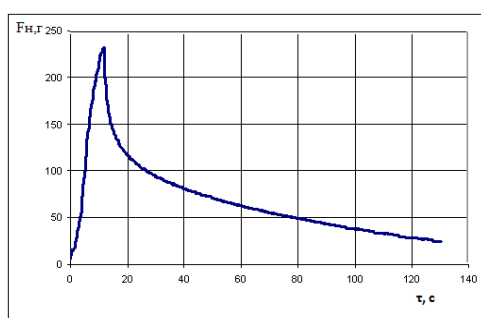


Рис.3 Кривая кинетики изменения усилия нагружения на инденторе при релаксации механических напряжений в пшеничном тесте.

Для определения численных значений реологических характеристик пшеничного теста проводится математическая обработка экспоненциального участка кривой (см. рис.3) и устанавливаются коэффициенты динамической вязкости ( $\eta_1$ ;  $\eta_2$ ), модули упругости ( $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ), время релаксации механических напряжений ( $\tau_1$ ;  $\tau_2$ ) и др.

Таким образом, методика контроля вязкости ржаного теста основана на определении участка его течения и соответствующего ему промежутка времени, которые отражают процесс сопротивления теста относительно смещению его слоев при определенном значении предельного напряжения сдвига, обусловленного создаваемым усилием нагружения и площадью (с двух сторон) ребристой пластины, обеспечивающей относительное смещение слоев. Методика контроля реологических характеристик пшеничного теста строится также на использовании ребристой пластины, позволяющей определять относительную деформацию теста, которая необходима для установления численных значений модуля упругости и вязкости при математической обработке экспоненциального участка кривой релаксации механических напряжений в пшеничном тесте.

Список используемой литературы:

1. Максимов, А.С. Реология пищевых продуктов [Текст]/ Лабораторный практикум/ В.Я. Черных – СПб.: ГИОРД, 2006. – 176с. – 5000экз. – ISBN 5- 98879 – 001-1.
2. Николаев, Б.А. Структурно – механические свойства мучного теста [Текст] учебник/ Б.А.Николаев. М.: Пищевая промышленность,1976. – 247с. – 3000экз.

## **Оценка реологического состояния многокомпонентных закладочных смесей**

### **Evaluation of the rheological condition of multicomponent backfill mixtures**

*Руденко А.Е.<sup>1</sup>, Гуревич Б.И.<sup>2</sup>, Деркач С.Р.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>ФГОУ ВПО «Мурманский государственный технический университет», г.*

*Мурманск, Российская Федерация*

*<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.*

*Тананаева, Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Российская Федерация*

Проблема комплексного использования сырья, утилизации отходов и создание безотходных производств – одна из основных проблем современности. Одним из важных направлений повышения комплексности освоения недр является использование в промышленности отходов обогатительных фабрик и металлургических заводов.

В процессе разработки полезных ископаемых подземным способом целесообразно проводить закладку выработанных пространств специальными твердеющими смесями. Закладка подземных выработок позволяет сохранять от обрушения поверхность, что дает возможность вести одновременно открытую и подземную разработку. При возведении монолитной закладки используются закладочные твердеющие смеси или укрепляющие (инъекционные) растворы. Смеси готовятся на поверхностных или подземных закладочных комплексах и транспортируются в отработанные камеры по трубам в самотечном или самотечно-пневматическом режимах.

При выборе состава смесей, оценке реологического состояния и структурных особенностей твердеющих композитных материалов определяются следующие их основные характеристики: транспортабельность закладочных смесей; фильтрационная и водоудерживающая способность закладочного массива; кинетика изменения прочностных, деформационных и компрессионных свойств закладочных смесей (комбинированного закладочного массива); в случае возведения искусственных массивов комбинированным способом, в частности методом отдельного бетонирования, оценивается также проникающая способность, твердеющих растворов для различных режимов фильтрации.

Одним из наиболее эффективных способов регулирования реологических свойств, скорости твердения, прочностных характеристик закладочных смесей может служить использование пластификаторов – ПАВ в качестве компонента смеси.

В работе исследованы основные реологические свойства закладочных смесей на основе промышленных отходов высокой плотности (магнезиально-железистого шлака, хвостов обогащения) с использованием ПАВ. Как показали результаты лабораторных исследований, оптимальные прочностные и реологические характеристики смеси достигаются при использовании сложного заполнителя, включающего хвосты обогащения (30-50%) и гранулированный шлак (50-70%) (модуль крупности заполнителя при этом равен 1.7-1.9, а коэффициент однородности - 6-7). Закладочный массив указанного состава имеет минимальную деформируемость и компрессионную усадку.

**Сравнение реологических свойств при сдвиговом и продольном деформировании бимодального полиэтилена высокой плотности**  
**Comparison of rheological properties at shift and longitudinal deformation of bimodal polyethylene of high density**

*Синева Т.А., Севрук В.Д., Кулезнев В.Н.*

В настоящее время промышленность использует бимодальный (ММР) полиэтилен высокой плотности (ПЭ) для получения труб повышенной прочности. Сырьем для получения таких труб является бимодальный ПЭ100, получаемый как по двухреакторной, так и по одnoreакторной схеме (ОАО Казаньоргсинтез). ПЭ 100 - это трубная марка ПЭ с длительной прочностью (MRS), равной 100 МПа. (ГОСТ Р 52134-2003)

В работе проводили сравнение реологических свойств четырех партий бимодального ПЭ производства ОАО Казаньоргсинтез марки 2НТ11-9 с ПЭ Хостален CRP 100 BL фирмы Базель, являющимся мировым лидером среди бимодальных ПЭ, поскольку имеют наилучшие технологические и эксплуатационные свойства.

Эксперименты по сдвиговому деформированию осуществляли на капиллярном вискозиметре МВ-3М в диапазоне температур 200-260<sup>0</sup>С, получая зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига.

Продольное деформирование проводили на экспериментальной установке для растяжения расплавов полимеров в режиме постоянной силы, определяли изменение полной деформации, ее обратимой и необратимой составляющих в процессе растяжения.

Обнаружено существенное различие (25-300%) зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига между исследованными партиями. Хостален имеет самую низкую эффективную вязкость.

Существенное различие наблюдали в поведении Хосталена и исследованных партий ПЭ 100 ОАО Казаньоргсинтез при продольном деформировании, которое составляло 50-300%.

По величинам обратимой деформации (вязкость) данные материалы существенно не различались, они отличались только по времени достижения определенных значений обратимых деформаций (упругость).

Таким образом обнаружено существенное различие в реологическом поведении различных партий одной и той же марки ПЭ 100 производства ОАО Казаньоргсинтез. Также обнаружено значительное различие в поведении данной марки по сравнению с мировым лидером Хосталеном, как при сдвиговом так и продольном деформировании.

Наиболее интересно то, что предел текучести расплава (ПТР) не сильно отличается, тогда как сдвиговое и продольное деформирование отличаются существенно, что не делает ПТР исчерпывающей характеристикой реологических свойств полимеров. При близости значений ПТР различие сдвиговой и продольной вязкости остается существенным, что сказывается на эксплуатационных свойствах.

## Гелеобразование в водных растворах *L*-цистеина и нитрата серебра

### Gelation in water solutions of *L*-cysteine and silver nitrate

*В.М. Спиридонова\**, *С.О. Ильин\*\**, *П.М. Пахомов\**

*\*Тверской государственной университет, 170002, Тверь, Садовый пер., 35*

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

Методом ротационной вискозиметрии исследован эффект гелеобразования в низкоконцентрированных водных растворах *L*-цистеина нитрата серебра, содержащих различные электролиты. Гидрогель образуется при исключительно низкой концентрации цистеина и нитрата серебра (0.036 масс. %). Однако количественные реологические характеристики геля зависят от природы и содержания электролита в системе.

Гидрогели для всех исследованных составов ведут себя (в линейной области механических воздействий) как упругие твердообразные тела: модуль упругости величина которого лежит в диапазоне 10-100 Па, не зависит от частоты, механические потери малы (рис. 1).

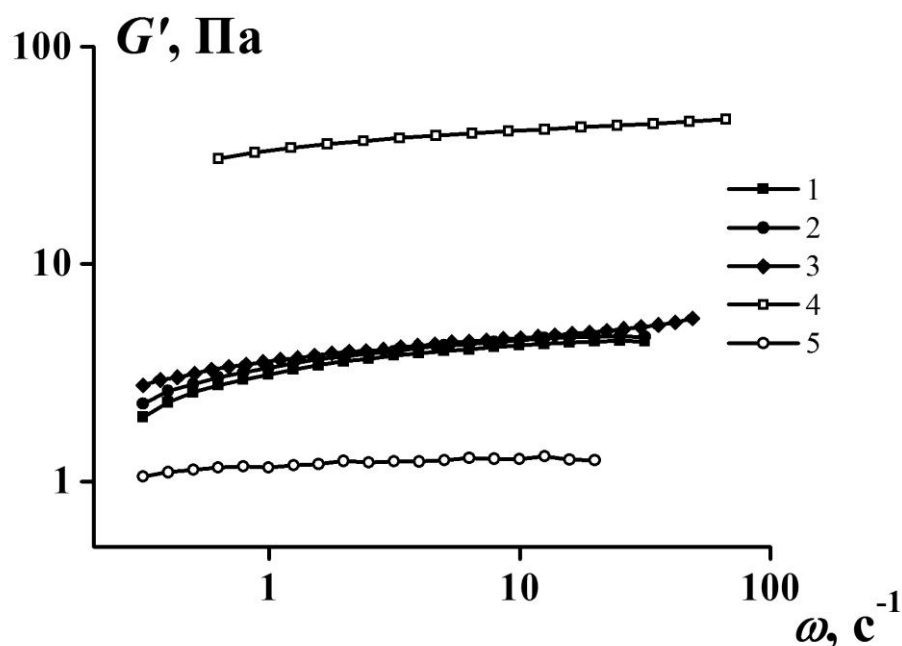


Рис. 1. Частотные зависимости динамического модуля накопления  $G'$  для гелей образованных в присутствии  $\text{CoCl}_2$ , чья концентрация в растворе составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  (1),  $5.8 \cdot 10^{-4}$  (2),  $9.52 \cdot 10^{-4}$  (3),  $2.3 \cdot 10^{-3}$  (4) и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л (5).

Однако такие гели проявляют дуализм свойств и способны к течению при низких напряжениях сдвига с ньютоновской вязкостью порядка  $10^3 - 10^5$  Па·с. По достижению

критического напряжения гель разрушается и вязкость падает на 6-7 десятичных порядков, так что гели превращаются в маловязкие жидкости (рис. 2). Восстановление исходной структуры и свойств при отдыхе происходит во времени.

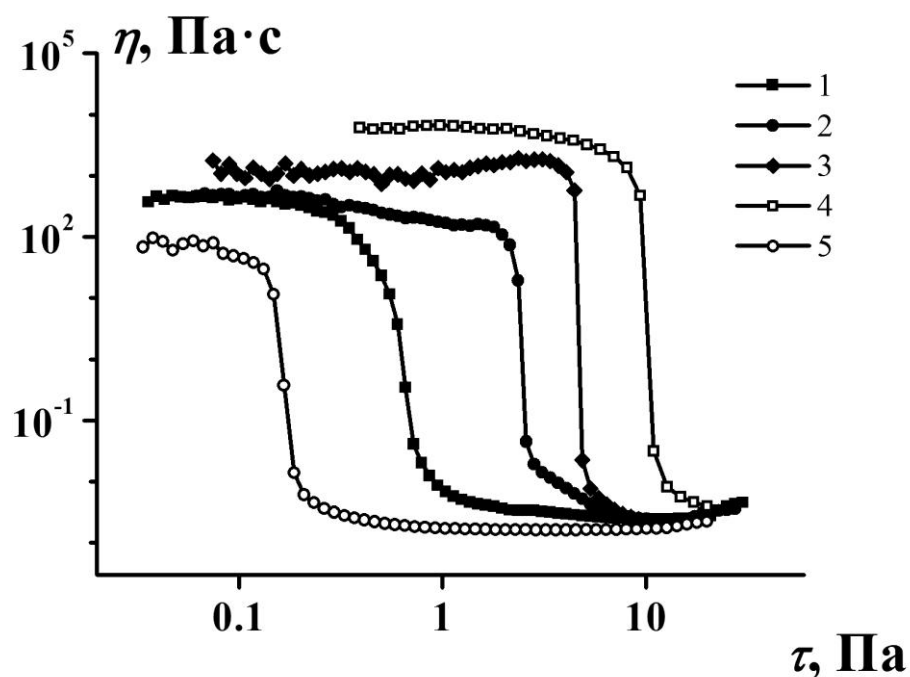


Рис. 2. Кривые течения для гелей образованных в присутствии  $\text{CoCl}_2$ .

Обозначения на рис 2 такие же как на рис. 1.

В работе высказаны предположения относительно механизма образования перколяционной сетки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерство образования РФ, грант № 2.1.1/10767.*



## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕОДИНАМИКИ И ТЕПЛООБМЕНА В СВС-ТЕХНОЛОГИИ

### COMPUTER SIMULATION OF RHEODYNAMICS AND HEAT EXCHANGE IN THE SHS- TECHNOLOGY

*Стельмах Л.С., Столин А.М., Бажин П.М., Замяткина Е.В.*

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432*

*г. Черноголовка, [olimp@ism.ac.ru](mailto:olimp@ism.ac.ru)*

Около 20 лет назад были начаты исследования, связанные с разработкой новых технологических процессов СВС, основанных на сочетании горения и сдвигового деформирования горячих продуктов синтеза: прессование, экструзия, наплавка и измельчение и др. При оптимизации экспериментальных схем этих процессов весьма эффективным оказался метод математического моделирования. Работы в этой области развивались по следующим направлениям:

1. разработка тепловых моделей СВС-экструзии и прессования, позволяющих рассчитывать температурные поля, возникающие как в материале образца, так и в элементах пресс-оснастки;

2. разработка неізотермических реодинамических моделей СВС-компактирования, которые учитывали реологическое поведение материалов и позволяли изучить не только температурный режим, но и кинетику уплотнения и напряженно-деформированное состояние материала.

В настоящем докладе освещаются основные аспекты математического моделирования указанных технологических процессов на основе реодинамических моделей СВС-компактирования. Обсуждается применение тепловых и реодинамических моделей в конкретных практических приложениях при получении различных изделий методами СВС-экструзии и прессования.

**Молекулярно динамическое моделирование анизотропии растекания  
в системе расплав свинца / монокристаллическая медь**  
**Molecular dynamic modelling of spreading anisotropy for liquid lead /  
monocrystalline copper system**

*Тимошенко В., Боченков В., Проценко П.  
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,  
с. 3, ГСП-1;  
protsenko@colloid.chem.msu.ru*

Растекание металлических расплавов это процесс, на котором базируются такие важные современные технологии, как пайка, сварка, металлизация в расплаве и создание металлокерамических композитов. В последнее время, в связи с развитием технологии электронных микроустройств (MEMS), возникает повышенный интерес к особенностям растекания расплавов по различным граням металлических и полупроводниковых монокристаллов. Одной из таких особенностей является анизотропия растекания – зависимость скорости распространения фронта смачивающей жидкости от направления растекания относительно кристаллографических осей подложки. Анизотропия растекания должна в частности проявляться в отклонении формы линии смачивания от окружности в процессе растекания исходно сферической капли. В обзорной работе[1] описан ряд экспериментальных работ, в которых исследуется анизотропия растекания. Однако достоверность известных данных вызывает сомнение по ряду причин: 1) в системах типа Au/Si подложка смачивалась ненасыщенным расплавом, что приводило к одновременному растворению подложки расплавом и формированию кратера под каплей; 2) системы типа Hg/Cd и Hg/Zn наоборот характеризуются высокой растворимостью ртути в подложке, что также осложняет интерпретацию полученных данных.

Целью представленной работы было молекулярно динамическое моделирование анизотропии растекания на системе Pb/Cu. Отметим, что при температуре плавления свинца данная система характеризуется практически полной несмешиваемостью компонентов, что позволяет минимизировать эффект взаимного насыщения фаз сопровождающего растекание. Молекулярная динамика позволяет с одной стороны рассматривать движение линии смачивания с атомным разрешением (что невозможно сделать в эксперименте), а с другой рассматривать достаточно большие системы, содержащие до  $10^6$  атомов, когда можно говорить о капле как об отдельной фазе, а не о кластере из нескольких атомов.

Расчеты проводили с использованием свободно распространяемого молекулярно-динамического пакета программ LAMMPS на суперкомпьютерном комплексе «СКИФ-МГУ». Для описания межатомного взаимодействия использовали многочастичный потенциал, полученный в рамках метода погруженного атома (EAM)[2]. В качестве

начальной конфигурации рассматривалась капля свинца сферической формы на пластинках меди (001), (111) и (110) размером 100x100x0.7 нм. Начальный диаметр капли составлял 16 нм, капля состояла из 72484 атомов. По данным моделирования определяли зависимость краевого угла смачивания, диаметра основания капли и площади межфазного контакта от времени. Характер движения расплава в объеме капли анализировали по траекториям движения отдельных атомов свинца

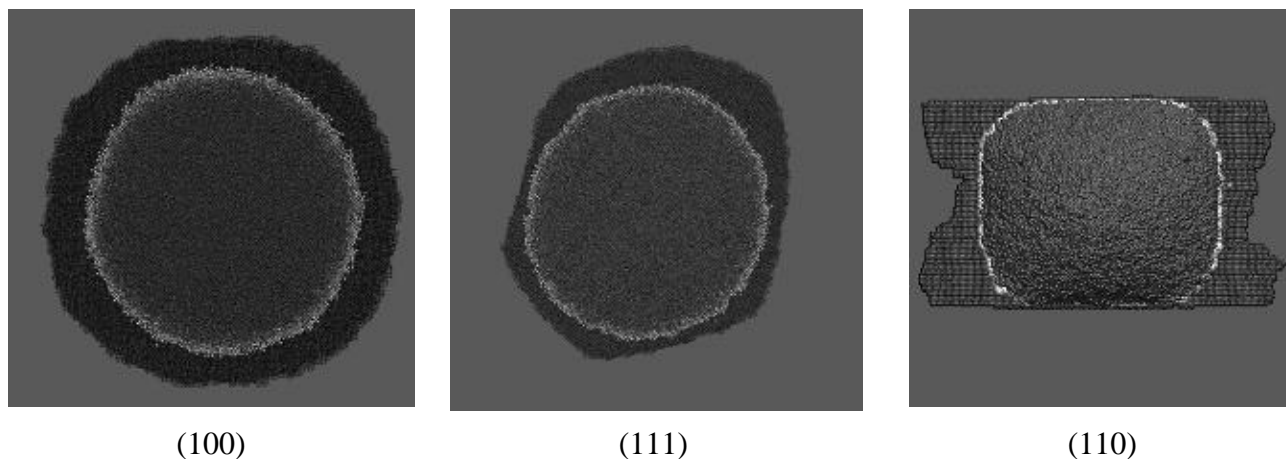


Рис. 1. Капли свинца на поверхностях (100), (111) и (110) меди после 20 нс растекания (вид сверху). Более темным цветом показана пленка-прекурсор.

Было показано, что растекание капли сопровождается формированием пленки-прекурсора толщиной 1-2 атомных слоя через 2 нс после начала процесса. Закономерности распространения этой пленки сильно отличаются на различных поверхностях: практически изотропное распространение наблюдается на поверхности (100), тенденция к формированию шестигранного пятна на поверхности (111) и практически полное отсутствие диффузии в направлении [002] на поверхности (110). При этом анизотропия растекания собственно капли практически не наблюдается на поверхностях (100) и (111), а также уменьшается со временем на поверхности (110) – фактически наблюдается экранирование поверхности подложки пленкой-прекурсором.

Таким образом по данным МД моделирования анизотропия растекания в системе Pb/Cu может проявляться как анизотропия диффузионного распространения пленки-прекурсора, а равновесная форма линии смачивания стремится к правильной окружности.

3. Ю.З. Повстенко. *Математические методы и физико-механические поля*, 31, с. 8-16, 1990
4. J.J. Hoyt, J.W. Garvin, E.B. Webb III, and M. Asta. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2003. V. 11. 287

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-08-01244-а. В работе использованы вычислительные мощности суперкомпьютера «СКИФ-МГУ».

## Фазовое равновесие в растворах производных целлюлозы и реологические свойства растворов в разных фазовых состояниях

### Phase Equilibria in Solutions of Cellulose Derivatives and the Rheological Properties of Solutions in Various Phase States

*Толстых М.Ю., Макарова В.В., Васильев Г.Б.*

*Учреждение Российской Академии Наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

Методами вискозиметрии, оптической интерферометрии и поляризационной микроскопии исследованы растворы гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) ( $M_w=80.000$ ) в воде, диметилсульфоксиде (ДМСО), пропиленгликоле (ПГ), полиэтиленгликоле (ПЭГ) ( $M_w=1500$ ) и триэтилцитрате (ТЭЦ).

На основании анализа распределения концентраций в диффузионной зоне систем ГПЦ - растворитель построены фазовые диаграммы. Природа растворителя не оказывает заметного влияния на критическую концентрацию образования ЖК-фазы, но определяет особенности фазового равновесия в целом. Системы ГПЦ-ДМСО и ГПЦ-ПГ во всем исследованном температурном диапазоне (18-210°C) характеризуются только ЖК-равновесием, определяемым положением пограничной кривой (ЖК-ликвидус). Для растворов ГПЦ в воде характерно наличие бинодали с НКТС, под которой реализуется обычная для растворов жесткоцепных полимеров цепь переходов И-(И+ЖК)-ЖК с образованием в области высоких концентраций ГПЦ кристаллосольвата (КС). Фазовое равновесие растворов ГПЦ в ПЭГ 1500 и ГПЦ в ТЭЦ осложнено наложением на ЖК-равновесие аморфного расслоения с ВКТР.

Реологические свойства изученных систем чувствительны к фазовым превращениям. Переход в ЖК-состояние сопровождается четко выраженным максимумом вязкости, а переход из двухфазной области в 100%-ную ЖК вызывает повышение вязкости. Зависимости вязкости от скорости сдвига для изотропных растворов типичны для растворов полимеров: с наличием участка наибольшей ньютоновской вязкости и структурной ветви, однако присутствие ЖК-фазы вызывает поведение с пределом текучести. Степень аномалии вязкости возрастает с увеличением концентрации растворов и снижением температуры.

Полученные данные по реологии исследованных систем позволили дополнить результаты интерферометрии и уточнить положение линии ликвидуса, отделяющей область 100%-ной ЖК-фазы от двухфазной. Следовательно, для растворов жесткоцепных полимеров зависимости вязкости от концентрации, температуры и скорости сдвига могут рассматриваться как критериальные, «чувствующие» термодинамические переходы.

---

<sup>1</sup> Работа поддержана грантом РФФИ 09-03-00285-а.

**Определение параметров смоченных межзеренных границ в  
поликристаллах хлорида натрия аналитическим методом  
Analytical determination of parameters of wetted grain boundaries  
in NaCl polycrystals**

*А.А. Тряпичникова, Е.В. Лазарева*

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

*119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет*

*tryapichnikova@rambler.ru*

Данная работа была частью программы по определению емкости и проницаемости водонасыщенных межзеренных границ в соляных пластах. Интерес к этой тематике связан, в частности, с сооружением хранилищ гелия в природной каменной соли.

При контакте поликристаллов хлорида натрия с собственным насыщенным водным раствором происходит его самопроизвольное проникновение вдоль высокоэнергетических границ зерен. Выяснение свойств образующихся фазовых прослоек является весьма важной задачей, так как от их количества, размеров и степени связности зависят многие свойства подобных гетерофазных систем – прочность, пластичность, проницаемость и т.д. Для этого прежде всего необходимо знать общее количество жидкой фазы в поликристалле.

Целью работы стало определение количества насыщенного раствора NaCl, проникающего в поликристаллические образцы хлорида натрия, по количеству введенного в раствор постороннего иона-«метки». В качестве метки использовался хлорид никеля. Выбор был обусловлен прежде всего высокой точностью и простотой аналитического определения никеля, а также отсутствием взаимодействия в системе хлорид натрия – хлорид никеля.

Из многочисленных реактивов на никель был выбран диметилглиоксим. В щелочной среде в присутствии окислителя никель образует с диметилглиоксимом интенсивно окрашенное в красный цвет соединение. В качестве окислителя использовали иод.

Эксперимент начали с приготовления эталонных растворов. Для приготовления эталонных растворов в мерные колбы на 50 мл отбирали стандартный раствор соли никеля в таких количествах, чтобы содержание никеля в эталонных растворах соответствовало: 0,005М; 0,01М; 0,03М; 0,05М; 0,1М. К растворам добавляли по 0,5 мл иода, 0,5 мл диметилглиоксима, 3 мл едкого натра и доводили до метки. Полученные растворы спектрофотометрировали на приборе Agilent. По приготовленным эталонным растворам строили градуировочный график, беря в качестве сравнения воду. График получился линейный с коэффициентом корреляции  $R = 0,9992$ .

Для того, чтобы установить, мешает ли спектрофотометрическому определению никеля присутствие хлорида натрия, исследовали аналогично приготовленные растворы с

добавлением NaCl, вплоть до насыщения. Для этих растворов также построили градуировочные прямые, которые практически совпадали с прямой в отсутствие хлорида натрия. Следовательно, присутствие хлорид-иона в больших концентрациях не мешает определению никеля.

Далее исследовали поликристаллы хлорида натрия. Поликристалл NaCl готовили экструзией монокристалла при температуре около 650° С с последующей рекристаллизацией. В результате получались поликристаллы с размером зерен от 30 до 100 мкм. Поликристаллы взвешивали и помещали в раствор, насыщенный относительно хлорида натрия и хлорида никеля. Время контакта составляло около суток. Согласно предварительным данным, такого времени достаточно для полной пропитки поликристалла по смачиваемым границам зерен. Затем образец растворяли в воде с теми же добавками диметилглиоксима, иода и щелочи и снимали спектр. Полученный объемный процент жидкости в соли составил 0,4 – 0,5 %. Разброс значений обусловлен не точностью аналитического определения, а неоднородностью синтетических образцов поликристаллов. На основании этой величины можно рассчитать среднюю толщину прослоек, учитывая средний размер зерен в испытуемых образцах и долю смоченных (наиболее высокоэнергетических) границ, равную ~30%. Рассчитанная таким образом средняя толщина водных прослоек составляет  $180 \pm 30$  нм.

Результаты согласуются с ранее полученными данными по гидродинамической и диффузионной проницаемости поликристаллов NaCl [1] и по электропроводности соляных пластов [2].

Выводы: 1) Разработана методика спектрофотометрического определения содержания воды в поликристаллах NaCl методом введения метки ( $Ni^{2+}$ ). 2) Показано, что на результаты определения никеля по разработанной методике не влияет содержание NaCl в растворе, вплоть до его насыщения. 3) Найденные количества воды в поликристаллах NaCl находятся в хорошем соответствии с данными о проницаемости смоченных поликристаллов NaCl и о диффузии в них гелия.

#### Литература:

1. Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Никитин М.И., Породенко Е.В., Зубов Д.Н., Тряпичникова А.А. Изучение диффузии гелия в каменной соли. Газовая промышленность, 2011, N4 (в печати).
2. Yaramanci U. Geoelectrical exploration and monitoring in rock salt for the safety assessment of underground waste disposal sites. Journal of Applied Geophysics, 2000, V.44, P.181.

**Влияние свободного объема на чувствительную к  
давлению адгезию в модельного наноструктурированного  
полимер-олигомерного комплекса**

*Фельдштейн М.М\*., Бермешева Е.В. \*, Джин\*\*, Сигл Р\*\*\*.*

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

*\*\*Department of Chemistry, University of Missouri–Kansas City, Kansas City, Missouri 64110*

*\*\*\*Electrical Engineering and Computer Science Massachusetts Institute of Technology*

Свободный объем (незанятое пространство между соседними макромолекулами) определяет температуру стеклования, высокоэластичные свойства, релаксационное поведение, диффузию и другие свойства полимерных систем. Наряду с энергией межмолекулярной когезии, свободный объем является фактором контролирующим значения плотности энергии когезии (параметра растворимости) и параметра Флори-Хаггинса.

Адгезия полимеров это комплексное явление, включающее вклады адсорбции, диффузии, и процессов высокоэластичной деформации. Исходя, из этого очевидно ожидать влияние свободного объема на адгезионное поведение полимеров. Измерение свободного объема в адгезионных полимерах было предметом исследования лишь нескольких работ, и не было предпринято попыток сравнения адгезии и свободного объема.

В данной работе мы использовали метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) для определения размера и содержания субнаноскопического свободного объема в модельном чувствительного к давлению адгезиве основанном на стехиометрическом водородно-связанном сетчатом комплексе поли(N-винил пирролидона) (ПВП) и олигомерного поли(этилен гликоля) (ПЭГ). Адгезионные свойства были исследованы с помощью испытания на отслаивание и методом зондирования липкости, а механические свойства испытаны в режиме одноосного растяжения адгезива. Неэквивмолярная стехиометрия и структура модельного чувствительного к давлению адгезива ПВП-ПЭГ определяется длиной коротких цепочек ПЭГ. В данной работе была определена зависимость размера и плотности полостей свободного объема в смеси ПВП-ПЭГ различного состава при различной относительной влажности, определяющей количество адсорбированной воды. Также было выявлено, что влияние состава смеси ПВП-ПЭГ на свободный объем значительно более выражено, чем влияние относительной влажности. В свою очередь влияние относительной влажности на содержание свободного объема значительно сильнее, чем на размер радиуса свободного объема.

Распределении свободного объема неоднородно: вблизи с поверхностью адгезионной пленки радиус свободного объема больше, что содействует быстрому установлению адгезионного контакта при небольшом давлении, приложенном к пленке ЧДА на стадии формирования адгезионного соединения.

В то же время, уменьшение свободного объема в объеме ПВП-ПЭГ смеси обеспечивает диссипацию механической энергии в процессе отрыва адгезионной пленки от субстрата.

Сравнение данных измерения свободного объема и адгезии показало, что лучшая адгезия в ЧДА ПВП-ПЭГ наблюдается при радиусе свободного объема между 2.95 и 3.08 Å, и его содержании в диапазоне от 6.3 до 7.0 %.



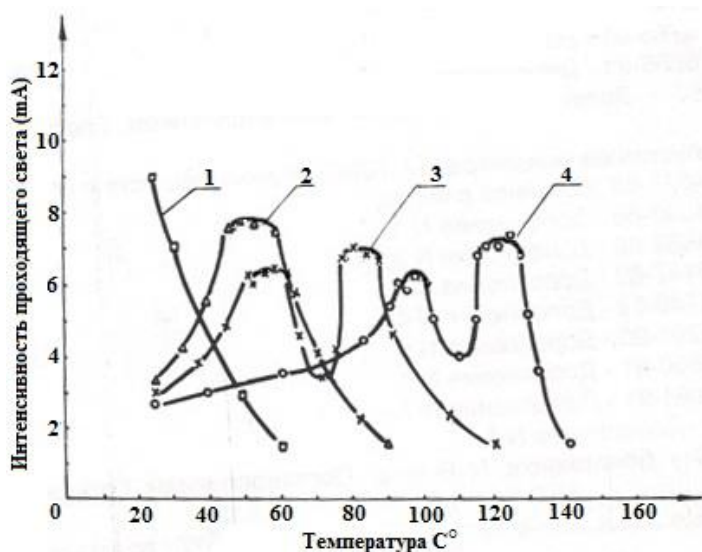
**Структурно-ориентационные явления в анизотропных растворах  
полигетероариленов**  
**Structural and orientation effects in the anisotropic solution polyheteroarylenes**

*О.А.Ханчич, П.Н.Михнюк*

*Российский государственный университет туризма и сервиса. 141221, Московская обл.,  
Пушкинский район, п. Черкизово, ул. Главная, 99. e-mail: [khanol@yandex.ru](mailto:khanol@yandex.ru)  
Институт управления и информатики. 109202, Москва, ул. Зорге 24, [www.mosini.ru](http://www.mosini.ru)*

Исследование структурно-ориентационных явлений в анизотропных растворах полигетероариленов в условиях моделирования технологических процессов формирования представляет большой интерес как с научной точки зрения, так и в связи с перспективой использования явления перехода в мезофазу для получения высокопрочных волокон и пленок. Структурные переходы в ЖК системах поли-*n*-бензамид (ПБА) – диметилацетамид (ДМАА), поли-*n*-бензамид–серная кислота и поли-*n*-фенилентеревфаламид (ПФТА) – серная кислота изучались преимущественно поляризационно-оптическими и вискозиметрическими методами. При этом основным критерием перехода ЖК раствора в изотропную жидкость (ИЖ) служило погасание препарата, наблюдаемое визуально при скрещенных николях поляризационного микроскопа.  $H_v$  и  $V_v$  картины малоуглового рассеяния поляризованного света от ЖК растворов полигетероариленов в неориентированном состоянии имеют центрально-симметричную форму. Обнаружено, что изменение картин рассеяния в полимерных жидких кристаллах может быть обусловлено не только гетерогенностью анизотропной фазы, но и локальной анизотропией, возникающей вокруг пустот. В последнем случае картины малоуглового рассеяния проявляют зависимость от азимутального угла  $\mu$  и наблюдаются рефлекссы, характерные для рассеяния света на "правильных" структурах. Таким образом, при изучении рассеяния света жидкими кристаллами необходимо контролировать рассеивающий объем в поляризационном микроскопе. Использование в качестве растворителя изменяет не только температурно-концентрационные области фазовых переходов, но и структуру анизотропных растворов ПБА и ПФТА. В отличие от растворов ПБА в ДМАА, охлаждение которых не приводит к появлению каких-либо "правильных" структур, при переходе растворов ПБА и ПФТА в  $H_2SO_4$  в анизотропное состояние в процессе охлаждения образуются мелкие сферолиты. Причем в определенных температурно-концентрационных режимах охлаждения может наблюдаться сосуществование трех фаз: изотропной, кристаллической и жидкокристаллической, которые проявляются на картинах гашения в виде характерных для жидких кристаллов двулучепреломляющих областей и кристаллосольватных образований [1],  $H_v$ -картины рассеяния для которых имеют хорошо известную для сферолитов четырехлепестковую форму. Исследованы закономерности изменения интенсивности

деполяризованного света и малоуглового светорассеяния в таких сложных трехфазных системах, когда при нагревании происходит взаимное диспергирование фаз.



Зависимость интенсивности проходящего поляризованного света при скрещенных поляроидах от температуры 9 (1), 11 (2), 13 (3) и 15% (4) растворов ПБА в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Для 13%-ного раствора два максимума интенсивности светопропускания (первый - в области 50-65°C, а второй при 80-90°C) связано с пересечением нескольких границ фазовых превращений. Первый максимум связан с переходом от полностью анизотропного раствора к двухфазному, причем матрицей остается анизотропная фаза. Далее происходит обращение фаз (максимум в области температур 80-90°C) и постепенный переход к полностью изотропной фазе, который заканчивается при 120°C. Аналогичная картина наблюдается и для 15%-ного раствора (максимумы при 95-105°C и при 115-125°C с последующим переходом в полностью изотропное состояние при 140°C). Низкая степень деполяризации света в системах с преобладанием анизотропной фазы может быть объяснена относительно невысокой степенью диспергирования системы. По мере возрастания гетерогенности последней интенсивность проходящего света возрастает. Таким образом, физической причиной появления экстремумов в зависимостях интенсивности проходящего света от температуры является увеличение гетерогенности системы вследствие большого различия показателей преломления сред в трехфазных областях. Причём в процессе обратного перехода ИЖ→ЖК максимумы смещаются в область более низких температур. Таким образом, фазовый переход ЖК↔ИЖ осуществляется в некотором интервале температур, что обусловлено наличием релаксационных явлений, характерных для полимерных систем.

1. Куличихин В.Г., Васильева Н.В., Серова Л.Д., Платонов В.А., Милькова Л.П., Волохина А.В., Кудрявцев Г.И., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т.18. № 3. С.590.

## Адгезионные характеристики полинорборненов в модельных системах «полимер-жидкость»

Цветкова Д.С.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, [d.s.tsvetkova@hotmail.com](mailto:d.s.tsvetkova@hotmail.com)*

Одной из актуальных задач современного материаловедения является направленный синтез полимеров и создание на их основе материалов с заданными свойствами. Для решения этой задачи необходима разработка теоретических подходов, позволяющих определить стратегию синтеза или модифицирования полимеров для их применения в решении конкретных практических задач. Так, при использовании полимеров в качестве связующих, аппретов или защитных покрытий необходимо уметь прогнозировать их адгезионные свойства по отношению к поверхностям различной природы. Возможность такого прогноза, позволяющего оптимизировать выбор полимеров при создании высокопрочных композитов, армированных неорганическими волокнами, была показана в работах [1, 2]. В качестве параметров были использованы значения работы адгезии полимеров к жидкостям, моделирующим полярную (вода) и неполярную (октан) фазы.

В данной работе этот новый оригинальный подход был использован для определения адгезионных свойств полинорборненов различного строения с целью выявления полимеров с наилучшими адгезионными характеристиками и поиска путей модифицирования их мономерных звеньев для улучшения адгезии. Объектами исследования были метатезисные полинорборнены (МПНБ) с закономерно изменяющейся структурой мономерного звена: незамещенный (н-МПНБ) и содержащие одну и две  $\text{SiMe}_3$ -группы в мономерном звене ( $\text{SiMe}_3$ -МПНБ и  $(\text{SiMe}_3)_2$ -МПНБ соответственно); 2,3-аддитивные полинорборнены: незамещенный (н-2,3-АПНБ) и содержащий одну  $\text{SiMe}_3$ -группу ( $\text{SiMe}_3$ -2,3-АПНБ); а также незамещенный 2,7-аддитивный полинорборнен (н-2,7-АПНБ)<sup>1</sup>.

Работу адгезии полимеров к полярной ( $W_{pp}$ ) и неполярной фазе ( $W_{dd}$ ), а также работу адгезии при совмещении фаз различной полярности ( $W_{dp}$ ) рассчитывали на основании значений удельной свободной поверхностной энергии, определенных двухжидкостным методом Оуэнса-Вендта-Кабли [2], и значений межфазной энергии границ «полимер-модельная жидкость», определенных по методике Рукенштейна [3].

Установлено, что при введении  $\text{SiMe}_3$ -групп в состав мономерного звена МПНБ удельная свободная поверхностная энергия полимеров  $\gamma_{SV}$  снижается, в основном за счет снижения ее дисперсионной составляющей  $\gamma_{SV}^d$ , что связано с уменьшением плотности упаковки полимерных цепей в поверхностном слое. В случае 2,3-АПНБ величина  $\gamma_{SV}$  уменьшается более существенно, чем в случае МПНБ, поскольку АПНБ обладают большей жесткостью полимерной цепи и высокими энергетическими барьерами конформационного

<sup>1</sup> Благодарим зав. лаб. кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ИНХС РАН д.х.н, проф. Е.Ш Финкельштейна и с.н.с., к.х.н. М.Л. Грингольц за предоставленные образцы

вращения, что приводит к более резкому увеличению расстояния между полимерными молекулами при введении объемных заместителей.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии<sup>2</sup> была исследована способность МПНБ вступать в реакции окислительной сшивки при нагревании на воздухе за счет реакционноспособных двойных связей в структуре полимерной цепи. В результате термоокислительной сшивки увеличиваются и полярная, и дисперсионная составляющие удельной свободной поверхностной энергии МПНБ. Показано, что введение SiMe<sub>3</sub>-групп повышает устойчивость МПНБ к окислению. АПНБ с кислородом воздуха при нагревании не взаимодействуют.

Величины работы адгезии к модельным жидкостям закономерно изменяются в рядах исследованных полимеров. Так, максимальными значениями работы адгезии, как к полярной, так и к неполярной фазе, обладает н-МПНБ. Введение заместителей снижает  $W_{pp}$  и  $W_{dd}$ , но незначительно увеличивает  $W_{dp}$ . Для н-2,3-АПНБ работы адгезии ниже, чем для н-МПНБ, и закономерности их изменения при введении заместителей в мономерное звено те же; н-2,7-АПНБ обладает наименьшими значениями  $W_{dd}$  и  $W_{dp}$  среди незамещенных полинорборненов. Кроме того, установлено, что остаточные количества растворителя, обнаруженные в пленках АПНБ, ухудшают адгезионные свойства этих полимеров.

Таким образом, наличие двойных связей в макромолекулах полинорборненов и низкая жесткость полимерных цепей делают их хорошими адгезивами при совмещении двух полярных или двух неполярных фаз. Введение объемных заместителей уменьшает дисперсионную составляющую удельной свободной поверхностной энергии и уменьшает адгезию, причем в случае жесткоцепных полимеров это уменьшение более ярко выражено. Окислительная сшивка увеличивает адгезию МПНБ к различным фазам, а зависимость устойчивости к окислению от наличия заместителей открывает возможности для дальнейшего модифицирования МПНБ с целью получения полимеров с улучшенными адгезионными свойствами и создания композиционных материалов на их основе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-08-01303-а

Литература:

1. Ю. Г. Богданова, В. Д. Должикова, А. Г. Мажуга // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. №7. С. 2-7.
2. Карзов И.М., Алентьев А.Ю., Богданова Ю.Г., Костина Ю.В., Шапагин А.В. // Вестн. моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2010. Т.51. № 6. С.462-469.
3. D. H. Kaelble // J. Adhesion. 1970.V. 2. P. 66-81.
4. E. Ruckenstein, S. H. Lee // J. of Colloid and Int. Sci. 1987. V. 120. P. 153-161.

<sup>2</sup> Благодарим сотрудников лаборатории металлоорганического катализа ИНХС РАН д.х.н., проф. Г.Н.Бондаренко и к.х.н., с.н.с. Ю.В.Костину за помощь в проведении эксперимента

## **Регулирование устойчивости эмульсий, стабилизированных твердыми частицами.**

### **Rheological properties of emulsions stabilized by solid particles**

*М.П. Шабанов*

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

*Химический факультет, кафедра коллоидной химии*

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, образуются на различных технологических стадиях в пищевой промышленности, при изготовлении косметических средств, красок, при получении фармацевтических и сельскохозяйственных продуктов и в природе, например, в радиоактивных и сточных водах и особенно это характерно для нефтяной индустрии. Стабилизация эмульсий частицами имеет столетнюю историю (Пиккеринг, 1907 г.). Существует две научные проблемы: увеличение стабильности эмульсий, что требует подбора специфических частиц, в других случаях наоборот требуется дестабилизировать (разрушить) устойчивые эмульсии. Механизмы стабилизации интенсивно исследуются, но до конца неясны. В теоретических работах разрабатываются два подхода: энергия отрыва (закрепления) частицы на межфазной границе и капиллярное давление разрушения пленки, вызывающее коалесценцию капель в эмульсиях.

Целенаправленное использование твердых частиц или их смесей с ПАВ для стабилизации эмульсий началось в последние 20 лет.

Пути разрушения устойчивых эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, в настоящее время исследуются с использованием модельных систем.

Особую заботу вызывают нефтяные эмульсии. Сырая нефть и битуминозные пески представляют собой устойчивые в/м эмульсии. Такие эмульсии являются причиной технических трудностей в производстве нефти и должна быть разрушена для того, чтобы продукт соответствовал установленным требованиям качества. В процессе производства нефти развивается большая площадь межфазной границы, которая аккумулирует коллоидные неорганические ( $\text{SiO}_2$ , глины) и органические (воска) частицы и поверхностно-активные компоненты нефти (асфальтены, нафтеновые кислоты), что является причиной устойчивости нефтяных эмульсий. До сих пор нет надежного способа их разрушения. Показано, что стабилизирующая способность асфальтенов и их комплексов намного меньше, чем твердых частиц. Это позволило сформулировать на первом этапе задачу экспериментального исследования устойчивости модельных эмульсий, стабилизированных частицами, присутствующими в нефти ( $\text{SiO}_2$ , глины).

Считается, что в условиях сильной стабилизации эмульсий частицы, локализующиеся на межфазной границе, создают стерический барьер, природа которого может быть различной.

Полагая, что определяющую роль в стабилизации эмульсий играют реологические свойства межфазных слоев, цель работы сформулирована как: исследование реологические свойства устойчивых модельных эмульсий, стабилизированных твердыми частицами и реологических свойств межфазных слоев, отвечающих устойчивым эмульсиям. Кроме того, в целях управления устойчивостью эмульсий изучено влияние различных компонентов на реологические свойства межфазных слоев. В качестве неполярной фазы использовали тетрадекан, водные фазы представляли собой дисперсии частиц, выполняющих роль стабилизатора. Соотношение жидких фаз 1:1. В качестве стабилизаторов использовали два образца гидрофильного Аэросила (плавленый  $\text{SiO}_2$ ), различающиеся размером частиц и три образца глин: гидрофильной ( $\text{Na}^+\text{Cloisite}$ , размер частиц 2-13 мкм) и двух гидрофобизованных алкиламмоний хлоридом: - Cloisite 15A (размер частиц 2-13 мкм, содержание гидрофобизатора 125 миллимоль/100г глины) и Cloisite 20A (содержание гидрофобизатора 95 миллимоль/100г глины, содержание органики 26-29%).

Для всех стабилизаторов определены наименьшие концентрации частиц, при которых эмульсии становятся устойчивыми. Показано, что гидрофильные стабилизаторы стабилизируют прямые эмульсии, а гидрофобные – обратные (в/м). Визуально системы теряли текучесть. Реологические измерения в условиях стационарного сдвигового напряжения и в динамическом режиме позволяют отнести исследованные системы к гель-эмульсиям.

Реологические свойства межфазных слоев также указывают на их структурированность, которая и ответственна за высокую устойчивость эмульсий.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И СЛОЙСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТА

### ELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLYANILINE AND NA-MONTMORILLONITE

А.А. Шабeko, А.В. Семаков

*ИНХС им. Топчиева РАН, г. Москва, Ленинский пр., 29*  
[magst@mail.ru](mailto:magst@mail.ru)

На основе полианилина (ПАНИ) и Na-монтмориллонита (ММТ) разработаны способы создания анизотропных электропроводящих композиционных материалов. Композиты получены методами пограничной и интеркаляционной полимеризации анилина, а также механическим смешением. Образцы композитов ПАНИ-ММТ формовали путем прессования мелкодисперсных порошков в виде тонких дисков диаметром 20 мм и толщиной – до 1 мм. При плоскопараллельном сжатию твердых и пластифицированных дисперсий достигается преимущественно планарная упорядоченность анизометричных частиц глины с адсорбированным или интеркалированным полимером и формируются нанокомпозиты с анизотропной электропроводностью. Анизотропию электропроводности композитов оценивали, измеряя объемную электропроводность на постоянном и переменном токе вдоль и поперек образца. Интеркаляционное наполнение и ориентацию частиц глины контролировали рентгенографическим методом. Все полученные нами композиты ПАНИ-ММТ с содержанием полимера до 20%, в том числе и механические смеси, обладали выраженной анизотропией электропроводности. Продольная составляющая проводимости образцов в 100 – 300 раз превышала поперечную составляющую и составляла  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  См/см. Композиты, полученные механическим смешением и полимеризационным наполнением, имели сопоставимые абсолютные значения проводимости и анизотропного отношения. В полимер - силикатных пленках толщиной 150 мкм показатель анизотропии электрической проводимости достигает  $6 \times 10^3$ . Для придания пластичности композициям ПАНИ – Na-ММТ с распределенным по поверхности частиц полимером были использованы некоторые органические растворители – пластификаторы. Наиболее подходящим пластификатором оказался 1-метил-2-пирролидон.

Показано, что анизотропия проводимости композитов ПАНИ-ММТ существенно зависит от давления формования и толщины образцов, в конечном итоге - от степени ориентации частиц глины.

Тонкие, толщиной несколько десятков микрометров полианилин – силикатные покрытия с анизотропной проводимостью могли бы выполнять функции электростатической защиты микросхем и устройств электромагнитного экранирования с большой площадью поверхности.

## Реологические свойства ферментативных белковых гидролизатов

Rheological properties of enzymic protein hydrolysates

*Широнина А.Ю., Кучина Ю.А.*

*Мурманский государственный технический университет*

*183010 г. Мурманск, ул. Спортивная, 13*

Рациональное использование морских биоресурсов – важное направление развития современных пищевых технологий. Одной из таких технологий является изготовление из отходов переработки рыбного сырья и малоценных видов рыбы белковых гидролизатов, которые могут применяться в качестве кормовой добавки в рационе сельскохозяйственных животных, основы для микробиологических диагностических сред, компонента питательных растворов для послеоперационных больных и т. д. При производстве таких гидролизатов, особенно важно учитывать их реологические свойства, от которых зависят технологические параметры дальнейшей обработки продукта. Целью работы являлось исследование реологического поведения белковых гидролизатов в процессе их получения.

Белковые гидролизаты получали методом ферментативного гидролиза в течение полутора часов при температуре  $49 \pm 1$  °С, рН = 7,8 – 8,0 и концентрации фермента – 6 г на 1 кг сырья. В качестве белоксодержащего сырья использовали отходы рыбоперерабатывающей промышленности и ферментные препараты – панкреатин (поджелудочная железа крупного рогатого скота) и гепатопанкреатин, выделенный из гепатопанкреаса камчатского краба. Изменение реологических свойств гидролизата в процессе ферментативного гидролиза оценивали по изменению кинематической вязкости продукта методами капиллярной и ротационной вискозиметрии. Концентрацию аминокислотного азота в белковом гидролизате определяли методом формольного титрования. На рисунке представлена зависимость изменения кинематической вязкости гидролизата и степени гидролиза от продолжительности процесса ферментативно:

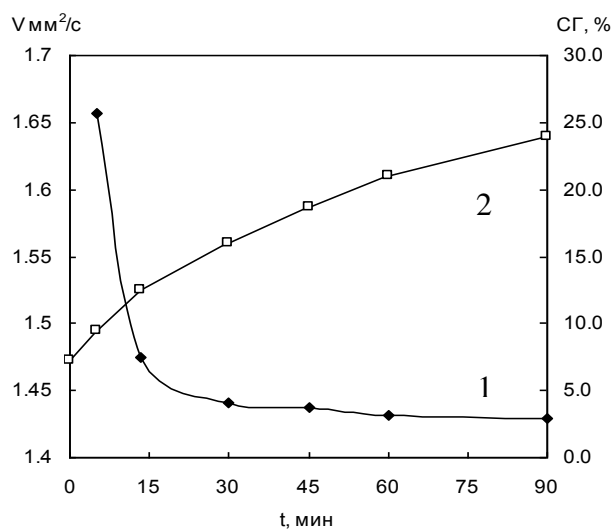




Рис. Изменение кинематической вязкости  $V$ , мм<sup>2</sup>/с (1) и степени гидролиза СГ, % (2) в процессе ферментативного гидролиза.  $T = 90$  мин,  $t = 49 \pm 1$  °С, рН = 7,8 – 8,0 и Сфп – 6 г/кг сырья

Из рисунка видно, что с увеличением продолжительности ферментативного гидролиза кинематическая вязкость гидролизата уменьшается, достигая практически постоянных значений через 60 минут. Степень гидролиза при этом увеличивается, кинетические характеристики процесса:  $V_{\max} = 2,6874 \times 10^{-4}$  г/(л с),  $k = 9,0408 \times 10^{-4}$  (1/с)

Проведенное исследование показало, что при расщеплении пептидных связей наблюдается значительное уменьшение вязкости белкового гидролизата. Подобное уменьшение существенно облегчает дальнейшую технологическую обработку, например транспорт продукта через трубопроводы, процесс высушивания в распылительной сушилке и др.

#### Литература

1. Широнина А.Ю. Состав гидролизата, полученного из отходов переработки трески // Научно-практические проблемы химической технологии сырья гидробионтов Кольского региона: Материалы Школы молодых ученых. – Мурманск, 2009. – С. 59-63
2. Кучина, Ю.А. Ферментативный белковый гидролизат из путассу, полученный электрохимическим методом / Ю.А. Кучина, С.Ю. Дубровин, И.Н. Коновалова // Рыб.хоз-во. – 2009. - №4. – С. 115-116
3. Широнина А.Ю., Деркач С.Р., Новиков В.Ю. Получение и описание состава гидролизата, полученного из отходов рыбоперерабатывающей промышленности // Рыбн. хоз-во. 2009. № 6. С. 38-4
4. Широнина А.Ю., Деркач С.Р., Новиков В.Ю. Кинетика ферментативного гидролиза белоксодержащего рыбного сырья // Материалы межд. науч.-техн. конф. «Наука и образование – 2010», Мурманск 1-9 апреля 2009. – С. 325-327

## ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ВИСКОЗИМЕТРИЮ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ.

Шумилов Ф.А., Возняковский А.П.

ФГУП НИИСК им. С.В.Лебедева, 198035. Гапсальская ул., д.1, Санкт-Петербург, Россия

Пленкообразующие полиблочные полисилоксановые сополимеры, макромолекулы которых образуют жесткие с высокой температурой стеклования и гибкие полиоргансилоксановые блоки, в настоящее время все шире используются при решении практических задач. Так в зависимости от конкретной задачи они могут быть использованы, как матрица для создания протекторных покрытий, так и формирования селективных слоев газоразделительных мембран. В настоящее время наиболее широко используется синтез при согидролизе фенилтрихлорсилана и  $(\alpha, \omega)$ -бис-хлорсилилолигодиметилсилоксанов с последующей конденсацией нейтрального гидролизата “неуравновешивающим” катализатором. Недостатками данного синтеза является невозможность обеспечить композиционную однородность сополимера, что, естественно, отражается на свойствах материала. Дополнительную неопределенность в свойства конечных пленок вносит также зависимость их супрамолекулярной организации (а, соответственно, и эксплуатационных параметров) от природы используемого растворителя.

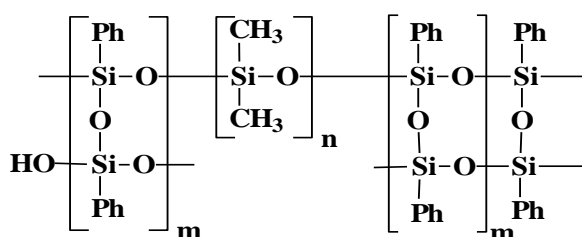


Рисунок 1. Структурная формула исследованного блок-сополимера

В данной работе в качестве метода определения однородности композиционного состава использовали фракционирование, основанное на склонности макроцепей сополимеров к специфической сольватации. Выбор метода обусловлен тем, что, специфическая сольватация, в отличие от обычно используемого дробного осаждения фракций нерастворителем по отношению ко всем сомономерам, обуславливает фракционирование не по молекулярным массам сополимера, а именно по композиционной однородности макроцепей. В связи с растворимостью ПДМС (модель гибкого блока) в очень широком спектре низкомолекулярных жидкостей выбор селективного растворителя для жесткого блока был затруднен. По результатам исследования селективным растворителем для гибкого блока нами выбран н-гептан.

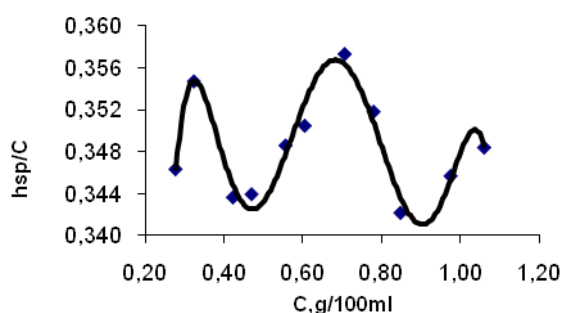
Экстракция н-гептаном, приводит к разделению образца на две фракции. Условно мы рассматривали их как «золь» и «гель» фракции. Чтобы проследить эти различия этих фракций на количественном уровне, были проведены измерения вязкости как исходного полимера, так полученных фракций (таблица 1). Как демонстрируют данные таблицы, уравнение Хаггинса достаточно точно описывает концентрационные удельной вязкости для всех растворителей, как для исходного полимера, так и его фракций (коэффициенты корреляции  $R^2 = 0.9$  и выше). Исключение составляет лишь этилацетат ( $R^2 < 0.8$ ). Последнее обстоятельство свидетельствует, что структура раствора блок-сополимера в этилацетате значительно отличается от модели, заложенной в модели, отвечающей уравнению Хаггинса.

Наши эксперименты показали, что растворы фракций блок-сополимера, выделенных из этилацетата, также не соответствует общепринятой модели

**Таблица 1** Данные по вискозиметрии исходного полимера и его фракций после фракционирования н-гептане

Растворитель	Параметры		
	[ $\eta$ ] дл/г	Константа Хаггинса	R <sup>2</sup>
	Исходный полимер		
Этилацетат	0,28	0,26	0,7900
Толуол	0,34	0,41	0,9964
CHCl <sub>3</sub>	0,40	0,33	0,9900
CCl <sub>4</sub>	0,42	0,37	0,9934
TGF	0,45	0,31	0,9461
Фракции полимера (осадитель н-гепсан)			
Толуол (Золь)	0,30	0,21	0,9908
Толуол (Гель)	0,42	0,18	0,9585
CCl <sub>4</sub> (Золь)	0,28	0,29	0,9938
CCl <sub>4</sub> (Гель)	0,54	0,21	0,9250
TGF(Золь)	0,29	0,14	0,9981
TGF(Гель)	0,53	0,04	0,9655

селективным растворителем для жесткого блока. В этом случае уменьшение концентрации ведет к распаду надмолекулярных структур, сформированных ассоциатами жестких блоков.



**Рисунок 2.** Концентрационная зависимость удельной вязкости раствора гель-фракции блок-сополимера в этилацетате

Возвращаясь к данным таблицы 1 можно заключить, что прием селективного фракционирования позволяет выделить низкомолекулярную фракцию неопределенного состава. Характеристические вязкости растворов «гель» фракции превышает соответствующие значения для исходных полимеров, а корреляция их значений с термодинамическим качеством растворителя более тесно соответствует корреляции найденной из независимых методов исследования.

. Для исключения систематической ошибки в определении концентрации, мы приготовили независимо несколько растворов блок-сополимер в этилацетате с различными концентрациями. Растворы были выдержаны в течении суток, после чего для каждого в отдельности была определена удельная вязкость. Полученные данные были сведены в единый график. В качестве примера на рисунке 2 приведен график раствора «золь»-фракции. Рисунок демонстрирует наличие периодической зависимости концентрационной зависимости удельной вязкости. Полученную зависимость можно связать с тем, что этилацетат в наших условиях является

Но диссоциация агрегатов сопровождается выходом из объема агрегатов ранее стерически недоступных для растворителя жестких блоков. Последнее обстоятельство приводит к формированию вторичных агрегатов. Как результат концентрационная зависимость удельной вязкости (отражающая структуру раствора) имеет периодическую зависимость.

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В  
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ В УСЛОВИЯХ НАЛОЖЕНИЯ  
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ**

The sol-gel synthesis and physicochemical properties of nanodimensional silicon dioxide in polydimethylsiloxane under the imposition of electric fields

*Шиханова И.В., Краев А.С., Агафонов А.В.*

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН*

*г. Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: [ivr@isc-ras.ru](mailto:ivr@isc-ras.ru)*

В последнее время наблюдается повышенный интерес исследователей к разработке «интеллектуальных» материалов, свойствами которых можно управлять посредством воздействия электрических или магнитных полей. Перспективными материалами, изменяющими физико-механические характеристики являются электрореологические жидкости – суспензии поляризуемых наночастиц в диэлектрических жидкостях, изменяющие свойство текучести вплоть до полного затвердевания под воздействием электрических полей. Поиск новых высокоэффективных материалов - наполнителей электрореологической жидкости и выявление закономерностей влияния структуры наночастиц на величину электрореологического эффекта является актуальной задачей.

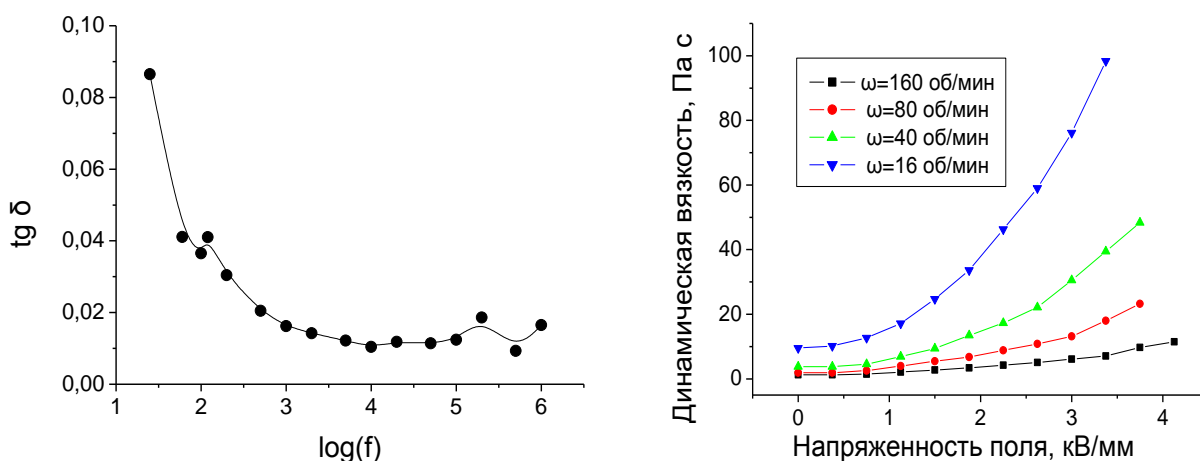
Целью данной работы являлось выявление закономерностей влияния наноразмерных частиц диоксида кремния в качестве наполнителей электрореологической жидкости на релаксационно-диэлектрические характеристики и величину электрореологического эффекта.

Одним из способов получения наноразмерных частиц оксидов металлов является золь-гель метод, основанный на фундаментальных закономерностях формирования коллоидных систем. Указанный синтез позволяет получать полидисперсные порошки диоксида кремния с размером частиц в интервале 20 - 150 нм. За основу метода синтеза наноразмерного порошка диоксида кремния был выбран метод получения монодисперсных порошков оксидов металлов путем гидролиза соответствующих алкоксидов общей формулы  $M(OR)_n$ , где R - алкоксидный радикал из спиртового раствора [1 - 4]. Золь-гель технология основана на превращениях, происходящих в последовательности гидролиз → полимеризация → нуклеация → рост частиц → формирование золя → гель.

В качестве исходного реагента для проведения золь-гель синтеза диоксида кремния использовался тетраэтоксисилан. Полученные наночастицы охарактеризованы методами ИК спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, электронной микроскопии и термического анализа. В качестве диэлектрической жидкости для приготовления электрореологических суспензий выбран полидиметилсилоксан (ПМС-20). Суспензии готовили гравиметрическим

методом. Диэлектрические спектры полимеров и суспензий измеряли с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в диапазоне частот 25 - 10<sup>6</sup> Гц. Электрореологические характеристики суспензий полученных нанопорошков были получены на модифицированном вискозиметре РН-1 при различных скоростях сдвига и напряженностях постоянного электрического поля.

Приведена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь 30 % суспензии диоксида кремния в силиконовом масле ПМС-20 от напряженности приложенного электрического поля. С увеличением частоты тангенс угла диэлектрических потерь суспензии на основе диоксида кремния уменьшается. Возможно, данный эффект связан со степенью аморфности структуры материала и наличием некомпенсированных зарядов на его поверхности. Как следует из рисунка динамической вязкости 30 % суспензии диоксида кремния в силиконовом масле ПМС-20 от напряженности приложенного электрического поля, в системе наблюдается электрореологический эффект, который увеличивается с ростом напряженности поля. На основе электрореологических исследований были рассчитаны «бингамовские» характеристики 30 % электрореологической жидкости на основе диоксида кремния.



Таким образом, можно сделать вывод, что наноразмерный диоксид кремния может использоваться в качестве наполнителя электрореологической жидкости.

### Список литературы

1. Terabe K., Kato K., Miyaraki H. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. № 6. P. 1647 - 1622.
2. Youji Li, Mingyuan Ma, Xiaohua Wanga et al. // Surface and Coatings Technology. 2010 V. 204. № 9-10, 25. P. 1353-1358.
3. L. Malfatti, M.G. Bellino, P. Innocenzi, G.J. A. A. // Chem. Mater. 2009. V. 13. P. 2763–2769.
4. Ru Yang, Hongyan Yu and Min Li // Journal of Materials Science Letters. 2003. V. 22. № 16. P. 1131-1135.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00639-а и программы Президиума РАН №21.*

## СПИСОК АВТОРОВ

А		Г	
Алтухов Ю.А.	23, 34, 93	Газизуллин И.Ф.	52
Аршакян Г.	36	Гончар А.Н.	54
Агафонов А.В.	70, 124	Гриншпан Д.Д.	54
Ахмерова Л.З.	89	Грицкова И.А.	56
Афонин Г.Л.	93	Герасин В.А.	24
Андреев В.Н.	41	Гусев С.	57
		Горшкова Н.В.	61
		Горностаева Г.В.	74, 76
		Гуревич Б.И.	101
		Гетманчук И.П.	37
Б		Д	
Бабич О.В.	37	Duskova-Smrckova M.	78
Бусько Н.А.	37	Dusek K.	78
Баранов В.В.	39	Деркач С.Р.	101
Баранов В.В.	39	Джин Д.	111
Болтенко Ю.А.	45		
Быкова Н.Ю.	47		
Белоусов С.И.	83		
Баронин Г.С.	95		
Бажин П.М.	105		
Боченков В.	106		
Бермешева Е.В.	111		
Березовский Ю.М.	41		
Булкина А.К.	96		
Баранец И.В.	96		
		Е, Ж, З	
		Емельянов Д.Н.	59, 61, 91
		Жгун П.А.	63, 64
		Зубов Д.Н.	64
		Замяткина Е.В.	105
В		И	
Волкова Н.В.	59, 91	Ибрагимов Т.Р.	66
Викторова Е.Н.	66	Иванов Р.А.	68
Варакин Ю.А.	74, 76	Иванов К.В.	70
Вольфсон С.И.	89	Ильин С.О.	72, 103
Возняковский А.П.	122	Ионова В.Г.	74, 76
Веденеева Ю.В.	50		
Васильев Г.Б.	108		
		К	
		Каракулова И.В.	23
		Косянчук Л.Ф.	37

Калашникова И.С.	39	Нурылева Г.Д.	89
Каданцева А.И.	56	Надом Х.	93
Королев А.А.	66	Охотина М.А.	89
Курганов А.А.	66		
Кунцевич Г.И.	74	П	
Карпушкин Е.	78	Петрова Г.П.	96
Козырева Е.В.	79	Поломских В.С.	97
Кравченко И.В.	80	Пышнограй И.Г.	93
Кузьмин Н.И.	81	Пышнограй Г.В.	34, 93
Кузнецова О.А.	89	Патлажан С.А.	80
Кулезнев В.Н.	102	Пахомов П.М.	103
Кучина Ю.А.	120	Пересторонина З.А.	96
Колобаева М.М.	96	Проценко П.В.	28, 36, 57,
Курлянд С.К.	96	97,106	
Костырева М.В.	74	Попова Н.В.	47, 99
Краев А.С.	124	Прищепа О.А.	47
		Породенко Е.В.	64
Л, М		Попова Т.П.	66
Лазарева Е.В.	109	Подольская Т.И.	81
Мизонин М.	97	Праздничный А.М.	83
Михайлова Д.А.	89	Паршин Д.А.	95
Муралев А.Е.	52		
Макаревич С.Е.	54	Р	
Макаров А.В.	81	Рукавишникова В.Н.	59
Малахов С.Н.	83	Рогова Е.А.	81
Мизова И.Х.	84	Руденко И.С.	99
Молодова А.А.	91	Руденко А.Е.	101
Маклакова А.А.	50		
Макарова В.В.	108	С	
Миронова М.В.	88	Сигл Р.	111
Michalek J.	78	Самсонова Н.Н.	39
Минтюх П.Н.	113	Скворцова З.Н.	31
		Савицкая Т.А.	54
Н, О		Соболева О.А.	68
Никитина О.А.	23	Сазанова Е.А.	76

Сергеенко И.П.	76	Ц	
Стельмах Л.С.	32, 95, 105	Цветкова Д.С.	115
Столин А.М.	95, 105	Цыганкова Н.Г.	54
Семаков А.В.	30, 117		
Синева Г.А.	102	Ч	
Севрук В.Д.	102	Чвалун С.Н.	83
Спиридонова В.М.	103	Черных В.Я.	84, 99
Г		Ш, Щ	
Трегубова Ю.Б.	34	Шумский В.Ф.	37
Тверитин А.А.	39	Шеймо Е.В.	54
Томилина А.В.	61	Шестаков А.М.	56
Третьяков И.В.	93	Шехирев М.	57
Тимошенко В.	106	Ширяева В.Е.	66
Траскин В.Ю.	33	Шиповская А.Б.	79
Тряпичникова А.А.	109	Шабeko А.А.	119
Толстых М.Ю.	108	Широнина А.Ю.	120
		Шумилов Ф.А.	122
У, Ф		Шпаков И.Ю.	41
Фельдштейн М.М.	111	Шабалина А.А.	74
		Шабанов М.П.	117
Х		Шиханова И.В.	124
Хвостик Г.М.	96		
Харичков А.А.	47	Э, Ю, Я	
Ханчич О.А.	113	Юкина О.В.	79