

Реологическое общество им. Г.В. Виноградова

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

30 СИМПОЗИУМ ПО РЕОЛОГИИ

МАТЕРИАЛЫ



26 сентября – 02 октября 2021 г.

г. Тверь

УДК 547:541.18: 542.07

В сборник помещены Программа и Тезисы докладов 30 Симпозиума по реологии, организованного Институтом нефтехимического синтеза РАН и Реологическим обществом им. Г.В.Виноградова. Тематика Симпозиума охватывает широкий круг актуальных проблем фундаментальной и прикладной реологии:

- *теоретическая реология*
- *реология полимеров*
- *реология в процессах переработки*
- *реология нефти и нефтепродуктов*
- *реология композитов и нанокompозитов*
- *реология биомедицинских систем*
- *реология пищевых сред*
- *новая реологическая техника*

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

*Ответственный редактор
член-корреспондент РАН, профессор*

В.Г. Куличихин

*Редакторы-составители:
кандидат технических наук*

*Л.И. Иванова
А.А. Шабeko*

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

ISBN 978-5-9903891-4-4



9 785990 389144

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Председатель

Куличихин В.Г.

ИНХС РАН

Макаров И.С.

ИНХС РАН

Мирошников Ю.П.

РТУ МИРЭА

Патлажан С.А.

ФИЦ ХФ РАН

Рожков А.Н.

ИПМех РАН

Скворцов И.Ю.

ИНХС РАН

Скворцова З.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Столин А.М.

ИСМАН

Траскин В.Ю.

МГУ им. М.В. Ломоносова

Черных В.Я.

ФГАНУ НИИХП

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ:

Председатель

Малкин А.Я.

ИНХС РАН

Иванова Л.И.

ИНХС РАН

Шабеко А.А.

ИНХС РАН

Френкин Э.И.

ИНХС РАН

Проведение 30 Симпозиума по реологии поддержано:**АО «АВРОРА»****АО «НПО Биотехкомпозит»****ООО «ЛенОм»****ООО «НПК Научприбор»****ООО «Фильтеры - точное машиностроение»****NETZSCH Gerätebau GmbH**

ПРОГРАММА

Утреннее заседание

Понедельник, 27 сентября 2021 г9³⁰-13⁰⁰

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

9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Куличихин В.Г. История симпозиумов реологического общества им. Г.В. Виноградова
10 ⁰⁰ -10 ³⁰	Разина Т.Ф. Роль Д.И. Менделеева в развитии нефтяной промышленности России
10 ³⁰ -11 ⁰⁰	Малкин А.Я. Роль реологии полимеров в нефтяной промышленности
11 ⁰⁰ -11 ¹⁵	Гамлицкий Ю.А., Кочерга А.Б., Веселов И.В. Новые возможности метода усталостных испытаний резин в условиях знакопеременного изгиба с вращением
11 ¹⁵ -11 ³⁰	Кузьмина С.Н., Анисимова С.В. Особенности использования дисперсий высококарбоксилированных акриловых полимеров в полиграфических материалах
11 ³⁰ -11 ⁴⁵	Перерыв
11 ⁴⁵ -12 ⁰⁰	Аверичев О.А., Столин А.М., Бажин П.М. Неустойчивость реологического поведения тугоплавких материалов при СВС-экструзии длинномерных изделий
12 ⁰⁰ -12 ¹⁵	Петрова Т.В., Полежаев А.В., Солодилов В.И. Низковязкие эпоксиполисульфоновые связующие для изготовления армированных пластиков методом намотки
12 ¹⁵ -12 ³⁰	Бабичева Т.С., Курочкина В.С., Шиповская А.Б. Реологические свойства растворов хитозана в гликолевой и молочной кислоте
12 ³⁰ -12 ⁴⁵	Быкова Н.Ю., Черных В.Я. Реологические аспекты технологии производства ржаного хлеба
12 ⁴⁵ -13 ⁰⁰	Воронько Н.Г., Колотова Д.С., Кучина Ю.А., Деркач С.Р. Реология пищевых гидрогелей на основе рыбной желатины, модифицированной полисахаридами из гидробионтов
13 ⁰⁰ -14 ³⁰	Обед

Председатели: Скворцов И.Ю.
Горбунова И.Ю.

$14^{30}-15^{00}$	Елюхина И.В., Виханский А. Метод осциллирующей капли для высокоамплитудных режимов
$15^{00}-15^{30}$	Ильин С.О. Особенности реологии полимерных нанодисперсных материалов
$15^{30}-15^{45}$	Бажин П.М., Столин А.М., Столин П.А. Реосинтез изделий и СВС-штамповка
$15^{45}-16^{00}$	Гостев А.И., Карабанов И.С., Сивцов Е.В. Реология высококонцентрированных обратных эмульсий, содержащих в качестве дисперсной фазы пересыщенный раствор нитрата аммония
$16^{00}-16^{15}$	Колотова Д.С., Simon S., Деркач С.Р. Влияние парафинов на реологические свойства обратных водонефтяных эмульсий
$16^{15}-16^{30}$	Перерыв
$16^{30}-16^{45}$	Гуменный И.В. Особенности течения вязкоупругих жидкостей в длинных и коротких капиллярах
$16^{45}-17^{00}$	Рощин Д.Е., Патлажан С.А. Течение псевдопластичной жидкости в канале с сужением и расширением
$17^{00}-17^{15}$	Сивцов Е.В., Шумилов Ф.А., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Отвалко Ж.А., Калинин А.В. Влияние графеноподобных структур наноуглерода на реологию эпоксидного олигомера ЭД-20
$17^{15}-17^{30}$	Евтушенко А.М., Крашенинникова И.Г. Реологические свойства водных растворов полиакриловой кислоты и поливинилового спирта и их смеси

Утреннее заседание

Вторник, 28 сентября 2021 г**9³⁰-13⁰⁰**

Председатели: Столин А.М.
Макаров И.С.

9³⁰-10⁰⁰	Рожков А.Н. Реология в воздушно-капельной передаче инфекций
10⁰⁰-10³⁰	Патлажан С.А., Вагнер С.А., Рощин Д.Е. Режимы и картины течения двухфазных неньютоновских жидкостей в микроканалах. Эксперимент и моделирование
10³⁰-10⁴⁵	Тарасов А.Е., Романова Л.Б., Перепелицина Е.О., Бадамшина Э.Р. Свойства звездообразных полимеров на основе неполных нитратов циклодекстрина
10⁴⁵-11⁰⁰	Миронова М.В., Тарасов А.Е., Кузин М.С., Скворцов И.Ю. Особенности реологического поведения растворов смесей линейного и сверхразветвлённого полиакрилонитрилов
11⁰⁰-11¹⁵	Перерыв
11¹⁵-11³⁰	Подвальная Ю.В., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р. Исследование свойств сополимеров полиакрилонитрила с этилакрилатом, полученные под действием иницирующей системы анионного типа
11³⁰-11⁴⁵	Томс Р.В., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В. Контролируемый синтез нового сополимера акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата
11⁴⁵-12⁰⁰	Осипова Н.И., Томс Р.В., Плуталова А.В., Черникова Е.В. Сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола для получения расплавного ПАН: синтез и термическое поведение
12⁰⁰-12¹⁵	Анисимова С.В., Левицкая А.В., Спиридонова Е.В. Оценка действия ассоциативных загустителей в отношении стирол-акриловых дисперсий
12¹⁵-12³⁰	Панаева М.А., Миляева О.Ю., Исаков Н.А., Михайлов А.В., Быков А.Г. Динамические поверхностные свойства липидных монослоев на поверхности растворов полиэлектролитов
12³⁰-12⁴⁵	Рогожин А.Е., Павликова С.М., Анисимова С.В. Управление свойствами липких слоев при изменении вязкости полимерных дисперсий
12⁴⁵-13⁰⁰	Запорников В.А., Арина М.П., Макаров И.С., Виноградов М.И. Определение напряжений, вызывающих срыв потока кабельных компаундов различного состава
13⁰⁰-14³⁰	Обед

*Вечернее заседание**Вторник, 28 сентября 2021 г***14³⁰ – 17⁴⁵**

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

14 ³⁰ -15 ⁰⁰	Миронова М.В., Шабeko А.А., Френкин Э.И., Мешков И.Б. Влияние кремнийорганических наполнителей на термические и механические свойства высоконаполненного полиизопрена
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	Носков Б.А., Чирков Н.С., Михайлов А.В., Власов П.С. Дилатационные реологические свойства адсорбционных слоев комплексов ДНК и амфифильных веществ
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	Миляева О.Ю., Рафикова А.Р., Носков Б.А. Динамические поверхностные свойства полимерных пленок на границе жидкость-газ.
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	Чирков Н.С., Михайлов А.В., Власов П.С., Носков Б.А. Проникновение ДНК в монослой гидрофобизированного полиэлектролита по данным поверхностной реологии
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	Тимошен К.А., Носков Б.А., Быков А.Г. Ленгмюровские пленки фуллерена C60 и его смесей с амфифильными полимерами
16 ¹⁵ -16 ³⁰	Перерыв
16 ³⁰ -16 ⁴⁵	Михайлов П.А., Калита А.Г. Синтез новых термотропных полностью ароматических сополиэфиров на основе 4-гидроксibenзойной и 4'-гидроксидифенил-4-карбоновой кислот
16 ⁴⁵ -17 ⁰⁰	Зуев К.В., Михайлов П.А. Реологические и морфологические характеристики новых жидкокристаллических сополиэфиров на основе ПЭТФ
17 ⁰⁰ -17 ¹⁵	Макаров И.С., Голова Л.К., Виноградов М.И. Лен, как альтернативный источник целлюлозы для получения гидратцеллюлозных волокон
17 ¹⁵ -17 ³⁰	Скворцов И.Ю., Варфоломеева Л.А., Кузин М.С., Зуев К.В., Пономарев И.И. Реологический подход в разработке нового способа получения высококачественных негорючих ПНБИ волокон
17 ³⁰ -17 ⁴⁵	Карабельская О.А., Аверкиев С.В., Левин Д.М. Возможности новых реометров серии MCR. Модульная реометрическая система. Анализ твердых материалов и порошков
17 ⁴⁵	Демонстрация прибора

Утреннее заседание

Среда, 29 сентября 2021 г**9³⁰-13⁰⁰**

**Председатели: Черных В.Я.
Рожков А.Н.**

9³⁰-10⁰⁰	Столин А.М., Бажин П.М. Реология в процессах СВС
10⁰⁰-10³⁰	Субботин А.В. Динамика капиллярного распада струй полимерных растворов
10³⁰-10⁴⁵	Виноградов М.И., Макаров И.С., Голова Л.К. Смесевые растворы целлюлозы с сополимерами ПАН в N-метилморфолин-N-оксиде.
10⁴⁵-11⁰⁰	Пальчикова Е.Э., Макаров И.С., Виноградов М.И., Голова Л.К., Шамбилова Г.К. Диаграмма состояния системы полиакрилонитрил – N-метилморфолин-N-оксид – вода
11⁰⁰-11¹⁵	Котомин С.В., Митюков А.В. Деформационно-сдвиговое поведение высоконаполненных металлополимерных композиций
11¹⁵-11⁴⁵	Перерыв
11⁴⁵-12⁰⁰	Варфоломеева Л.А., Скворцов И.Ю., Кузин М.С., Маклакова А.А., Пономарев И.И. Новый способ получения термостойких волокон из растворов АВ-полибензимидазола в смесевом органическом растворителе
12⁰⁰-12¹⁵	Герасименко П.С., Кузин М.С., Скворцов И.Ю. Влияние растворителя на стабильность струи полимерного раствора при истечении
12¹⁵-12³⁰	Кузин М.С., Герасименко П.С., Скворцов И.Ю., Субботин А.В., Малкин А.Я. Параметры, определяющие утонение полимерной струи
12³⁰-12⁴⁵	Митюков А.В. Высококонцентрированные суспензии в порошковом литье под давлением
12⁴⁵-13⁰⁰	Ахметов А.Т., Фахреева А.В., Ленченкова Л.Е., Телин А.Г. Особенности реологии водоизоляционных реагентов на основе полимердисперсных органоминеральных материалов
13⁰⁰-14³⁰	Обед

*Вечернее заседание**Среда, 29 сентября 2021 г***14³⁰ – 17⁴⁵**

**Председатели: Ильин С.О.
Васильев Г.Б.**

14³⁰-15⁰⁰	Горбунова И.Ю., Полунин С.В., Крючков И.А., Онучин Д.В., Кербер М.Л. Влияние полиариленаэфиркетона на процесс отверждения эпоксиаминной композиции
15⁰⁰-15³⁰	Новосадов В.С. Физико-химические основы адгезии и ее роль в реологии
15³⁰-15⁴⁵	Крамарев Д.В. Материалы для 3D-печати на основе полиарамидных волокон и термопластичного полиимида
15⁴⁵-16⁰⁰	Никифоров А.А., Вольфсон С.И., Р. Ринберг Влияние галогенидов металлов на реологические свойства композиций на основе биобазированного полиамида 1010
16⁰⁰-16³⁰	Перерыв
16³⁰-16⁴⁵	Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М. Особенности структуро- и фазообразования материалов на основе боридов титана в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования
16⁴⁵-17⁰⁰	Маковецкий А.А., Замятин А.А., Ряховский Д.В. Влияние режимов нанесения светоотражающей оболочки из расплава фторполимера на ее структуру и рассеивающие свойства формируемого кварц-полимерного оптического волокна
17⁰⁰-17¹⁵	Безруков Н.П., Антонов С.В., Костюк А.В., Смирнова Н.М. Реологические свойства неотвержденных эпоксидных систем, модифицированных монтмориллонитом и поливинилбутиралем
17¹⁵-17³⁰	Некрасова Н.В., Хлебникова О.А. Бартенева А.Г. Влияние УФ-облучения на структурообразование водных растворов поливинилового спирта
17³⁰-17⁴⁵	Обидин И.М. Котомин С.В. Реологические свойства алюмонаполненного полиэтилентерефталат-гликоля

Четверг, 30 сентября 2021 г*Утреннее заседание***9³⁰ – 13⁰⁰**

Председатели: **Суриков П.В.**
 Бажин П.М.

9³⁰-10⁰⁰	Волков А.В., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Василевский В.В. Новые экспресс-методы исследования для подбора условий формования плоских и половолоконных мембран
10⁰⁰-10³⁰	Черных В.Я. Использование разных видов деформации при оценке свойств мякиша хлебобулочных изделий
10³⁰-10⁴⁵	Максимов А.С. Связь реологических и технологических параметров хлебного мякиша
10⁴⁵-11⁰⁰	Чижигов А.П., Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М. Получение керамических полых стержней методом СВС-экструзии за счет использования вязкоупругих свойств продуктов синтеза
11⁰⁰-11¹⁵	Перерыв
11¹⁵-11³⁰	Гегель Н.О., Харламов В.Н., Шиповская А.Б. Реологические свойства смеси хитозана и Pluronic F-127 в процессе фазового перехода жидкость – гидрогель
11³⁰-11⁴⁵	Третьяков И.В., Вяткина М.А., Солодилов В.И. Определение технологических параметров намотки армированных пластиков на основе эпоксиполиэфирсульфоновых смесей с помощью реологических и реокинетических исследований
11⁴⁵-12⁰⁰	Фам К.З., Суриков П.В. Реологические свойства расплавов дисперсно-наполненных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики
12⁰⁰-12¹⁵	Хао У., Молчанов В.С., Филиппова О.Е. Реологические свойства растворов смешанных мицелл цвиттерионного ПАВ и со-ПАВ с регулируемым зарядом
12¹⁵-12³⁰	Шишханова К.Б., Молчанов В.С., Филиппова О.Е. Нанотрубки галлуазита как сшивки в мицеллярной сетке
12³⁰-12⁴⁵	Хрусталева А.Н., Соколова Л.В. К вопросу о механизме вязкого течения полимеров
12⁴⁵-13⁰⁰	Пронин Д.С., Соколова Л.В. Вязкость и структура nanoорганизации фторсодержащих сополимеров
13⁰⁰-14³⁰	Обед

*Вечернее заседание**Четверг, 30 сентября 2021 г***14³⁰ – 18⁰⁰**

Председатели: **Чвалун С.Н.**
Хижняк С.Д.

14³⁰-15⁰⁰	Кузнецов Н.М., Белоусов С.И., Чвалун С.Н. Особенности измерения реологического поведения дисперсных систем под действием электрического поля
15⁰⁰-15³⁰	Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Адамян А.Н., Аверкин Д.В. Реология гелеобразующих полимерных и супрамолекулярных систем
15³⁰-15⁴⁵	Говоров В.А. Митюков А.В. Локонов А.Н. Технологии производства керамических материалов и изделий сложной формы
15⁴⁵-16¹⁵	Шумский В.Ф., Гетманчук И.П., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д. Реокинетические и морфологические особенности реакционного формирования ПКМ на основе ударопрочного сверхвысокомолекулярного ПММА. Модельные и прикладные аспекты
16¹⁵-16³⁰	Перерыв
16³⁰-16⁴⁵	Григорьев Б.С., Елисеев А.А. Расширенное уравнение Рейнольдса для неньютоновской смазки с верхней конвективной моделью Максвелла
16⁴⁵-17⁰⁰	Андреанова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Процессы самоорганизации супрамолекулярных цистеин-серебряных гидрогелей с солями одно-, двух- и трехзарядных металлов
17⁰⁰-17¹⁵	Майданова Н.В., Боброва Т.А., Романенко Ю.Н. Исследование возможности использования вторичного полиэтилена для модификации асфальтобетонных смесей
17¹⁵-17³⁰	Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А. Влияние добавки полианилина на реологические свойства эпоксидных композиций
17³⁰-17⁴⁵	Лобан О.И., Олихова Ю.В. Реологические и электрические свойства эпоксидных клеевых композиций, наполненных углеродными нанотрубками
17⁴⁵-18⁰⁰	Новосадов В.С. О вкладе инерционных и вертикальных сил в реологию растекания капли

Пятница 01 октября 2021 г

**ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«РЕОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ»**

9 ⁰⁰ -9 ³⁰	Куличихин В.Г. Создание новых многокомпонентных полимерных композиций и их переработка в материалы на основе структурно-реологического подхода
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Азанов М.В., Дьяченко Л.Р., Голова Л.К., Макаров И.С. Совместные разработки НПО «Биотехкомпозит» и ИНХС РАН в области получения растворимой целлюлозы и гидратцеллюлозных волокон на ее основе
10 ⁰⁰ -10 ³⁰	Смыслов А.Г. Вопросы получения целлюлозы из однолетних культур (льна и конопли): сырье, переработка, реализация продукции. Опыт российского производителя (Холдинговая компания "ЛенОм")
10 ³⁰ -11 ⁰⁰	Макаров И.С., Голова Л.К., Виноградов М.И. Альтернативные источники целлюлозы для получения гидратцеллюлозных волокон
11 ⁰⁰ -11 ³⁰	Перерыв
11 ³⁰ -12 ⁰⁰	Черникова Е.В., Томс Р.В., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Плуталова А.В. Контролируемый синтез сополимеров акрилонитрила для механотропного формования и формования из расплава
12 ⁰⁰ -12 ³⁰	Пономарев И.И. Получение лестничного огнестойкого волокна семейства «Лола» экологически чистым способом
12 ³⁰ -13 ⁰⁰	Скворцов И.Ю., Варфоломеева Л.А., Кузин М.С., Зуев К.В., Пономарев И.И. Разработка нового способа получения высококачественных негорючих волокон
13 ⁰⁰ -14 ³⁰	Обед
14 ³⁰ -15 ⁰⁰	Vasilyev G., Zussman E. Желирование органических фазовопеременных веществ как перспективный метод формирования теплоаккумулирующих материалов
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	Говоров В.А. Ротационная реометрия с использованием платформы Kinexus производства компании Netzsch Geratebau
15 ³⁰ -16 ⁰⁰	Гамлицкий Ю.А., Мудрук В.И. Некоторые необоснованные представления в науке об эластомерах
19 ⁰⁰	ЗАКРЫТИЕ СИМПОЗИУМА

Суббота 02 октября 2021 г**Культурная программа:**10⁰⁰ - 14⁰⁰ *Посещение итальянской сырной фермы семьи Мацца в с. Медное (с обедом)*15⁰⁰ *Отъезд в Москву*

**ТЕЗИСЫ
ДОКЛАДОВ
(по алфавиту)**

Имитационное моделирование сложных наносистем

Imitation Modeling of Complex Nano-Systems

Arinstein Arkadii

Department of Mechanical Engineering,

Technion – Israel Institute of Technology,

Haifa, 32000, Israel

mearin@technion.ac.il

The analysis of the polymer systems, especially, under extreme conditions is very hard problem. To understand and describe their properties, the simplifying models are utilized. Sometimes, the system can turn out so complicated that even simplest models are too hard for analysis. Now is wide accepted that in such a case, all difficulties can be eliminated by computer simulation. Nevertheless, such a way gives rise to another puzzles, and cannot be a universal one for all problem solving. On the other hand, often the analogy with a mechanical macroscopic system can help to understand main behavior regularities of a complicated system in question.

Combining all above manners of complex processes analysis, we propose a novel modelling method (we will call it imitation modelling) when the behavior of a real system is imitated by a macroscopic mechanical device allowing a simple mathematical description. It is clear that the behavior and properties of a macroscopic system cannot be ascribe directly to a thermodynamic or statistical one, the principle differences between the above systems should be accounted.

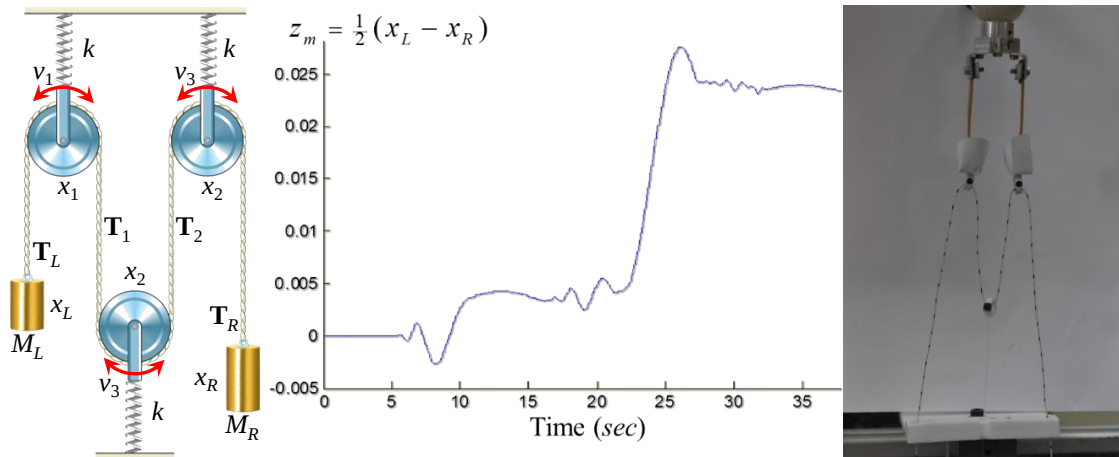


Fig. 1 A pulley-block system, imitated stretching and disentanglement of polymer matrix. The scheme with tension distribution (left); spontaneous symmetry breaking, demonstrated in the computer simulation (center); and the real experimental equipment (right).

As an example, we would like to consider the polymer topological network evolution in the electrospinning process when a polymer solution is exposed to the significant stretching (up to 100,000 times during only few tens milliseconds), so the above network undergoes noticeable reorganization.

To examine the network evolution in a semi-dilute entangled polymer solution under essential stretching, a pulley system consisting of three pulleys suspended on identical springs, and two masses connected by an inextensible rope, is proposed to be utilized. In contrast to mechanical systems, the stable state of which always corresponds to the minimum energy, the system in question can pass into a state having a higher energy due to local energy fluctuations related to temperature.

The different ways for the polymer network reorganization resulting in formation of a heterogeneous polymer matrix structure, were demonstrated (see Fig. 2).

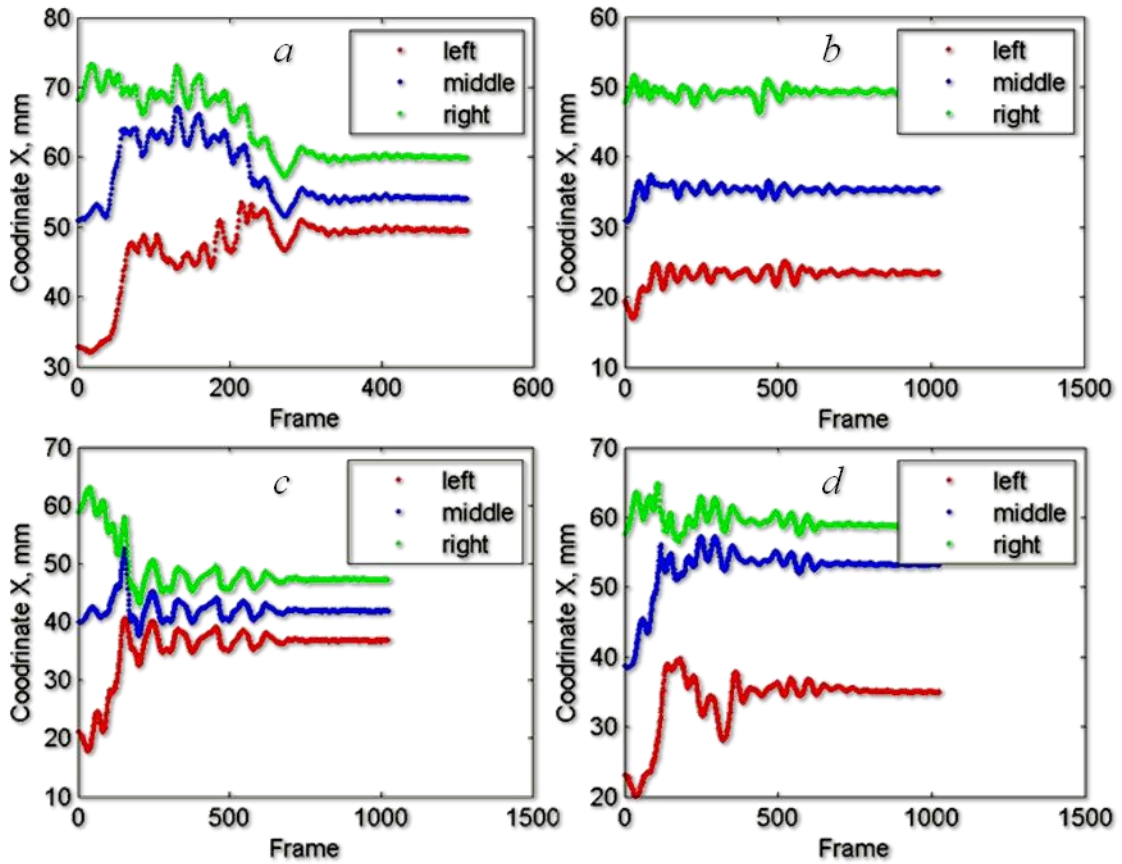


Fig. 2 Observed possible behavior of the above experimental equipment (Fig.1.right): (a) a knot disappearance as a result of full reptation; (b) solidification in case of various elasticity of springs; (c) solidification in case of various elasticity of springs; (d) appearance of the bundle of knots and solidification.

Метод осциллирующей чаши для высокоамплитудных режимов

Oscillating-cup method for high-amplitude regimes

Elyukhina I.¹, Vikhansky A.²

¹ *South Ural State University,*

76 Lenin ave, Chelyabinsk, 454080, Russia

² *Siemens Digital Industries Software,*

Trident House, Basil Hill Road, Didcot OX11 7HJ, UK

Inna.Elyukhina@susu.ac.ru

Oscillating-cup viscometers are used in order to study rheological properties of various types of liquids, especially at high-temperature conditions. The main element of such viscometers is a hollow cylinder filled with the liquid under examination and located in vacuum, a gas or another liquid. The linearised version of the full conjugated solid-liquid equations was analysed by Shvidkovskiy [1]; he also designed an oscillating-cup cylindrical viscometer and analysed it using the obtained solution. To the best of our knowledge, effect of the convective terms of the Navier-Stokes equations has not been studied systematically. In the present study we model the oscillating-cup viscometer using the full axi-symmetric Navier-Stokes equations. Using scaling arguments and numerical analysis we quantify the effect of the secondary flows on the decrement and period of the oscillations and the effect of the amplitude on the secondary flow. Our goal is to explore the possibilities of working with higher amplitudes and decrements of the oscillations.

It is shown that the effect of the secondary flows scales as a square of the amplitude of the oscillations, as shown in Fig. 1 for different values of the Womersley number ξ . As an example, in Fig. 2 we show a schematic view of a signal registered by two detectors placed at positions $\alpha_i = \pm\alpha_*$. Knowing the functional form of the non-linear term one can filter it out from the experimental data as shown in Fig. 3. Using the proposed numerical procedure one can work with higher amplitudes of the oscillations and stronger fluid-crucible coupling.

1. Ye. G. Shvidkovskiy. Theory of Meyer's viscometer (in Russian). Uchenye zapiski MGU, 74:135-144, 1944.

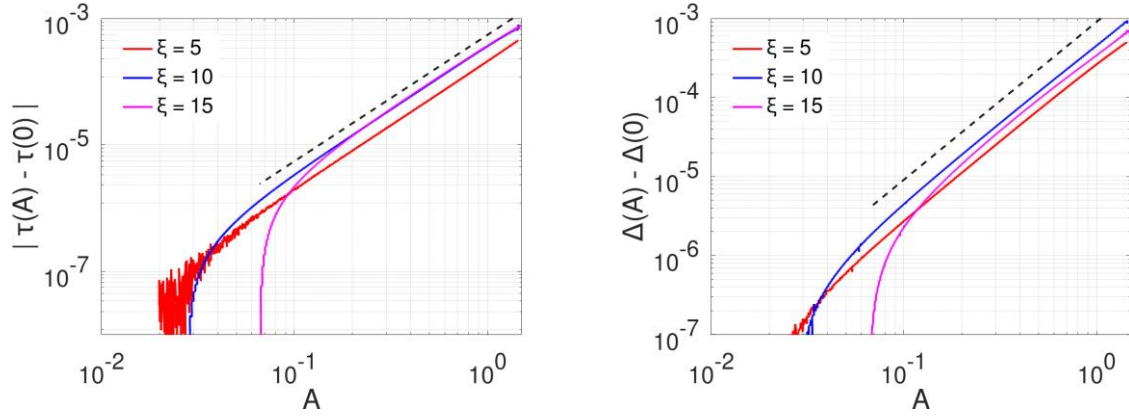


Fig. 1 Non-linear components of the damping coefficient and period for different values of ξ ; the dashed lines have slope 2

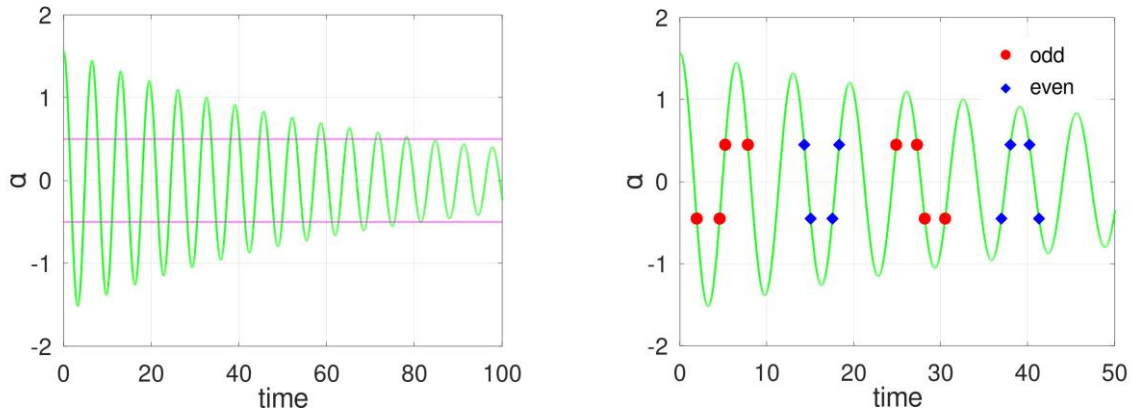


Fig. 2 Schematic view of the detected signal

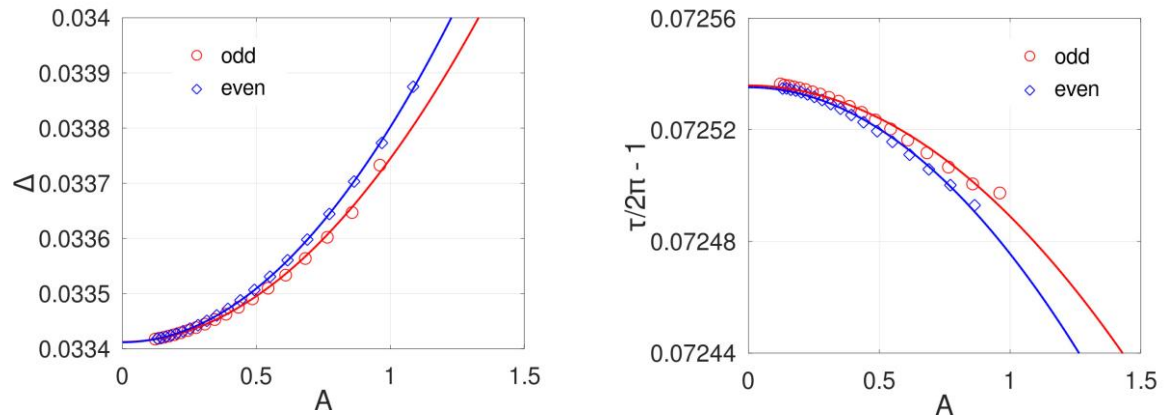


Fig. 3 Reconstructed damping coefficient and period for $\xi = 7$; the lines correspond to the parabolic fit

Желирование органических фазоперенных веществ как перспективный метод формирования теплоаккумулирующих материалов

Gelled shape-stable phase-change materials for thermal energy storage

Vasilyev G., Zussman E.

Technion - IIT, 32000, Haifa, Israel

mevasil@technion.ac.il

Thermal Energy Storage (TES) is considered as an indispensable technology for sustainable energy use and has gained much attention in recent years due to increasing energy consumption and energy efficiency requirements. Phase change materials (PCM) provide convenient TES method, storing the energy in the form of latent heat of phase transitions. PCMs, undergoing melting on heating and crystallization on cooling, are capable of absorbing and releasing large amount of thermal energy performing as effective thermal regulation tool. However, practical use of PCMs in technical applications is limited by their tendency to leak into the surrounding after undergoing solid-liquid transition, which has raised demands for shape-stable PCMs.

There are several strategies for imparting shape stability. In the present study, two organogelators of different chemistry (a fatty acid derivative and a bis-urea derivative) as well as their blends, were used to impart shape-stability to a bio-based PCM bearing a near-ambient phase-transition temperature. Characterization of the individual gelators and their blends revealed their ability to immobilize the PCM by forming a continuous fibrillar network. The two gelators blended in a certain ratio demonstrated a strong synergistic effect, providing gels with a significantly higher modulus and yield stress than each gelator individually. The phase diagram of the triple system comprising both gelators and PCM demonstrated either single or double gelation behavior depending on the composition.

Preliminary gelation of PCM did not significantly affect its thermal (melting-crystallization) behavior. However, the presence of the gel network affected the crystalline morphology of the PCM. The crystalline structure of pure PCM consisted of relatively thick layers, whereas the preliminary gelled PCM displayed stacked structures, consisting of much thinner PCM layers separated by layers formed by gelator fibrils concentrated on the PCM layers surface.

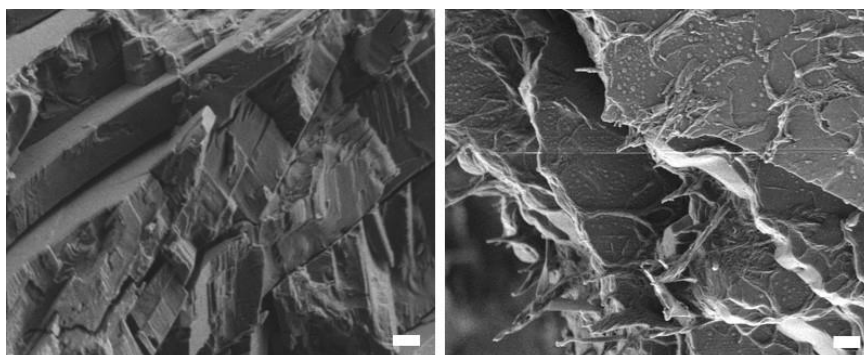


Fig.1. Cryo-SEM images of the neat (left) and gelled (right) PCMs. Scale bars are 1 μ m.

The optimum blended-gelator concentration (at the components ratio, providing the maximum synergistic effect), ensuring no obvious liquid PCM leakage when incubating the gelled PCM at elevated temperature, was determined to be 15 wt%. This shape-stable gelled PCM demonstrated stability of crystalline structure and chemical composition of the PCM, when subjected to multiple melting-crystallization transitions.

Multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) and graphene (GnPs) were incorporated in the shape-stable gelled PCM at the concentrations, exceeding their percolation thresholds in order to improve the thermal performance. It was found that small fraction of MWCNTs (up to 0.6 wt%) did not improve thermal conductivity of the gelled PCM, reduced its strength and promoted PCM leakage. In contrast, addition of 3.0 wt% of GnPs caused gel strength growth, preserved its shape stability and increased thermal conductivity of the solid shape-stable PCM. The presence of GnPs did not affect thermal (melting-crystallization) behavior of the PCM, however reduced its bulk melting/crystallization time and improved rate of the heat storing/release processes.

The formulated shape-stable PCM has a broad application prospect in ambient temperature solar-thermal installations, such as temperature adaptable greenhouse and water heating system.

Неустойчивость реологического поведения тугоплавких материалов при СВС-экструзии длинномерных изделий

Rheological instability of refractory materials during SHS extrusion of long products

Аверичев О.А., Столин А.М., Бажин П.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова

Российской Академии наук

averichev@ism.ac.ru

Метод СВС-экструзии длинномерных изделий из керамических и металллокерамических материалов сопровождается специфичными условиями сочетания процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования. С реологической точки зрения СВС-материалы не являются совокупностью отдельных частиц, а обладают непрерывным самосвязанным каркасом с большим количеством разнообразных по размеру пор. Для этих материалов характерно уменьшение вязкости твердых или твердожидких продуктов синтеза со временем.

При проведении экспериментов по СВС-экструзии обнаружен ряд интересных явлений реологического поведения экструдированного материала. Прежде всего, это неустойчивость процесса выдавливания, которая проявляется в виде осевых искривлений изделий. Установлено, что неустойчивость возникает при малых временах задержки, когда материал имеет очень высокую пластичность. Как показывает анализ экспериментальных данных, исключить этот режим можно либо увеличением времени задержки, либо применением специальных направляющих калибров, препятствующих искривлению образца.

Часто наблюдается режим полной или частичной закупорки выходного сечения матрицы. По всей вероятности, механизм этого явления определяется в основном тепловыми факторами: интенсивным теплоотводом со стенок матрицы, приводящим к образованию на них слоя материала, потерявшего живучесть, и градиентом температуры по высоте образца, который способствует образованию холодных масс в верхней части пресс-формы в процессе выдавливания.

Имеет место и противоположный режим раскупорки, когда материал, потерявший живучесть на стенках матрицы, разогревается и вовлекается в движение. При этом диаметр получаемого образца увеличивается в процессе выдавливания. Этот режим возникает в том случае, если к началу выдавливания в районе выходного сечения матрицы температура материала упала ниже температуры живучести. Этот эффект наблюдается при малых углах конической части матрицы, а также при достаточно больших временах задержки. Приведенный режим был реализован на матрице с диаметром выходного сечения 8 мм и углом конической части 90° при времени задержки 7 с.

Неустойчивые режимы выдавливания наблюдаются также в виде появления шероховатости на микроскопическом уровне; в отдельных случаях это сопровождается образованием на поверхности струи крупномасштабных нерегулярных дефектов в виде елочки или чешуек. Для преодоления этого вредного эффекта в практике СВС-экструзии обычно используется направляющий калибр, диаметр которого несколько меньше, чем диаметр отверстия матрицы. В этих условиях материал сам себя обжимает, не увеличиваясь по сечению, что обеспечивает сохранение формы стержня и поверхность получаемого стержня становится более однородной.

Характерный температурный диапазон формования материала в процессе СВС-экструзии весьма широк, поэтому этот метод следует отнести к сверхвысокотемпературным методам обработки давлением. Однако, сами условия проведения процесса необычны: короткие времена (1-10 с), высокие температуры и чрезвычайно большие скорости нагрева (до $2 \cdot 10^4$ град/с), кратковременность процесса формования изделия (~ 10 с). Все это обуславливает принципиальные особенности в механизмах и кинетики структурообразования. Поэтому требуется изучать закономерности формирования химического, фазового составов и микроструктуры получаемых материалов, влияние технологических параметров СВС-экструзии на все стадии формования изделия, а также влияние химического и фракционного состава структурных составляющих на физико-механические характеристики материалов. Подбирая соответствующим образом компоненты твердого сплава, связки и легирующих добавок, варьируя технологическими параметрами процесса СВС, возможна реализация устойчивого выдавливания стержня в калибр.

Совместные разработки НПО «Биотехкомпозит» и ИНХС РАН в области получения растворимой целлюлозы и гидратцеллюлозных волокон на ее основе

Collaboration of NPO “Biotechcomposite” and TIPS RAS in the field of preparation of the viscose cellulose and hydrate-cellulose fibers on its base

*Азанов М.В. *, Дьяченко Л.Р., Голова Л.К., Макаров И.С.*

biotekhrompozit@bk.ru

В качестве сырья в спецхимии служит растворимая целлюлоза, традиционным источником которой является древесина. Однако в настоящее время уничтожен последний отечественный производитель высококачественной растворимой целлюлозы из древесины (Байкальский ЦБК), а все российские многотоннажные целлюлозные комбинаты полностью контролируются иностранным капиталом, который не желает восстановления производства растворимой целлюлозы вследствие ее двойного назначения. Попытки компенсировать потери в источниках как целлюлозы, так и волокон, с гарантированным качеством и техническими характеристиками путем организации импорта завершились полным фиаско, так как нужное качество не всегда гарантировалось, а устойчивость поставок оставляла желать лучшего.

Согласно исследованиям, ведущих отечественных научных школ для восполнения сырьевой базы целлюлозосодержащего сырья перспективы имеют **однолетние культуры**, такие как лён, конопля и др., а также **многолетние культуры**, такие как **мискантус**. Однако, несмотря на хорошие качественные показатели получаемой целлюлозы, возделывание однолетних культур, вследствие высокой трудоемкости и более низкой урожайности, требует существенных ресурсов, поэтому пока ситуация с применением однолетних культур не вышла за рамки лабораторных исследований. Переориентация отрасли на гибкие мало- и среднетоннажное производства растворимой целлюлозы из древесины, мискантуса и других видов альтернативного сырья помогут решить большинство назревших отраслевых проблем спецхимии.

В связи с этим актуальным является постановка и решение следующих задач:

- создание промышленных плантаций перспективного целлюлозосодержащего сырья;
- разработка нормативных документов, регламентирующих производство и качество растворимой целлюлозы и её производных, а также требования к конечным изделиям из них;
- создание и опытно-промышленная апробация новых промышленных технологий производства растворимой целлюлозы и ее производных путем переработки древесины и соломы мискантуса.

Имея в виду первоочередное решение сырьевых проблем, одновременно следует выявить и те достоинства, которые достигаются в результате внедрения целлюлозы из новых

видов сырья в технологическую цепочку: целлюлоза - прядильный раствор - гидратцеллюлозное волокно -углеродное волокно - композиционный материал. Для реализации такой цепочки были объединены усилия НПО «Биотехкомпозит» и лаборатории реологии ИНХС РАН. В ходе полуторалетнего сотрудничества были обследованы десятки партий древесной целлюлозы и выявлены ключевые технологические приемы варки, приводящие к образцам, способным к переработке в волокна через прядильные растворы в метилморфолинксиде (ММО). В результате, были отработаны режимы получения гидратцеллюлозных волокон высокого качества и проведена их апробация в качестве прекурсоров углеродных волокон.

Эти результаты позволили планировать дальнейшие шаги по развитию прикладной тематики. К ним относятся:

1) Разработанные АО «НПО Биотехкомпозит» **промышленные технологии производства растворимой целлюлозы** из различного растительного сырья быть масштабированы в модульные заводы мощностью от 50 тыс. тонн растворимой целлюлозы в год.

2) На примыкающих (с соблюдением нормативов) производственных площадках возможно разместить:

- производство ММО, технология получения которого также разрабатывается совместно с ИНХС РАН;
- полноциклоое производство биоразлагаемых одноразовых изделий из целлюлозы мискантуса и осины (одноразовая посуда и упаковка) методом термоформования;
- гибкое мало- и среднетоннажное (от 50 тыс.т. в год) производство растворимой целлюлозы из различного целлюлозосодержащего сырья по типу – «каждому виду сырья – свой участок подготовки и свой варочный котел периодического типа»;
- производство простых и сложных эфиров целлюлозы различного применения как в гражданских отраслях промышленности - химической, машиностроительной, медицинской, пищевой, так и производство изделий специальной химии,
- производство гидратцеллюлозных технических нитей (ГТН) и изделий на их основе, в том числе трансформирование ГТН в углеродные волокна.

Процессы самоорганизации супрамолекулярных цистеин-серебряных гидрогелей с солями одно-, двух- и трехзарядных металлов

Self-organisation of supramolecular cistein-silver hydrogels with salts of one-, two- and three-valent cations

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

Тверской государственный университет, г. Тверь

nuri-chan-87@mail.ru

Супрамолекулярный гидрогель на основе низкоконцентрированного (концентрация растворенного вещества 0,01% и ниже) водного раствора L-цистеина и нитрата серебра представляет уникальную модельную систему для изучения процессов самоорганизации. Наличие в водном растворе аминокислоты L-цистеина, нитрата серебра и электролита (соли металла) запускает процесс формирования супрамолекулярного ансамбля и образование пространственной гель-сетки [1]. Для изучения процессов самоорганизации и гелеобразования в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) в работе используются реологические методы (вискозиметрия, изменение электропроводности и др.), а на микроуровне такие структурные методы, как метод динамического светорассеяния, УФ и ИК спектроскопия, электронная микроскопия и др. [2]. Ранее было обнаружено [3], что соли металлов являются инициаторами процесса гелеобразования в ЦСР. В связи с этим, большой интерес представляет вопрос о влиянии заряда металла в электролитах на процесс самоорганизации и гелеобразования в ЦСР. Таким образом, цель настоящей работы заключается в комплексном изучении процессов самоорганизации и гелеобразования в ЦСР под воздействием солей одно-, двух- и трехзарядных металлов.

Гидрогели получали на основе водного раствора L-цистеина и нитрата серебра (соотношение L-цистеин/нитрат серебра $\sim 1,00/1,27$) путем введения в ЦСР (0,03 М) инициатора гелеобразования (водные растворы солей металлов: Na^+ , Cu^{+2} , Al^{+3}) в концентрации 0,02 М. Прочностные свойства получаемых гидрогелей оценивали по пятибалльной шкале [2]. Электропроводность и pH гелей и ЦСР определяли на кондуктометре «Seven Go PRO SG7» фирмы «Metler Toledo» и pH-метре фирмы «Metler Toledo». Динамическую вязкость гидрогелей измеряли на вибрационном лепестковом вискозиметре SV-10 фирмы A&D Company. Процесс самоорганизации в ЦСР на молекулярном уровне, а также оценку дзета-потенциала на образующихся агрегатах исследовали методом ДСР на приборе Zetasizer Nano фирмы «Malvern». Кинетику созревания ЦСР и формирования на его основе геля проводили на УФ-спектрометре фирмы «Evolution Array».

Установлено, что при добавлении в ЦСР электролита образуется тиксотропный гидрогель. С использованием пятибалльной шкалы [2] удалось оценить прочностные свойства гидрогелей с разными инициаторами и определить концентрацию электролита, при которой

достигается наивысшая прочность геля в 5 баллов: для NaCl – $8,3-8,7 \cdot 10^{-5}$; CuCl₂ – $9,2-9,6 \cdot 10^{-5}$ и AlCl₃ – $8,2-8,4 \cdot 10^{-5}$ М. Прочностные характеристики гидрогеля в 5 баллов для AlCl₃ сохраняются в течение 3 дней, NaCl – 1 нед. и CuCl₂ – 1 мес. Методом вибрационной вискозиметрии изучили зависимость динамической вязкости гидрогелей от концентрации электролита, а также от времени стояния ЦСР. Установлено соответствие между прочностными и вязкостными свойствами системы. Оказалось, что значения вязкости гидрогеля существенно зависят от заряда вводимого в раствор электролита. Так, при введении в ЦСР электролитов одинаковой концентрации ($7,97 \cdot 10^{-5}$ М) для NaCl вязкость через 60 мин составляла 8,5; CuCl₂ – 9,5 и AlCl₃ – 7,0 мПа·с, по сравнению с вязкостью 4,5 мПа·с – для созревшего ЦСР. Это связано с тем, что именно непрерывный каркас слабо связанных частиц дисперсной фазы и придает разные прочностные свойства гидрогелю, а различие в прочностных и реологических свойствах гелей – с силой комплексообразования вводимых солей металлов. О наличии и свойствах пространственной гель-сетки в данной системе можно судить по изменению вязкости и данным метода СЭМ (структура гель-сетки для данных катионов различается).

Кроме того, проведена сравнительная характеристика между кондуктометрическими и вискозиметрическими измерениями для одинаковых концентраций. В результате измерений дзета-потенциала для гелей с концентрацией электролитов $7,97 \cdot 10^{-5}$ М установлено, что это значение для геля с NaCl составляет +40, AlCl₃ = +48 и CuCl₂ = +54 мВ. Электропроводность для геля с CuCl₂, наоборот, имела наименьшее значение ($\chi(\text{NaCl})=939,34$, $\chi(\text{CuCl}_2)=639,31$ и $\chi(\text{AlCl}_3)=875,54$ мСм/см), при данных значениях гели обладали максимальной вязкостью. Уменьшение значений электропроводности напрямую зависит от увеличения вязкости в гидрогеле, а, следовательно, свидетельствует о структурировании пространственной гель-сетки в ходе процесса гелеобразования. На микроуровне с помощью метода ДСР, проанализировали влияние заряда электролита на размер частиц в момент гелеобразования. Так, для ЦСР характерен рост размеров кластеров (до ~100 нм) из олигомерных цепей в ходе процесса созревания. После добавления в систему электролита происходит сдвиг полос в сторону больших значений уже при низких концентрациях электролита. С увеличением концентрации и заряда электролита происходит постепенный рост и полос, что свидетельствует об увеличении размеров частиц в процессе гелеобразования и образовании больших кластеров – «зародышей гель-сетки». По результатам исследований предложена схема структурирования пространственной гель-сетки в зависимости от инициатора гелеобразования.

1. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Lavrienko M.V., Ovchinnikov M.M., Nierling W., Lechner M.D. Study of gelation in aqueous solutions of cysteine and silver nitrate // Colloid Journal. 2004. V. 66. № 1. P. 65-70.

2. П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров. Супрамолекулярные гели. Тверь: Твер.гос.ун-т. 2011. С. 272.
3. Андрианова Я.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестн.Твер.гос.ун-та. Серия: Химия. 2016. №2. С.99–107.

Оценка действия ассоциативных загустителей в отношении стирол-акриловых дисперсий

Evaluation of the effectiveness of associative thickeners in relation to styrene-acrylic dispersions

Анисимова С.В., Левицкая А.В., Спиридонова Е.В.

ООО «Компания Хома» 606000, Нижегородская обл., г. Дзержинск, Промзона,

ОАО ДПО «Пластик», корп. 74

anisimova-s@homa.ru

Полимерные водные дисперсии стирол-акриловых полимеров (САД) широко применяются в различных отраслях – в технологиях производства лакокрасочных, строительных и нетканых материалов, бумажной и полиграфической промышленности. Такие связующие представляют собой низковязкие гетерогенные системы с диаметром частиц 60-300 нм, где дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой (до 40-60%) сополимеры с различным содержанием основных и функциональных компонентов. Задачи придания составам на основе САД требуемых реологических свойств решаются при использовании специальных загустителей. Это позволяет регулировать и сохранять консистенцию конечного продукта как на стадии производства, так и во время хранения и его применения. Среди загустителей наиболее востребованы загустители на основе акриловых полимеров - гидрофобно-модифицированные щелочерастворимые эмульсии (HASE). Механизм их действия основан на принципе формирования водородных связей отдельных молекул загустителя как между собой, так и с гидрофобными частицами САД.

В настоящих исследованиях методом эмульсионной полимеризации синтезированы два состава HASE загустителей, отличающихся функциональными мономерами (сложные эфиры метакриловой кислоты имеющие разное содержание CH_2 групп в гидрофобном блоке). Присвоены рабочие названия – загуститель 1 и загуститель 2. Загустители 1 и 2 представляют собой жидкие водные дисперсии (сдвиговая вязкость менее 100 мПа*с) с содержанием массовой доли нелетучих веществ ($30,0 \pm 0,5$)%, pH около 2 ед., диаметр частиц 120-160 нм. Проявление загущающих свойств достигается при переходе в область pH 8,0-9,0. При измерении вязкости нейтрализованных 12%-ным раствором аммиака 1%-ных водных растворов загустителей установлено их существенное отличие. Загуститель 2 проявил большую способность к загущению воды – достигнуто значение вязкости на уровне 30000 мПа*с. Загуститель 1 в растворе показал вязкость в 10 раз ниже (3000 мПа*с). Это является подтверждением различия их строения – разное соотношение гидрофобных и гидрофильных участков.

Далее для оценки загущения в отношении стирол-акриловых дисперсий проведены реологические исследования при использовании САД сходного мономерного состава, но

отличающиеся содержанием метакриловой кислоты (МАК) в составе сополимера - САД 1 содержит 2% МАК, САД 2 содержит 3,5% МАК). САД имели близкие значения коллоидно-химических показателей: массовая доля нелетучих веществ ($50,0 \pm 0,5$), pH $8,0 \pm 0,2$, диаметр частиц около 100 нм, сдвиговая вязкость 300-600 мПа*с. Загуститель при предварительном разведении водой в соотношении 1:3 вводился в дисперсию из расчета 0,3% к САД. Измерения вязкости проведены после перемешивания смеси в течение 15 минут при скорости 400 об./мин. и дальнейшей выдержке 30 минут.

На рис.1 приведены зависимости вязкости от скорости сдвига, снятые на вискозиметре Брукфильда Viscometer DV-II+ Pro.

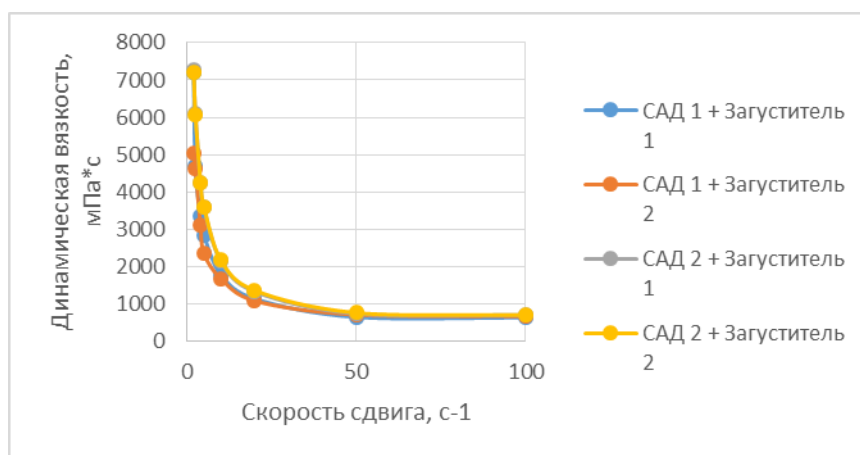


Рис. 1 Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига.

Установлено сходное поведение загустителей в отношении САД с проявлением псевдопластичных свойств. Отмечено незначительное увеличение значений вязкости для САД 2 вследствие повышенного содержания МАК в сополимере.

Проведены исследования по стабильности загущения модельных составов красок с содержанием САД 20% и соответственно загустителя 1 или 2 с содержанием 0,22%. Контроль сдвиговой вязкости осуществлялся при 20°C на приборе Брукфильд RVT (R5/30) через 30 минут после приготовления краски и далее после хранения при температуре 50°C в течение 7 и 14 суток. Такие условия термостарения коррелируют с поведением продуктов в течение 1 года хранения в нормальных условиях. Полученные данные показали увеличение вязкости красок на 15-25%, что считается нормой и свидетельствует о стабильности подобных гетерогенных систем с участием новых продуктов-загустителей.

В настоящее время проходят опытно-промышленные работы по синтезу загустителя 1 и загустителя 2 в производственных условиях компании Хома (установка объемом до 1000 кг) и у потенциальных потребителей в составах лакокрасочных материалов и специальных составов.

Особенности реологических свойств мультиблок-сополимеров нонборнена с циклододеценом

Some features of rheological properties of multi-block-copolymers nonbornene with cyclododecene

Арина М.П., Денисова Ю.И., Кудрявцев Я.В.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

arinina.marianna@ips.ac.ru

Исследовали влияние состава мультиблок-сополимеров нонборнена с циклододеценом на их реологические свойства.

Сополимеры синтезированы по реакции кросс-метатезиса на катализаторе Граббса первого поколения между аморфным полинонборненом (ПНБ) и частично кристаллическим полидодеценамером (ПЦД). Эта методика позволила получить серию статистических блок-сополимеров различного состава и длины блоков, варьируя длительность реакции, количество катализатора и состава исходной смеси гомополимеров (таблица 1).

Таблица 1. Условия синтеза и термические свойства образцов

Образец	НБ/ ЦД, моль	[кат], мол %	Время р-ции, ч	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	T_{cm} , °C	T_{nl} , °C
ПНБ	1:0	-	-	307	37	-
ПЦД	0:1	-	-	406	-50	78
НБ – ЦД С1	1:1	0.33	5	142	-30	76
НБ – ЦД С7	3:1	0.17	5	126	-12	60

Реологические свойства образцов были исследованы на ротационном реометре Physica MSR301 (Anton Paar, Австрия). В качестве рабочего узла использовали пару плоскость-плоскость ($D=25$ мм, $h=0.4$ мм). Измерения проводили в осцилляционном режиме при частоте 1 Гц, амплитуде деформации 1%, скорости повышения температуры 5 К/мин. Были получены временные и температурные зависимости компонент динамического модуля. Для временных тестов выбор температуры определялся температурой плавления сополимера.

Было обнаружено, что термическая предыстория образца оказывает значительное влияние на свойства мультиблок-сополимеров. Временные зависимости модуля упругости получены двумя путями: в первом случае образец был полностью расплавлен перед началом эксперимента при $T > T_{nl}$, во втором - образец выдерживали при 20°C для того, чтобы прошла кристаллизация. Кроме того, для образцов с разной длиной блоков характер изменения

модуля упругости во времени также оказывается различным (рис. 1).

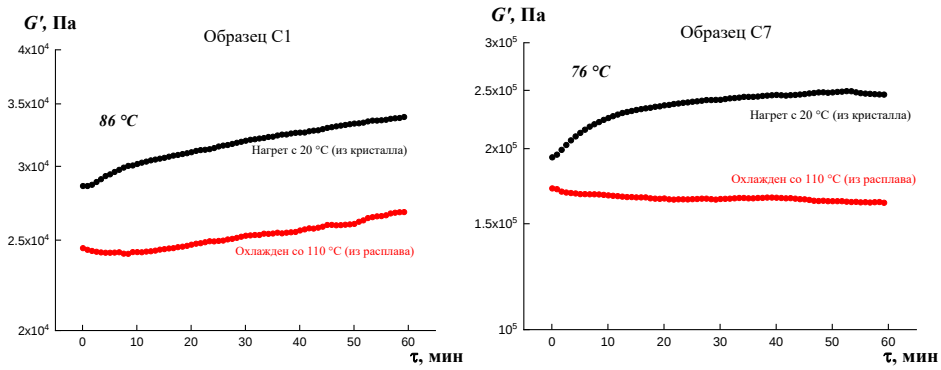


Рис. 1. Временные зависимости модуля упругости для сополимеров НБ с ЦДД.

При варьировании температуры были получены кривые изменения модуля упругости в режиме нагрева и охлаждения. На каждом образце было сделано 2 цикла нагрев - охлаждение с 15-минутной выдержкой между циклами при 90°C. На рис. 2 отчетливо видно, что для образца С1, содержащего равные количества НБ и ЦДД, в каждом цикле наблюдается петля гистерезиса, т.е. при охлаждении образец «не успевает» достигнуть те же значений модуля. При выдержке образца в рабочем зазоре величина модуля упругости возрастает. Другая картина наблюдается для сополимера С7, в котором содержание аморфного НБ в 3 раза превышает содержание ЦДД. Кривые в цикле нагрева-охлаждения совпадают между собой, выдержка перед вторым циклом не оказывает заметного влияния на значения модуля упругости.

Выдерживание образца между циклами нагрева подтверждает различия в поведении, обнаруженные в изотермическом режиме (рис. 1). Для образца С1 модуль упругости возрастает во времени в силу происходящих процессов микрофазного разделения блоков. Вероятно, для образца С7 высокое содержание аморфного НБ препятствует протеканию этих процессов, поэтому модуль упругости выходит на постоянную во времени величину.

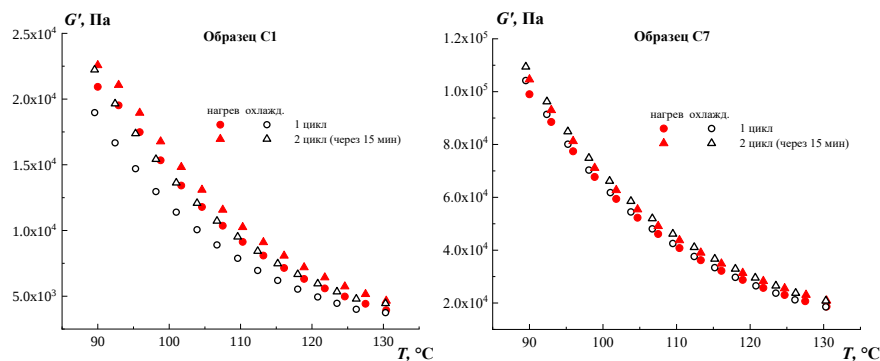


Рис. 2. Температурные зависимости модуля упругости для сополимеров НБ с ЦДД.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант (№17-79-30108).

Влияние органоглины на реологические и механические свойства полимера

Effect of organoclay on rheological and mechanical properties of polymer

Артыкова Д.М.-К.¹, Мусабеков К.Б.¹, Куличихин В.Г.²

¹*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской Академии Наук*

dmk_82@mail.ru; dana_artykova@kaznu.kz

Бентониты содержат в своем составе глинистые минералы монтмориллонитовой группы (монтмориллонит, бейделлит, нонтронит, гекторит, сапонит). Элементарная структура монтмориллонита состоит из двух наружных кремнекислородных тетраэдров, между которыми расположен алюмокислородный октаэдр. Для монтмориллонита характерна высокая катионообменная емкость – от 60-100 мг-экв/100 г до 80-150 мг-экв/100 г. При взаимодействии с молекулами воды кристаллическая структура монтмориллонита расширяется, способствуя проникновению неорганических и довольно крупных органических ионов. Этот процесс обратим, как и всякий ионообменный процесс. При сорбции органических ионов с длинным неполярным радикалом возможно получение гидрофобных глин (органоглин).

В связи с этим в рамках настоящего исследования получены опытные образцы гидрофильного (Na-монтмориллонит) и гидрофобного (органоглина) монтмориллонитов. Разработан рекламный проспект на монтмориллониты Казахстана.

Органоглины получены модификации поверхностей наночастиц глин путем интеркаляции молекул октадециламина (ОДА) в набухшие слоистые силикаты. Концентрацию ПАВ в растворе до и после адсорбции на монтмориллоните определяли с помощью УФ-спектрофотометра UV-74 (КНР) при длине волны 375 нм.

Изучено влияние супергидрофобного монтмориллонита на конструкционные и функциональные свойства неполярных полимерных композитов на основе гранулированного полипропилена (ПП). Выбор ПП обусловлен его меньшей подверженностью к растрескиванию в агрессивных средах.

Композиты ПП с органоглиной получены методом экструзии в коротирующем двухшнековом экструдере. Термо-призма TSE 16 TC с L/D124 (диаметр шнека 16 мм, длина ствола 384 мм). Содержание органоглин в композитах составляло 3 и 5 масс.%. С целью выяснения влияния гидрофобности монтмориллонита на физико-механические свойства композитов были использованы два образца - Казбентон-ОГ-1 (с краевым углом смачивания водой 120°) и Казбентон-ОГ-2 (супергидрофобный $\theta=154^\circ$). Образцы композитов условно обозначены как ПП/Казбентон-ОГ-1 и ПП/Казбентон-ОГ-2. Дополнительно указывались

содержания органоглин в композитах: ПП/Казбентон-ОГ-1-3%, ПП/Казбентон-ОГ-1-5%, ПП/Казбентон-ОГ-2-3% и ПП/Казбентон-ОГ-2-5%

Смесь органоглины и ПП подавали в экструдер через бункер. Температурный профиль экструдера составлял 230 ° С на трех стадиях обработки расплава соответственно. Полученные экструдаты пропускали через водяную баню, а затем гранулировали. Гранулированные образцы сушили в вакуумной печи в течение 4 ч при температуре 100 °С перед вторым и третьим процессом экструзии.

Добавление органоглин улучшает физико-механические характеристики композита на основе полипропиленовых материалов во всех образцах. Показано, что наиболее улучшенными физико-механическими свойствами обладает полипропиленовая (ПП) композиция с органоглиной с 5% содержанием Казбентон-ОГ-2, который имеет предел прочности на пределе текучести, модуль упругости при изгибе и удлинение при разрыве - 49,8 МПа, 1840 МПа и 295 0С, соответственно.

Улучшения MUPИ в случае 5% введения Казбентон-ОГ-2 в ПП матрицу могут быть объяснены структурирующим действием на ПП, а также усилением адгезии в этой системе. Вследствие высокой адгезии внедрение ОГ в ПП матрицу привело к увеличению модуля упругости. В органоглинах важную роль играет значение межплоскостного расстояния в структуре органомодифицированного монтмориллонита. Для рассматриваемого случая межплоскостное расстояние Казбентон-ОГ-2 равна 16,61 Å, которая достаточна для взаимодействия с ПП волокнами при высоких температурах и достижения текучего состояния, это является оптимальным условием для проникновения ОГ в матрицу ПП.

Создание указанных опытных образцов монтмориллонита и органоглин обусловлено необходимостью насыщения в перспективе рынка Казахстана сравнительно дешевыми, экологически чистыми природными адсорбентами нового поколения и снижения доли импорта таких товаров.

**Особенности реологии водоизоляционных реагентов на основе
полимердисперсных органоминеральных материалов**
**Features of rheology of water-shut-off reagents based on polymer-dispersed organomineral
materials**

Ахметов А.Т.¹, Фахреева А.В.², Ленченкова Л.Е.³, Телин А.Г.²

¹*Институт механики им. Р.Р. Мавлютова УФИЦ РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 71*

²*ООО «Уфимский Научно-Технический Центр», 450076, г. Уфа, ул. Аксакова, 59*

³*Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет,
450044, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1*

telinag@ufntc.ru

С каждым годом роль технологии водоизоляции в добыче нефти неуклонно возрастает, что обусловлено обводнением пластов по наиболее проницаемым пропласткам и трещинам. Создавшееся положение предопределяет необходимость поиска и применения новых эффективных методов и реагентов водоизоляции. Требования к подобным реагентам достаточно жёстки: они должны иметь низкую начальную вязкость, кольтатировать крупные поры и трещины, а также выдерживать гидродинамический напор воды при штатных депрессиях на скважине. Для кольтатации крупных пор и трещин, как правило, используют дисперсные материалы: глинистые частицы, древесную муку, мел, хризотил и т. д. В качестве связующего реагента используют водорастворимые полимеры, а для противодействия к гидродинамическому напору воды их подшивают ацетатом хрома.

Ранее было установлено, что совместное использование ПАА, силиката натрия и ацетата хрома дает синергетический эффект, заключающийся в сочетании вязкоупругих и вязкопластичных свойств, что позволяет решать техническую задачу по созданию трехкомпонентной сшитой системы с контролируемым индукционным периодом, низкими начальными характеристиками реологии и повышенной прочностью [1]. Именно поэтому гелеобразующий состав на основе органоминерального комплекса (ГОС ОМК) нашел широкое применение в технологиях ограничения водопритоков [2].

Объектами исследования в данной работе были составы ГОС ОМК на основе силиката натрия, частично гидролизованного полиакриламида А 345, сшитого ацетатом хрома в присутствии наполнителя – шелухи риса в концентрациях 1 – 0, 2 – 0,15, 3 – 0,25 и 4 – 0,5 % (таблица). Осцилляционное измерение при частоте 1 Гц позволило определить линейный диапазон измерения: для образцов ГОС ОМК значения приближались к 40 Па.

Исходя из исследования фазы ползучести и восстановления при напряжении $\tau_0 = 40$ Па, для всех образцов ГОС ОМК получили данные содержания вязкой и упругой компонентов в общей деформации образца. Для математического описания результата

эксперимента ползучести и восстановления использовали модель Бургерса, решение которой при нагружении и восстановлении описывается экспоненциальными функциями [1].

Таблица – Данные упругости, вязкости и восстановления для образцов ГОС ОМК в присутствии шелухи риса различной концентрации

Состав ГОС ОМК	Содержание шелухи риса, %	γ_{1a}	G_{1a} , Па	γ_{∞}	G_{2a} , Па	$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	μ_{3a} , Па·с	γ_{1b}
1	-	0,0135	2960	0,0193	6890	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$2,94 \cdot 10^6$	0,0111
2	0,15	0,0258	1580	0,0335	4880	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^6$	0,0222
3	0,25	0,0383	852	0,0564	2220	$4,89 \cdot 10^{-5}$	$8,18 \cdot 10^5$	0,0310
4	0,50	0,0409	1120	0,0596	2140	$4,57 \cdot 10^{-5}$	$8,74 \cdot 10^5$	0,0336

Полученные данные свидетельствуют, что введение в состав ГОС ОМК мелкодисперсного наполнителя – шелухи риса в концентрации 0,25 % (3) приводит к снижению упругих свойств (G_{1a}) на ~2100 Па. Однако дальнейшее увеличение содержания кольматанта до 0,5 % уменьшает первоначальное значение упругости ГОС ОМК только на 1840 Па. Вычисленные значения упругой компоненты в модели Кельвина-Фойхта, при котором деформация тела ограничивается упругим телом G_{1a} , также свидетельствуют о снижении значения упругости составов с наполнителем. Так, для составов **2, 3, 4** G_{2a} уменьшается в ~1,4, 3,1 и 3,2 раза соответственно. Аналогичные данные характерны и для вязкости (μ_{3a}) – введение кольматанта до 0,25 % снижает вязкость органоминерального комплекса на $2,12 \cdot 10^6$ Па·с, увеличенное содержание шелухи риса – только на $2,06 \cdot 10^6$ Па·с.

Гранулометрический анализ используемой шелухи риса показал бимодальное распределение частиц (10 мкм $\approx$ 35 % и 200 мкм $\approx$ 65 %). Мелкодисперсная шелуха способна лучше закупоривать поровое пространство благодаря расширению фракционного состава.

Таким образом, при использовании в тампонажных составах рисовой шелухи в качестве наполнителя-кольматанта достигается изоляция проницаемых пластов порового и трещинного типов с размерами каналов от 1 мкм до 3 мм. Результаты ползучести и восстановления в присутствии наполнителя говорят о снижении упругих и вязких свойств ГОС ОМК. Полученные реологические характеристики будут использоваться в расчёте дизайна водоизоляционных работ на специализированном программном продукте [3].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24086 мк.

1. Ахметов А. Т., Илаш Д. А., Арсланов И. Р., Гусарова Е. И., Валиев А. А., Ленченкова Л. Е., Телин А. Г. Разработка водоизоляционных гибридных гидрогелей на основе частично

гидролизованного полиакриламида и силиката натрия, сшитых ацетатом хрома // Нефть. Газ. Новации. – 2019. – № 10. – С. 64-75.

2. Арсланов И. Р., Гусарова Е. И., Телин А. Г. Разработка водоизолирующего состава на основе органоминерального комплекса для проведения ремонтно-изоляционных работ // II Международная научно-практическая конференция «Булатовские чтения», Краснодар, 31 марта 2018 г.: Сб. статей. – Т. 2, Ч. 1. – С. 44-46.
3. Свидетельство № 2013610105. Программа «NGT. Дизайн РИР в нефтяных скважинах». Правообладатель ООО «Уфимский НТЦ», заявка № 2012619640 от 07.11.2012 г., зарегистрирована 09.01.2013 г.

Реологические свойства растворов хитозана в гликолевой и молочной кислоте

Rheological properties of of chitosan solutions in glycolic and lactic acid

Бабичева Т.С., Курочкина В.С., Шиповская А.Б.

*Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского, ул. Астраханская, 83 г. Саратов, Россия*

tatyana.babicheva.1993@mail.ru

Реологические свойства водно-кислотных растворов хитозана во многом определяются природой кислоты-растворителя и ионной силой среды. Применение для растворения хитозана фармакологически активных гидроксикислот алифатического ряда может способствовать получению биоматериалов с новыми полезными свойствами.

В работе исследованы реологические свойства растворов хитозана в гликолевой (ГК, ФС 42-0070-07) и молочной кислоте (МК, ФС 87-1246-95). Использовали хитозан со средневязкостной молекулярной массой 200 и 700 кДа (ЗАО «Биопрогресс»), ГК и МК (1.5% Sigma-Aldrich) квалификации х.ч., дистиллированную воду. Методика проведения эксперимента описана в работе [1]. Значения наибольшей ньютоновской вязкости определяли по модифицированной реологической модели Виноградова–Покровского [2].

Установлено, что в зависимости от концентрации растворы хитозана в ГК и МК проявляют свойства ньютоновской или структурированной жидкости, либо показывают течение псевдопластических систем. По концентрационной зависимости наибольшей ньютоновской вязкости определены диапазоны полуразбавленных, умеренно-концентрированных и концентрированных растворов. Найдена область концентраций, при которой происходит изменение механизма массопереноса и образуется флуктуационная сетка зацеплений макроцепей. Показано, что концентрация образования сетки зацеплений (C^*) и эффективность ее лабильных узлов увеличивается с повышением ионной силы среды. Выявлено, что использование ГК позволяет получать более концентрированные растворы и значение C^* растворов хитозана в ГК выше, чем в МК. Показана перспективность использования исследуемых систем для получения материалов с многослойной ориентированной структурой – перспективных для направленной доставки биологически активных веществ [3].

1. Бабичева Т.С., Шиповская А.Б. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 170-177.
2. Шиповская А. Б., Абрамов А. Ю., Пышнограй Г. В., Aziz A. // Инженерно-физический журнал. 2016. Т. 89, № 3. С. 632-642.
3. Babicheva T.S., Konduktorova A.A., Shmakov S.L., Shipovskaya A.B. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124, No. 41. P. 9255-9266.

Реосинтез изделий и СВС-штамповка**Rheosynthesis of products and SHS-forging***Бажин П.М., Столин А.М., Столин П.А.**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова**Российской Академии наук*bazhin@ism.ac.ru

В технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) интенсивно развиваются твердофазные методы прямого получения изделий из современных металлокерамических и керамических материалов, сочетающие процессы горения и высокотемпературного сдвигового деформирования при воздействии на продукты горения внешним давлением. Начиная с 1984 г., авторами были разработаны методы СВС-экструзия, СВС-измельчение, свободное СВС-сжатие. Эти технологические процессы объединяет использование пришедшего из технологии полимеров, но ранее не используемого отечественными металлургами, реологического эффекта «тиксотропии» - уменьшение вязкости структурированных твердых или твердожидких продуктов синтеза со временем. В 1992 г. совмещение СВС с процессами сдвигового деформирования было названо реосинтезом. Специфика реосинтеза состоит в том, что для формования изделий используются твердофазные процессы. Даже в случаях, когда температура горения ниже температур плавления исходных компонентов и продуктов химической реакции материал обладает способностью к формованию. Разработанные технологические процессы получения изделий являются разновидностью *in situ*-процессов, поскольку они позволяют получать компактные композиционные материалы на основе тугоплавких неорганических соединений и изделия из этих материалов в одну технологическую стадию в одной установке, не разделяя эти процессы в пространстве и времени. Представление о возможных способах управления твердофазными процессами реосинтеза подсказало идею разработки нового метода получения изделий из современных металлокерамических и керамических материалов, который был назван СВС-штамповкой.

В качестве объекта исследования выбраны металлокерамические материалы на основе МАХ-фазы состава Ti_3AlC_2 . Исходную шихту перемешивали в следующем соотношении исходных компонентов, % масс. 73(Ti)–15(Al)–12(C) и прессовали заготовку в холодном состоянии до относительной плотности 0,7. Эту заготовку размещали в предварительно изготовленную «Г» образную оснастку заданной формы и размера. Волну горения инициировали локальным нагревом вольфрамовой спиралью и через заданное время прикладывали к продуктам горения давление 20 МПа. После уплотнения горячих продуктов синтеза и формования материала были получены компактные пластины с угловым вырезом.

Такая форма пластин диктовалась практической задачей получения электродов для электролиза цветных металлов. Ранее вырезка Г-образного профиля из керамических пластин приводила к образованию в них трещин, что и подсказало идею применения процесса штамповки для получения изделий заданной формы.

Для разработки научных принципов управления процессом СВС-штамповки были установлены закономерности эволюция структуры продуктов синтеза в ходе химического превращения в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования. Показано, что для конкретного металлокерамического и керамического материала существует свой температурно-временной интервал, в котором он обладает способностью к сдвиговому деформированию и формованию.

**Реологические свойства неотвержденных эпоксидных систем,
модифицированных монтмориллонитом и поливинилбутиралем**
**Rheological properties of uncured epoxy resins modified with montmorillonite and
polyvinylbutirale**

Безруков Н.П., Антонов С.В., Костюк А.В., Смирнова Н.М.*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

6118354592@mail.ru

Связующие на основе эпоксидного олигомера являются одними из наиболее широко распространенных матриц для композитов. Однако их главным недостатком являются невысокая трещиностойкость и плохие ударные характеристики. Для решения данной проблемы используются модификаторы эпоксидных связующих, такие как активные разбавители, эластомеры, термопласты, а в последние годы – и высокодисперсные наполнители. Два последних типа модификаторов позволяют улучшить трещиностойкость и ударные свойства связующих без ухудшения других эксплуатационных показателей, и в первую очередь – теплостойкости отвержденного связующего. В случае дисперсных наполнителей главная трудность заключается в однородном их диспергировании, предотвращении их седиментации и агрегирования. Растворение термопласта в эпоксидном связующем повышает его вязкость и, таким образом, может способствовать замедлению этих нежелательных процессов. Таким образом, представляет интерес исследование комбинированной модификации эпоксидных связующих термопластами и дисперсными наполнителями.

Модификаторами связующего на основе эпоксидного олигомера выступали поливинилбутираль (ПВБ) и органоимодифицированный монтмориллонит Cloisite 30В. В качестве отвердителя был взят изометилтетрагидрофталевый ангидрид. Реологические свойства неотвержденных систем исследовались на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments, США) с использованием узла конус-плоскость. Дифрактограммы отвержденных образцов были получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом. Съемка велась по смехе Брэгга-Брентано в диапазоне углов дифракции 1-10 по 2 θ .

Предварительно исследовано несколько методов введения наполнителя в эпоксидное связующее: (1) механическое смешение на магнитной мешалке, (2) механическое смешение с последующей высокотемпературной обработкой в термошкафу и (3) механическое перемешивание с последующей ультразвуковой обработкой.

Наилучшие результаты обеспечила высокотемпературная обработка смеси эпоксидного олигомера с органоимодифицированным монтмориллонитом при 200°C. Она приводит к резкому росту вязкости в области низких значений напряжения сдвига, что может

говорить об увеличении количества частиц в системе и их достаточно равномерном распределении в связующем, а также о структурообразовании в смесях. Для отвержденных образцов, в которых глина диспергировалась таким образом, обнаруживается снижение интенсивности пиков монтмориллонита на рентгеновских дифрактограммах, что может свидетельствовать о интеркаляции и эксфолиации частиц глины: межплоскостное расстояние в отвержденных образцах увеличивается из-за внедрения эпоксидного олигомера и отвердителя в межслоевое пространство глины.

Модифицированные ПВБ эпоксидные системы приобретают предел текучести даже в отсутствие дисперсного наполнителя, причем величина предела текучести возрастает с увеличением содержания ПВБ в системе. Появление предела текучести, вероятно, связано со структурообразованием в системе. Отмечено, что при содержании ПВБ 8 масс. % модули упругости и потерь практически не зависят от частоты деформации. Введение в такие системы дополнительно органоимодифицированного монтмориллонита приводит к постепенному росту вязкости и, довольно неожиданно, исчезновению предела текучести. Наличие поливинилбутираля в системе приводит к уширению наблюдаемых пиков монтмориллонита на рентгеновской дифрактограмме, что дополнительно свидетельствует об изменении структуры глины. При этом для одной системы, содержащей ПВБ и 2.5% масс. монтмориллонита, отмечено отсутствие пика на дифрактограмме, что может говорить о лучшем распределении частиц глины или их эксфолиации.

Реологические аспекты технологии производства ржаного хлеба

Rheological aspects of the technology of rye bread production

Быкова Н.Ю., Черных В.Я.

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

aquamarine-neo@mail.ru

Комплекс технологических операций процесса производства хлеба из ржаной муки, включающий в себя замес и созревание теста, формование тестовых заготовок, их окончательную расстойку и выпечку, характеризуется различным реологическим поведением ржаных полуфабрикатов. При этом физико-химические особенности последних предопределяются хлебопекарными свойствами муки, рецептурой изделия и режимами работы оборудования.

В свете этого целью текущей научно-исследовательской работы явилось формирование методологии управления качеством ржаного хлеба и определение рациональных режимов протекания технологических операций его изготовления на основе анализа показателей твердозерности зерна ржи, реологических свойств ржаного теста (по параметрам фаринограммы и миксолабограммы), его эффективной вязкости, а также контроля структурно-механических свойств мякиша готовых изделий.

Для реализации поставленной цели, направленной на получение ржаного хлеба стабильно высокого качества, решали следующие задачи:

- формирование определенных требований к технологическим свойствам зерна ржи, используемого для производства хлебопекарной ржаной муки и определение критических точек её физико-химических характеристик [1];
- разработка инструментального многопараметрического метода контроля хлебопекарных свойств ржаной муки [2];
- изучение влияния консистенции и кислотности ржаного теста на протекание технологических операций его замеса, созревания и качество выпекаемого хлеба, а также установление критических точек физико-химических характеристик ржаного теста;
- изучение влияния режима выпечки тестовых заготовок на изменение их физико-химических параметров и показатели качества готового ржаного формового хлеба;

На основании комплексных исследований мукомольных свойств зерна ржи и хлебопекарных свойств ржаной муки, а также технологических факторов, обуславливающих протекание стадий приготовления теста и выпечки хлеба:

- разработана информационно-измерительная система на базе прибора «Полиреотест ПРТ-2» для мониторинга реодинамики операции измельчения пшеницы при определении показателей твердозерности;

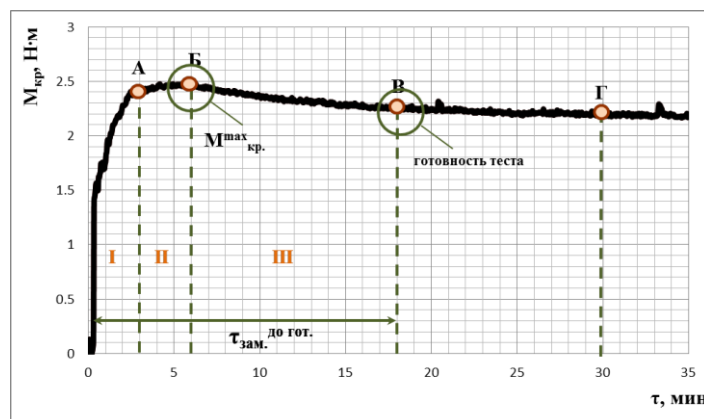


Рисунок 1 – Динамика изменения величины крутящего момента тестомесильной машины при замесе ржаного теста

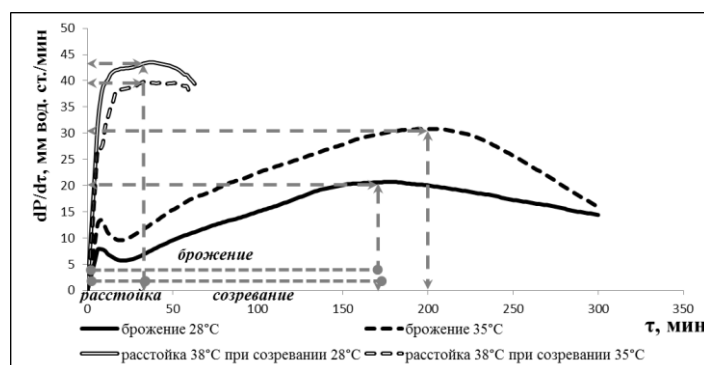


Рисунок 2 – Кривые изменения скорости давления диоксида углерода, образующегося при брожении - созревании ржаного теста и окончательной расстойки тестовых заготовок

- установлена динамика технологической операции замеса ржаного теста, позволяющая определять образование гомогенной вязко-пластичной массы по экстремальному значению консистенции, которая к этому моменту должна достигать **$250 \pm 10 \text{ е.Ф.}$** и определять продолжительность замеса до готовности – по достижению консистенции теста своего стабильного значения или по началу её плато-фазы (рис. 1);

- разработана методика определения оптимальной продолжительности брожения ржаного теста, с последующим разбиением её на операцию созревания теста и окончательную расстойку тестовых заготовок (рис.2);

- разработан рациональный двухстадийный режим выпечки ржаного хлеба, предусматривающий обжарку тестовой заготовки при температуре **$280 \pm 5^\circ\text{C}$** в течение времени, обуславливающего образование поверхностного слоя мякиша, толщиной **4-6 мм**, и допекание изделия при температуре **$225 \pm 5^\circ\text{C}$** по достижению центральными слоями ржаного хлеба температуры **$96-98^\circ\text{C}$** ;

- разработаны методики определения показателей текстуры мякиша ржаного хлеба после проведения пробной лабораторной выпечки. Объективными показателями структурно-механических свойств мякиша хлеба являются деформационные характеристики при одинаковом усилии нагружения **800г** и твердость мякиша, определяемой по усилию нагружения, возникающему при внедрении индентора на глубину **25%** от высоты ломтя.

1. Черных В.Я., Максимов А.С., Быкова Н.Ю., Карпушина Е.В. Информационно-измерительная система на базе прибора «Полиреотест ПРТ-2» для контроля твердозёрности пшеницы // Хлебопродукты. – 2020. -№8. - С. 57.
2. Черных В.Я., Быкова Н.Ю. Определение технологических свойств ржаной муки // Кондитерское и хлебопекарное производство. – 2013. -№3-4.- С. 46.

Новый способ получения термостойких волокон из растворов АВ-полибензимидазола в смесевом органическом растворителе
Novel method of thermostable fibers spinning from solutions of AB-polybenzimidazole in combined organic solvent

Варфоломеева Л.А.¹, Скворцов И.Ю.¹, Кузин М.С.¹, Маклакова А.А.¹, Пономарев И.И.²

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

²*ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28*

varfolomeeva.lidia@mail.ru

Материалы на основе АВ-полибензимидазола (АВРВІ) известны своей исключительной химической и термической стабильностью, стойкостью к радиации, что, в сочетании с высокими прочностными свойствами, делает их незаменимыми для получения термо-огнестойких волокон и мембран для работы в жестких эксплуатационных условиях [1,2]. Традиционно такой полимер синтезируют из дорогостоящего и канцерогенного сырья и перерабатывают через растворы в кислотах, что обуславливает большое количество кислотных отходов и сложные условия формования [1,2].

Разработан новый способ получения волокон из АВРВІ, синтезированного из дешевой и нетоксичной 3,4-диаминобензойной кислоты (Рис.1). Для получения растворов АВРВІ подобран новый комплексный растворитель на основе смеси ДМСО-метанол-гидроокись калия [3].



Рис. 1 Схема синтеза АВРВІ [3]

В работе исследовано влияние концентрации полимера (3-9%), температурного режима (20-50°C), содержания в системе метанола (9-60%) на реологическое поведение растворов АВРВІ. Раствор с содержанием полимера 9% является уже сильно структурированной системой с псевдопластичным поведением и близкими значениями динамических модулей. Обнаружено, что введение метанола приводит к снижению вязкости раствора, позволяя значительно увеличивать концентрацию полимера в прядильном растворе.

Для растворов АВРВІ смоделирован процесс осаждения методами оптической интерферометрии и модельного метода капли. Показано, что вода является наилучшим осадителем для мокрого формования растворов с концентрацией выше 5%. Подкисление воды растворами ортофосфорной кислоты для деактивации щелочи и повышения огнестойкости волокна [4], хотя и не приводит к образованию дефектов, но способствует неравномерному осаждению.

На лабораторном стенде мокрого формования отработаны режимы формования. Показано, что раствор хорошо перерабатывается мокрым способом, при этом слабо подвержен фильерной, ориентационной и термовытяжке. Достигнута максимальная кратность вытяжки около 2,4.

В результате сформованы образцы комплексной нити (Рис.2 а). Изучение механических свойств показало, что полученное АБПБИ волокно обладает высокими механическими характеристиками: предел прочности на разрыв $\sigma = 550$ МПа, модуль упругости = 18 ГПа, удлинение при разрыве = 4% при средней толщине волокна = 15 мкм. Обнаружено, что получаемое волокно обладает выдающейся стойкостью к кислороду, обладая значениями кислородного индекса более 83 даже без предварительной обработки антипиренами.

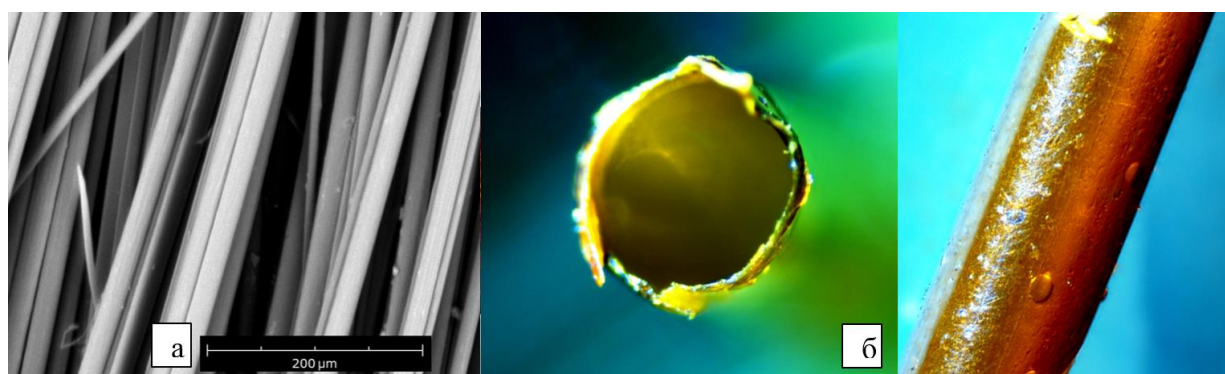


Рис. 2 Фотография (СЭМ) волокна АБПБИ, полученного мокрым методом (а) и фотографии (оптическая микроскопия) скола и поверхности полого АБПБИ волокна (б).

На примере разработанных растворов и подобранных осадителей был смоделирован процесс получения полого волокна и получены образцы (диаметр 660 мкм, толщина стенки ≈ 40 мкм) (Рис.2 б), что открывает возможность процесса непрерывного получения полых АБПБИ волокон мокрым способом.

1. Tashvigh A. A. et al. "Robust polybenzimidazole (PBI) hollow fiber membranes for organic solvent nanofiltration." *Journal of membrane science* 572 (2019): 580-587.
2. Ponomarev I. I. et al. "Synthesis and Properties of New 2, 3, 5, 6-Tetraaminopyridine-Based Polyheteroarylenes." *Doklady Chemistry*. Vol. 485. No. 1. Pleiades Publishing, 2019.
3. Ponomarev I. I. et al. "New possibilities for the synthesis of high-molecular weight poly (2, 5 (6)-benzimidazole) and studies of its solutions in DMSO-based complex organic solvent." *Russian Chemical Bulletin* 69.12 (2020): 2320-2327.
4. Kongstein O. E. et al. "Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes." *Energy* 32.4 (2007): 418-422.

Работа выполнена при поддержке Российским Научным Фондом (проект №17-79-30108).

Смесевые растворы целлюлозы с сополимерами ПАН в N-метилморфолин-N-оксиде

Combined solutions of cellulose and PAN in N-methylmorpholine-N-oxide

*Виноградов М.И. *, Макаров И.С., Голова Л.К.*

ИНХС РАН, 119991, Москва, Россия

m.i.vinogradov1989@gmail.com

Перспективным направлением создания новых прекурсоров УВ являются композиционные волокна на основе ПАН и целлюлозы - второго по значимости прекурсора УВ. Высокая растворимость ПАН и целлюлозы в общем растворителе – метилморфолиноксиде (ММО) открывает реальные возможности получения как белых, так и черных (УВ) новых композиционных волокон, на основе целлюлозы и ПАН с высокими механическими и специальными свойствами.

С помощью метода оптической микроскопии было исследовано фазовое состояние и морфологические особенности смесевых растворов целлюлозы и сополимеров ПАН в различных кристаллогидратах ММО при 120⁰С. Показано, что полученные смесевые растворы двухфазны и представляют собой эмульсии. Морфологическая картина смесевых растворов зависит от природы используемого ПАН и предыстории получения растворов. Деформационное воздействие на эмульсии приводит к трансформации морфологии растворов от капельно-матричной до фибриллярной. Установлено, что континуальность высоковязкой целлюлозной фазы сохраняется в широком интервале составов смеси в пределах от 9:1 до 1:9, а с увеличением содержания фазы ПАН в системе выше соотношения 1:1, обе фазы становятся непрерывными с взаимопроникающей фазовой структурой.

Исследование растворов методом ИК-спектроскопии показало, что между функциональными группами целлюлозы и сополимера ПАН в растворе ММО возникают специфические взаимодействия. Обработка полученных из растворов смесевых волокон селективным растворителем ДМФА позволила полностью удалить ПАН из волокна, что подтверждает именно специфическую природу (электроно-донорно-акцепторную, диполь-дипольную и т.д.) реализующихся взаимодействий.

Исследование реологических свойств смесевых растворов, во всем интервале фазовых составов смесевых растворов в непрерывном и динамическом режимах при температурах 110-130⁰С показало, что характер реологического поведения смесевых систем является прямым следствием структурно-морфологических превращений в смесевых системах.

Уникальная природа ММО, сочетающего в себе высокую донорность, основность и наличие в молекуле активного кислорода, инициирует протекание в ПАН наряду с вышерассмотренными реакциями протекание реакций циклизации и более глубоких структурно-химических превращений ПАН в зависимости от температуры растворов.

В отличие от термической устойчивости растворов целлюлозы в ММО, вязкость растворов ПАН, как прямое следствие химических превращений в системе при повышенных температурах, не остается постоянной.

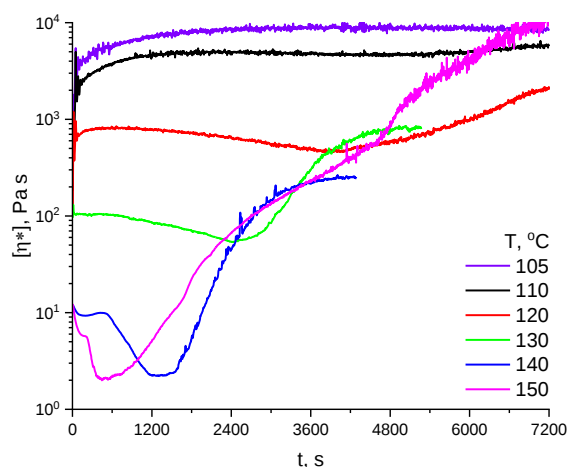


Рисунок 1. Временная зависимость комплексной вязкости 30% раствора ПАН при различных температурах.

Одновременно с уменьшением вязкости цвет раствора меняется от светло- до темнокоричневого. Изменения цвета растворов ПАН и исследуемых смесевых растворов при температуре 120°C, как показали проведенные ИК-исследования, обусловлены протеканием при температуре, превышающей 120°C, образования циклических структур и формированием в макромолекулах областей полисопряжения.

Таким образом, совокупность выявленных закономерностей свидетельствует о том, что уже в процессе высокотемпературного растворения и формирования смесевых растворов целлюлозы, и ПАН в ММО в ПАН протекают процессы циклизации и дегидратации, аналогичные процессам, протекающим при термоокислении волокон ПАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФГ грант (№17-79-30108).

Новые экспресс-методы исследования для подбора условий формирования плоских и полуволоконных мембран

New high-throughput techniques for optimization of casting conditions of flat-sheet and hollow fiber membranes

Волков А.В.¹, Анохина Т.С.¹, Борисов И.Л.¹, Василевский В.В.¹

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

avolkov@ips.ac.ru

Большинство промышленных полимерных мембран, которые сегодня широко применяются в процессах очистки воды, разделения газов и выделения целевых компонентов, представляют собой полупроницаемые полимерные пленки или полые волокна толщиной стенки меньше 500 мкм. Эксплуатационные и разделительные свойства таких мембран определяются не только природой полимерного материала, но и пористой структурой мембраны, которая формируется в процессе ее получения вследствие осаждения полимерного раствора нерастворителем. Прежде чем применить мембрану необходимо провести комплекс исследований, включающий ряд стадий: 1) выбор полимерного материала; 2) подбор оптимального состава формовочного раствора (концентрация, растворитель, добавка, нерастворитель); 3) получение самой мембраны на многофункциональном исследовательском лабораторном комплексе; 4) исследование структуры, механических свойств и производительности с помощью дорогостоящего оборудования, и пилотных установок. Для этого в лабораторных условиях при варьировании любого из компонентов формовочной смеси готовят большие объемы растворов (50 – 300 мл в зависимости от конфигурации мембраны), из которых получают мембраны (от метра и до сотен метров) и каждую исследуют с точки зрения пористой структуры и транспорта разделяемых компонен-тов. В настоящей работе представлены новые экспресс-методы исследования возможности применения полимерных материалов для получения полимерных мембран, подбора оптимальных составов прядильного раствора и условий формирования и предварительной оценки морфологии, механических и мембранных свойств [1, 2].

Один из новых экспресс-методов разработан в ИНХС РАН для определения скорости осаждения полимерного раствора в “ограниченном” слое [1]. Метод заключается в визуализации процесса получения мембраны с помощью оптического микроскопа и видео камеры (Рис. 1).

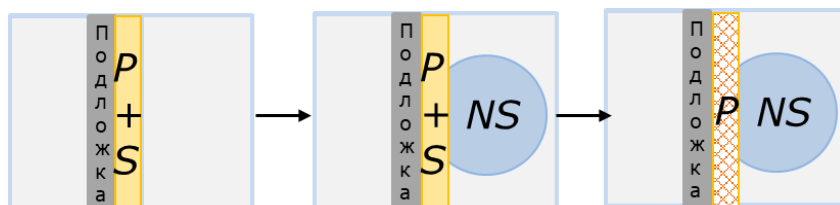


Рис. 1. Новый метод исследования кинетики в “ограниченном” слое.

Это позволяет определить не только скорость осаждения полимерного раствора, но и оценить пористую структуру и транспортные характеристики будущей мембраны. Кроме того, определение времени осаждения полимерного раствора дает возможность подобрать высоту воздушного зазора в “сухо-мокрое” методе и длину осадительной ванны в “мокрое” методе формирования мембраны.

Другой экспресс-метод основан на применении нового автоматического манипулятора (Рис. 2) для получения экспериментальных мини-образцов полволоконных мембран, которые используют для исследования морфологии, механических, транспортных и разделительных характеристик [2]. Применение автоматического манипулятора позволяет в 15 раз сократить время формирования экспериментальных образцов по сравнению с многофункциональным научно-исследовательским лабораторным комплексом. С точки зрения потребления компонентов литейного раствора, манипулятор снижает стоимость процесса в 30 раз и расход воды на осаждение и промывку в 8000 раз.

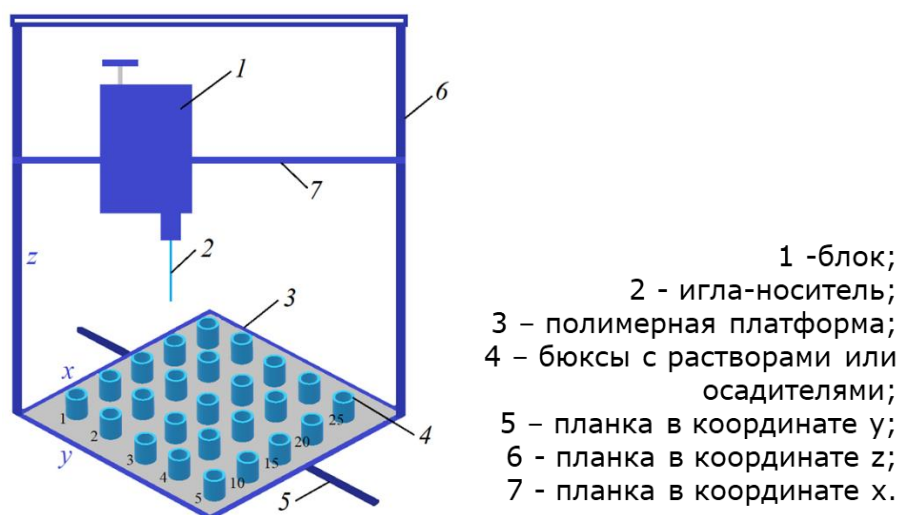


Рис. 2. Новый манипулятор для получения тестовых образцов полых волокон

Результаты получены при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-29-17040 мк) и Российского Научного Фонда (проект №20-79-00343).

1. Anokhina, T. Phase Separation within a Thin Layer of Polymer Solution as Prompt Technique to Predict Membrane Morphology and Transport Properties / T. Anokhina, I.Borisov, A.Yushkin, G.Vaganov, A.Didenko, A.Volkov // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12 №12. – P. 2785.
2. Anokhina, T. Express Method of Preparation of Hollow Fiber Membrane Samples for Spinning Solution Optimization: Polysulfone as Example / T. Anokhina, A.Raeva, S.Makaev, I.Borisov, V.Vasilevsky, A.Volkov // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11 №6 – P. 396.

**Реология пищевых гидрогелей на основе рыбной желатины,
модифицированной полисахаридами из гидробионтов**
**Rheology of food hydrogels based on fish gelatin modified by polysaccharides from aquatic
organisms**

Воронько Н.Г., Колотова Д.С., Кучина Ю.А., Деркач С.Р.

ФГАОУ ВО «Мурманский государственный технический университет»

183010, г. Мурманск, ул. Спортивная, 13

voronkonikolay@mail.ru

Одним из приоритетных направлений развития современной пищевой индустрии является создание функциональных структурированных (гелеобразных) продуктов питания. Традиционно в качестве пищевого желирующего агента используется желатина из млекопитающих. В связи с неприемлемостью рядом групп населения употребления в пищу такой желатины по причине нарушения этнокультурных и религиозных норм, а также риском прионных заболеваний, остро стоит вопрос поиска альтернативных источников желатины. Перспективной альтернативой желатине из млекопитающих может быть рыбная желатина, использование которой в производстве структурированных пищевых продуктов также частично решит проблему утилизации отходов рыбоперерабатывающей промышленности. Однако, рыбная желатина (особенно из холодноводных видов рыб) по причине особенностей своего аминокислотного состава обладает менее выраженной гелеобразующей способностью, чем желатина из млекопитающих. Кроме того, гидрогели на основе рыбной желатины обладают редуцированными реологическими характеристиками. Поэтому предлагается модифицировать рыбную желатину добавками ионных полисахаридов из гидробионтов (каппа-каррагинан, альгинат натрия, хитозан).

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

Исследования комплексообразования в биополимерных смесях рассмотрены как ключ к разработке методов направленного регулирования реологических параметров и температур гелеобразования/плавления комплексных пищевых биополимерных гелей путём супрамолекулярного конструирования комплекса-прекурсора «полисахарид – рыбная

желатина» с заданной структурой в объёме исходной водной дисперсии. Рассмотрены различные типы реологического поведения гелей, сформированных полиэлектролитными комплексами «ионный полисахарид–рыбная желатина», в условиях сдвиговой деформации при постоянной скорости сдвига и в режиме динамического механического анализа. Обобщены результаты исследований влияния добавок ионных полисахаридов из гидробионтов на реологические свойства гелей рыбной желатины.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-016-00118).

**Влияние магнитного поля на реологические свойства систем
полиэтиленгликоль – аэросил – наночастицы железа и
полидиметилсилоксан – аэросил – наночастицы железа**
**Effect of magnetic field on rheological properties of polyethylene glycol-aerosil-iron
nanoparticles and polydimethylsiloxane-aerosil-iron nanoparticles**

Вшивков С.А., Русинова Е.В.

sergey.vshovkov@urfu.ru

Актуальность исследований магнитных жидкостей обусловлена их широким применением в современных технологиях: в качестве вакуумных уплотнителей, жидких подшипников, амортизаторов и демпферов, в ультразвуковой дефектоскопии; в магнитогидростатических сепараторах, в измерителях наклона, ускорений и давления, в медицине (в качестве магнитоуправляемого транспортирующего, рентгеноконтрастного вещества и для гипертермии опухолей). Увеличение вязкости магнитных жидкостей под действием магнитного поля (магнитореологический эффект) было обнаружено экспериментально в 50-ые годы прошлого века для систем на основе карбонила и оксида железа. Для понимания внутренней физической природы магнитовязкого эффекта требуются новые данные о влиянии магнитного поля и деформирующего течения на динамику таких систем. Так, например, до сих пор данные о влиянии концентрации магнитной жидкости и скорости ее деформирования на магнитореологический эффект малочисленны.

В настоящей работе изучено влияние магнитного поля на вязкость магнитореологических суспензий полиэтиленгликоль – аэросил – наночастицы железа и полидиметилсилоксан – аэросил – наночастицы железа. Магниточувствительные системы представляли собой суспензии наночастиц оксида кремния (SiO_2) и железа (Fe) в ПЭГ и ПДМС. Исследовали: нанодispersный порошок железа ($d_w=150$ нм, $S_{\text{уд}} = 8.3$ м²/г, $\rho = 7.874$ г/см³); аэросил – коллоидный диоксид кремния (SiO_2) ($d_w=250$ нм, $\rho = 2.2$ г/см³); ПЭГ с $M_n=400$ и ПДМС с $M_n=3.4 \times 10^4$.

Магнитными характеристиками микрочастиц Fe являются величины коэрцитивной силы $H_c = 11.7$ кА/м и остаточной магнитной индукции $B_r = 100$ мТл, рассчитанной по величине удельной остаточной намагниченности в нулевом внешнем магнитном поле. В качестве дисперсионной среды использовали глицерин «ЧДА» фирмы «Вектон». Суспензии готовили смешением ПЭГ с наночастицами аэросила (1) и ПДМС с наночастицами аэросила (2). Концентрации оксида кремния составляли 4.2% масс. и 2.0% масс. в системах 1 и 2 соответственно. Измерения вязкости раствора проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1, рабочий узел которого был изготовлен из маломанитного вещества – латуни. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства суспензий использовали два магнита: 1 – создающий магнитное поле с напряженностью

$H_{\perp}=3.7$ кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора, 2 – создающий магнитное поле с напряженностью $H_{\parallel}=3.6$ кЭ и направлением силовых линий, параллельным оси вращения ротора. Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле, может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя. При работе генератора возникает тормозящий момент, который называется электромагнитным моментом M_e [29]. В результате при измерении напряжения сдвига деформируемых растворов фиксируемое значение получается больше истинного на величину, связанную с электромагнитным моментом. Для учета электромагнитного момента была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух. Истинное значение напряжения сдвига для дисперсий получали как разницу между измеренной величиной и определенной по корректировочной зависимости для одной и той же скорости сдвига. При ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора магнитный поток через вертикальное сечение ротора равен нулю. Следовательно, электромагнитный момент также равен нулю. Рабочий узел с раствором при 293 К помещали в магнитное поле, выдерживали 40 минут и определяли вязкость в магнитном поле при увеличении скорости сдвига. Для исследования релаксационного характера реологического поведения магнитных жидкостей измерения проводили в два этапа: при увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от 0 до 14 с^{-1} (нагрузка) и последующем уменьшении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от 14 до 0 с^{-1} (разгрузка). Время эксперимента составляло 10 мин.

Магнитное поле приводит к увеличению вязкости суспензий в 20 – 300 раз. Концентрационная зависимость влияния магнитного поля на вязкость систем описывается кривой с максимумом. Кривые зависимости вязкости от скорости сдвига при нагрузке и разгрузке не совпадают, что свидетельствует о релаксационном характере процесса течения.

Новые возможности метода усталостных испытаний резин в условиях знакопеременного изгиба с вращением

New possibilities of fatigue tests of rubbers at superposition of alternative bending and rotation

Гамлицкий Ю.А.^{1,2}, Кочерга А.Б.^{1,2}, Веселов И.В.¹

¹⁾ ООО НПКЦ ВЕСКОМ;

²⁾ РТУ МИРЭА ИТХТ

gamlit48@mail.ru

Предлагается усовершенствование методики проведения усталостных испытаний резиновых образцов в форме гантелей в соответствии с ГОСТ 10952-75 Резина. Методы определения усталостной выносливости при знакопеременном изгибе с вращением (ЗПИ) [1].

Отличия метода ЗПИ от многократного растяжения в другом виде напряжённо-деформированного состояния (НДС), а также в том, что испытания в методе ЗПИ происходят при частоте деформации 2760 мин^{-1} . На машинах МРС-2 и УР-500 при многократном растяжении от 200 до 500 мин^{-1} . Тем самым при прочих равных условиях на построение усталостных кривых Веллера в методе ЗПИ требуется ~ 10 раз меньше времени, что важно, если учесть, что шинная резина должна выдерживать $\sim 5 \cdot 10^7$ циклов до разрушения при деформациях, близких к эксплуатационным.

Преимущество метода ЗПИ в скорости испытаний имеет и отрицательные стороны. Образцы-гантели греются существенно больше, чем образцы-лопатки. ГОСТ на ЗПИ [1] требует, чтобы в процессе испытаний температура испытываемых образцов в установившемся режиме (примерно через 30 мин. после начала испытаний) не колебалась более чем на $\pm 2.5^\circ\text{C}$. На практике оказывается, что разброс по температурам достигает 10°C и более. Причиной этого могут быть как не совсем одинаковые условия фиксирования гантелей в зажимах, так и некоторый разброс в размерах гантелей. Играет свою роль и качество смешения. По этим причинам метод ЗПИ не слишком широко используется в научных центрах исследования резины.

В данной статье предлагается усовершенствование обработки результатов усталостных испытаний методом ЗПИ для превращения описанных недостатков в достоинства. Мы исходим из того, что резина во всех испытываемых гантелях достаточно однородна по свойствам, и отличие в температурах саморазогрева в процессе испытаний связано только с разной эффективной деформацией разных образцов.

При проведении усталостных испытаний предлагается измерять температуру поверхности образцов $T_{i,k}$ ($i=1, \dots, 6$ – число одновременно испытываемых образцов; k – номер позиции на приборе, определяющей величину угла изгиба гантели) лазерным

инфракрасным термометром или подобным прибором с точностью измерения температуры 0.1С.

Средняя температура всех образцов на позиции **k**:

$$T^{cp}_k = (T_{1,k} + T_{2,k} + T_{3,k} + T_{4,k} + T_{5,k} + T_{6,k})/6. \quad (1)$$

Выполняем то же самое на позиции прибора **k+1** и находим T^{cp}_{k+1} . По формулам из [1] определяем номинальную величину деформации гантели в позициях **k** и **k+1**: $\varepsilon^{ном}_k$ и $\varepsilon^{ном}_{k+1}$. Далее определяем величину коэффициента

$$\delta = (\varepsilon^{ном}_{k+1} - \varepsilon^{ном}_k) / (T^{cp}_{k+1} - T^{cp}_k). \quad (2)$$

Этот коэффициент связывает разницу деформаций между позициями **k+1** и **k** с разницей средних температур саморазогрева образцов при испытаниях на этих позициях. Т.к. разница в деформациях между соседними позициями достаточно мала, ~ 0.03 , то зависимость между приращениями температуры и деформации можно считать линейной.

Следующий шаг состоит в том, чтобы по отклонению истинной температуры каждого образца $T_{i,k}$ от среднего на данной позиции значения T^{cp}_k рассчитать то эффективное значение деформации $\varepsilon^{эфф}_{i,k}$, которое соответствует температуре образца:

$$\varepsilon^{эфф}_{i,k} = \varepsilon^{ном}_k + \delta(T_{i,k} - T^{cp}_k) \quad (3)$$

В результате такой обработки результатов испытаний мы имеем не усреднённую, а эффективную величину деформации каждого из шести образцов, испытываемых одновременно на одной позиции **k**. Теперь мы можем при построении кривых Веллера указывать не одну точку, соответствующую средней ходимости при номинальном значении деформации для данной позиции подвижного захвата, а все шесть точек, у каждой из которых будет своя эффективная деформация и соответствующая ей величина циклов до разрушения данного образца.

Рассчитанные по реальным температурам эффективные деформации испытываемых образцов-гантелей позволяют более точно прогнозировать показатели усталостной выносливости. Ещё одним преимуществом предлагаемой методики является отказ от необходимости выполнения требований ГОСТ по соблюдению близости температур всех испытываемых образцов.

Разработанную методику рекомендуется применять при обработке результатов усталостных испытаний методом ЗПИ разных резин.

1. ГОСТ 10952-75 Резина. Методы определения усталостной выносливости при знакопеременном изгибе с вращением.

Некоторые необоснованные представления в науке об эластомерах

Some unfounded hypotheses in elastomer science

Гамлицкий Ю.А.^{1,2)}, Мудрук В.И.³⁾

¹⁾РТУ МИРЭА ИТХТ; ²⁾ООО НПКЦ ВЕСКОМ; ³⁾МГТУ им. Н.Э Баумана

gamlit48@mail.ru

Надмолекулярные образования (НМО) в аморфных полимерах (эластомерах).

60-х годах XX века активно развивались представления о наличии упорядоченных структур в аморфных полимерах [1,2]. Сторонники наличия НМО в аморфных полимерах опирались на ряд умозрительных заключений. Например, в пользу наличия упорядоченности, по их мнению, говорит высокая плотность аморфных полимеров (плотность аморфного полимера всего на 10% ниже плотности закристаллизованного). Однако моделирование показало ошибочность такого предположения. Ещё в начале 70-х годов прошлого века в физической лаборатории Л.С. Присса (НИИ шинной промышленности) были изготовлены модели Стюарта и проведены реальные эксперименты по укладыванию полиметиленовых цепочек в плотный блок без соблюдения кристаллической упаковки. Оказалось, что плотность аморфного полиэтилена ~ 0.9 от плотности кристалла полиэтилена. Тем самым был опровергнут основной довод сторонников НМО о невозможности достаточно плотной упаковки полимерных цепей в аморфном состоянии без предположения об их межмолекулярной упорядоченности.

В пользу отсутствия дальнего порядка, характерного для НМО, свидетельствует наличие высокоэластичности, отсутствие термодинамических аномалий при разбавлении, равенство гидродинамического радиуса макромолекулы в полимерном теле и в тетра-растворителе, данные рентгенографии, исследования зависимости оптических свойств от приложенного механического поля и многое другое. Важно, что не было ни одного убедительного эксперимента в пользу наличия таких образований, в том числе и современными методами зондовой микроскопии. Появление ряда однозначных экспериментов по рассеянию медленных нейтронов должно было, казалось, положить конец этой дискуссии (см. [3], гл. 6). Вывод: представления о наличии надмолекулярных образований в аморфных полимерах являются необоснованными. Эта ветвь развития полимерной науки ничего не дала для технологии в практическом смысле. Тем не менее, и в настоящее время появляются работы, использующие представления о НМО.

Сетка наполнителя в вулканизатах. Практически во всех работах, посвящённых явлению усиления резин, обсуждаются вопросы образования перколяционных структур в виде сеток, образованных контактирующими между собой агрегатами наполнителя. Наличием сажевых сеток пытаются объяснить упрочнение наполненных резин, электропроводящие свойства. Что касается упрочнения, то это предположение не

выдерживает критики, ибо непрерывная сажевая сетка, даже если бы она и была в вулканизатах, разрушилась бы при 2-3% деформации, ибо сажевые сетки жёсткие и не обладают свойством высокоэластичности. Наличие электропроводности также не очень давно получило объяснение не за счёт сажевых контактов, а за счёт особого явления проводимости в стеклообразных полимерах [4]. Кроме того, экспериментальными методами показано [5,6], что сажевые структуры в вулканизатах не образуют непрерывных сеткообразных образований. Показано, что наличие после смешения неразрушенных агломератов ведёт лишь к ухудшению комплекса эксплуатационных свойств резин. Вывод из этой части доклада: агрегаты наполнителя не образуют в вулканизатах сеточных структур. Предложена теория, объясняющая все отличия наполненных вулканизатов от ненаполненных без привлечения понятия о сажевой сетке.

Каландровый эффект в вулканизатах. Понятие о каландровом эффекте было описано, например, в [7], где приведена таблица с разными свойствами резиновых смесей в разных направлениях. Этот бесспорный для сырых резиновых смесей факт затем повсеместно распространился и на вулканизаты. Однако достоверных экспериментов о наличии каландрового эффекта в вулканизатах в литературе не обнаружено.

В работах [8-9] статистически достоверно показано, что анизотропии свойств резин в разных направлениях, т.е. каландрового эффекта, не обнаружено.

1. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. О строении линейных полимеров, «Коллоидный журнал», 1957, т. 19, № 2, с. 131;
2. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967.
3. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства // М: Наука, 1979, 248 с.
4. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоёв широкозонных полимеров // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
5. Гамлицкий Ю.А., Молчанов С.П. Возможности зондовой микроскопии в исследованиях эластомеров // В кн.: Сб. докладов 16 симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов». М.: ООО «Научно-технический центр «НИИШП», 2005. Т. 1. С. 91-103.
6. Свистков А.Л., Морозов И.А., Солодько В.Н., Ужегова Н.И. Использование атомно-силовой микроскопии для анализа структуры и свойств эластомерных нанокомпозитов // В кн.: Сб. докладов 26 симпозиума «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов». М.: ООО НПКЦ ВЕСКОМ, 2015. С. 18-24.
7. Догадкин В.А. Химия и Физика каучука // Госхимиздат, Москва, Ленинград, 1947 г., 421 с.
8. Сахаров М.Э., Власко А.В., Парицкая З.А., Гамлицкий Ю.А., Басс Ю.П. Влияние температурно-временных условий испытаний на показатели упругопрочностных свойств резин и резинокордных систем. Каучук и резина, 1997, № 3, с. 7-9.
9. Сахаров М.Э. Исследование влияния времени вылежки на стабильность свойств шинных резин и резинокордных композитов: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.06.- Москва, МИТХТ, 2000.- 169 с.

Реологические свойства смеси хитозана и Pluronic F-127 в процессе фазового перехода жидкость – гидрогель

Rheological properties of a mixture of chitosan and Pluronic F-127 in the process of phase transition liquid - hydrogel

Гегель Н.О., Харламов В.Н., Шиповская А.Б.

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»*

GegelNO@yandex.ru

Термочувствительные гидрогели, способные претерпевать золь-гель переход при нагревании или охлаждении, перспективны для применения в качестве систем доставки лекарственных веществ и снижения их вводимой дозы, а также мукоадгезивных матриц с высоким терапевтическим эффектом в месте введения [1, 2]. В качестве термочувствительного гелеобразующего агента в таких системах используют сополимер полипропиленоксида и полиэтиленоксида – Pluronic, который в смеси с хитозаном может образовывать термочувствительные гидрогели с собственной биологической и фармакологической активностями. Одним из информативных методов оценки влияния температуры на структурные и фазовые изменения таких полимерных смесей является ротационная вискозиметрия.

В настоящей работе изучены реологические свойства смеси водных растворов гидрохлорида хитозана (ХТЗ·HCl) и Pluronic F-127 (Pl F-127) в широком диапазоне соотношений компонентов и температур. Установлено, что при 4°C все исследуемые композиции ХТЗ·HCl : Pl F-127 имеют близкие значения вязкости, а кривые течения описываются реограммами вязкости ньютоновских жидкостей. При температуре 25°C вязкость композиций ХТЗ·HCl : Pl F-127 с соотношением компонентов до 4.0 : 10.0 мас.% не зависит от напряжения сдвига, а с повышением содержания Pl F-127 на реограммах фиксируется еще и область структурной вязкости. При 37°C для всех соотношений наблюдается фазовый переход жидкость – гидрогель и реализуются кривые течения структурированных композиций с пределом текучести. Построены температурные зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от содержания компонентов в смеси. Определен диапазон соотношений ХТЗ·HCl : Pl F-127, в котором гелирование системы при температуре живого организма (37°C) не превышает 3-5 мин. Выбраны составы наиболее оптимальные для получения термочувствительных гидрогелей. Показана их высокая эффективность при лечении инфекционных заболеваний крупного рогатого скота [3].

2. Mahinroosta M., Farsangi Z.J., Allahverdi A., Shakoory Z. // Materials today chemistry. 2018. Vol.8. P.42-55.
3. Харламов В.Н., Гегель Н.О., Шиповская А.Б. и др. // Положительное решение о выдаче патента на изобретение по заявке №2020121815.

Влияние растворителя на стабильность струи полимерного раствора при истечении

Effect of solvent nature on polymer solution arising jet stability

Герасименко П.С., Кузин М.С., Скворцов И.Ю.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

gerasimenko11507@yandex.ru

Традиционные способы растворного формования имеют ряд недостатков, таких как поперечная неоднородность формуемого волокна, необходимость применения каскадов осадительных ванн и их регенерации. Решить данные проблемы способна разработанная недавно технология механотропного формования, основанная на фазовом разделении струи раствора под действием растяжения.

Данная работа является поисковым исследованием влияния растворителя на реологическое поведение растворов полиакрилонитрила и процесс волокнообразования в процессе истечения из капилляра.

В качестве объектов исследования был выбран полиакрилонитрил, растворяемый в серии растворителей, отличающихся сродством к полимеру. Для этого, согласно теории Хансена, были рассчитаны значения энергий взаимодействия полимера и растворителя, и, согласно полученным значениям, подобран ряд одно- и многокомпонентных растворяющих ПАН систем: диметилсульфоксид, диметилацетамид, диметилформамид, N-метилпирролидон, и смеси диметилсульфоксида с ацетоном, диметилформамида с метанолом и пропиленкарбонатом.

Методом капиллярной вискозиметрии разбавленных растворов были определены значения характеристической вязкости, изменяющейся в диапазоне от 1,1 до 1,7 дл/г. По углам наклона рассчитаны константы Хаггинса, указывающие на сродство полимера к растворителю, и сопоставлены с расчетными данными по Хансену.

Методом ротационной реометрии для серий растворов разных концентраций построены кривые течения. Показано наличие характерной области наибольшей ньютоновской вязкости, уменьшающейся по мере роста концентрации полимера в растворе.

По ее значениям построены зависимости вязкости от концентрации для разных систем. Для низких концентраций отмечено, что вязкость растворителей вносит существенный вклад в вязкость растворов. В области концентраций выше точки кроссовера вязкость начинает резко расти, что обусловлено взаимодействием полимер-полимер, которое приводит к образованию флуктуационной сетки зацеплений. В плохих растворителях образуется более плотная сетка зацеплений, что сказывается на величине вязкости.

На следующем этапе работы изучен процесс растяжения струй в области концентрации образования сетки зацеплений, утоняющихся под действием силы тяжести и капиллярных сил. Изучение процесса растяжения капель проводили с помощью установки на основе капиллярного реометра, выступающего в роли высокоточного дозатора. Раствор подавали в стеклянный короб с сухим воздухом. Процесс утонения фиксировали с помощью длиннофокусного микроскопа и высокоскоростной камеры, перемещаемой вдоль волокна с помощью электродвигателя.

Получены серии фотографий, по которым определены скорости утонения струй и длины тонких волокон, образующихся между фильерой и падающей каплей раствора. Определено, что растворитель влияет на процесс фазового разделения струи раствора при растяжении за счет двух основных параметров: сродства к полимеру и собственной вязкости. Наиболее стабильно процесс волокнообразования растворов ПАН реализуется в смеси ДМСО-ацетон.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №17-79-30108).

Технологии производства керамических материалов и изделий сложной формы

Laboratory technology of preparing ceramic matters and articles of complex shape

Говоров В.А. Митюков А.В. Локонов А.Н.

ФГБОУ ВО «НИУ МЭИ», ИНХС РАН

vitaly-govorov@yandex.ru

В работе описываются принципы разработки керамических красок, чернил, шликеров для литья под давлением и керамических паст для 3Д печати.

Активное развитие технологий производства керамики началось в 50 годах прошлого века. До этого керамическое производство в основном занималось изготовлением огнеупоров для футеровки печей, домн и литейных. Требования к такой керамике были не слишком высокими, а форма изделий была простой. В середине века в других областях появился запрос на создание тугоплавких материалов устойчивых к окислительным средам. Развитие атомной энергетики, реактивной авиации, космическая программа вызвали огромный спрос на прочные материалы устойчивые к окислению и горению. Это потребовало создание керамических изделий с высокой и контролируемой плотностью, сложной формы, хорошей точностью по размерам и высокой воспроизводимостью. Использование керамических материалов позволило по-другому взглянуть на ряд существующих элементов ряда аппаратов и механизмов, где от материалов требуется повышенная устойчивость к температуре, окислению, твердости или истиранию. Также использование керамики позволило существенно уменьшить вес ряда изделий. Для примера можно привести то, что использование керамических тормозных колодок в железнодорожном транспорте позволило увеличить скорость торможения составов без риска разрушения тормозов. Это сделало возможным создание высокоскоростного железнодорожного транспорта. Использование керамических инструментов позволило значимо повысить точность и скорость обработки твердых материалов. Отдельного упоминания достойны керамические материалы для электрохимических ячеек топливных элементов и накопителей тока. Эти изделия требуют точного контроля состава микроструктуры и формы керамических элементов что предъявляет повышенные требования к разработке этих материалов.

В докладе приводится общая методология разработки составов высоконаполненных керамических паст, красок сложного состава, шликеров, керамических чернил. Особое внимание уделяется взаимосвязи гранулометрического состава частиц и вязкоупругости и пластичности паст и высоконаполненных шликеров. В работе приводятся основные принципы измельчения керамических порошков и описываются основные проблемы возникающие при реализации различных способов измельчения и диспергирования частиц. Также в работе приводится детальная методология процесса стабилизации суспензий в которой реология дисперсных систем играет роль ключевого инструмента разработчика.

**Ротационная реометрия с использованием платформы Kinexus
производства компании Netzsch Geratebau**
**Rotational rheology measurements with exploring Kinexus platform produced by Netzsch
Geratbau**

Говоров В.А.

В докладе представлены возможности платформы Kinexus для определения реологических характеристик жидких и т.н. мягких материалов. Платформа Kinexus оснащена воздушным подшипником с максимальной чувствительностью и самым широким диапазоном крутящего момента в сочетании с беспрецедентными вертикальными (осевыми) возможностями управления платформой Kinexus для проведения расширенных реологических испытаний. Уникальное программное обеспечение rSpace с предустановленной последовательностью операций позволяет полностью регулировать схему испытаний, чтобы исследователи могли настраивать и исследовать адаптированные реологические протоколы испытаний.

Реометр Kinexus объединяет в себе технологические инновации, которые обеспечивают гибкость реологических испытаний и протоколов – для испытаний в режиме контролируемого сдвига и нормальной силы.

Платформа позволяет проводить все режимы реологических испытаний – контроль напряжение сдвига, контроль скорости сдвига и деформации в режиме осцилляции с регулируемой амплитудой для точного контроля истории деформации образца.

Уникальный интерфейс программного обеспечения rSpace, обеспечивающий гибкость при настройке испытаний: от полностью настраиваемой схемы испытания для выполнения сложных современных исследований до функций стандартных рабочих процедур (SOP) с предустановленной последовательностью операций.

Для платформы представлен широкий выбор измерительных систем, предназначенных для определения реологических свойств неньютоновских жидкостей и пластичных (полужидких) материалов, включая дисперсии, эмульсии, растворы полимеров и ПАВ, пасты и гели.

Умная функция распознавания конфигурации с полностью автоматической настройкой и обратной связью с пользователем для Обеспечение высокой надёжности данных за счёт интеллектуального автоматического распознавания геометрий и конфигурирования системы с обратной связью – информированием о состоянии.

Уже в базовой комплектации предусмотрено полное протоколирование истории эксперимента, с момента загрузки образца в реометр – потому что для обеспечения надежности реологических данных для сложных неньютоновских материалов необходимо контролировать всю предысторию еще до начала измерения.

Уникальные модули температурного контроля кассетного типа: автоматическое распознавание и конфигурирование (технология plug and play), простое и быстрое подключение, все коммуникации интегрированы.

Многофункциональность конструктивного исполнения модулей температурного контроля с возможностью замены нижней плоскости – эффективное решение, позволяющее легко конфигурировать измерительные системы и обеспечивающее максимум функциональности при измерении.

Влияние полиариленэфиркетона на процесс отверждения эпоксиаминной композиции

Effect of polyarylenesulfone on crosslinking epoxyamine composition

Горбунова И.Ю.¹, Полунин С.В.¹, Крючков И.А.², Онучин Д.В.¹, Кербер М.Л.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

²Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова

giy161@yandex.ru

Технология получения композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров во многом определяется особенностями их отверждения. Поэтому изучение процесса отверждения эпоксидных связующих является актуальным.

В работе исследовали влияние полиариленэфиркетона (ПАЭК) на особенности процесса отверждения связующего на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя – диаминодифенилсульфона.

Процесс отверждения изучали методами ротационной и осцилляционной вискозиметрии на реометре Anton Paar MCR 302, методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Germany). Эксперимент проводили в диапазоне температур от 160 до 200°C.

Введение модификаторов не меняет общего характера кинетики процесса отверждения, однако, приводит к незначительному снижению скорости реакции. Вероятно, уменьшение скорости отверждения обусловлено тем, что добавление термопластичного компонента приводит к повышению вязкости реакционной смеси.

Калориметрическим методом исследовали влияние модификатора на кинетику отверждения; этот метод использовался для изучения изменения степени превращения в процессе отверждения в изотермическом и неізотермическом режиме; «калориметрическая» степень отверждения определяется по относительному количеству тепла, выделившегося к моменту времени t . Было показано, что на начальном этапе процесс отверждения описывается уравнением второго порядка, на последних стадиях процесса отверждения целесообразно использовать уравнение, учитывающее эффект автоторможения. Также изучали влияние модификатора на изменение энергии активации в процессе отверждения, в том числе с применением изоконверсионного подхода.

Для оценки степени превращения после перехода в диффузионную область использовали уравнение Ди Бенедетто. Определили зависимость констант в уравнении Рабиновича от времени при разных температурах и содержаниях ПАЭК.

Реология высококонцентрированных обратных эмульсий, содержащих в качестве дисперсной фазы пересыщенный раствор нитрата аммония
Rheology of high-concentrated reverse emulsions containing as disperse phase supersaturated solution of ammonium nitrate

Гостев А.И., Карабанов И.С., Сивцов Е.В.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Московский пр., 26

qa81@rambler.ru

Высококонцентрированные эмульсии представляют собой особый объект реологических исследований, т.к. не вписываются ни в одну стандартную схему реологического поведения [1]. В данной работе исследована реология обратных высококонцентрированных эмульсий, дисперсной фазой которых является пересыщенный водный раствор нитрата аммония, а дисперсионной средой – индустриальное масло. Интерес к ним вызван широким применением таких эмульсий в качестве эмульсионных взрывчатых композиций [2]. Рецептура исследованных эмульсий включает в себя нитрат аммония – 75%, дистиллированную воду – 18%, жидкое углеводородное топливо (индустриальное масло И-20А) – 5% и маслорастворимый эмульгатор – полиизобутилен сукцинамид 2% (указано массовое содержание). Эмульсия готовится за счет диспергирования в углеводородной фазе насыщенного при 80°C водного раствора нитрата аммония. Почему при охлаждении до комнатной температуры не происходит кристаллизации соли в течение долгого времени (месяцы) объяснено в [2]. Очевидно, что при таком соотношении компонентов невозможна упаковка дисперсной фазы в виде сферических капель одинакового размера. В данном случае оно обеспечивается как за счет полидисперсности капель по размеру, так и благодаря их деформации (рис. 1).

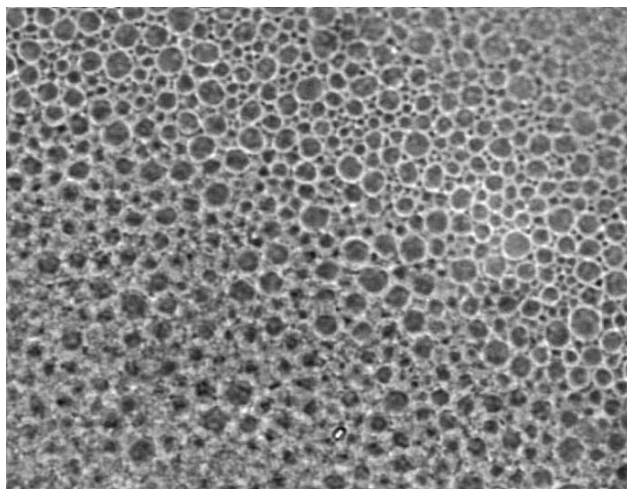


Рисунок 1 – фотография высококонцентрированной эмульсии насыщенного водного раствора нитрата аммония в индустриальном масле.

Такая плотность упаковки приводит к явлению, названному стеклованием, по аналогии со стеклованием высокомолекулярных соединений при потере ими сегментальной подвижности. В данном случае речь идет о потере подвижности дисперсной фазы за счет крайней стесненности упаковки. Это приводит к проявлению такими эмульсиями упругости, характерной для гелей. Зависимости модуля упругости эмульсии от частоты в осцилляционном эксперименте подтвердили ее гелеподобность (рис. 2). Во всем диапазоне частот модуль упругости превышает модуль потерь (не показан на рисунке). «Деликатность» эмульсий проявляется в чувствительности эксперимента к условиям его проведения. Приведенные зависимости получены при величинах зазора 0.3-0.5 мм и амплитудах колебаний 0.01-0.1%, находящихся в пределах линейности вязкоэластичных свойств. Они демонстрируют повторяющуюся тенденцию незначительного уменьшения модуля G' с уменьшением частоты, но не идентичны.

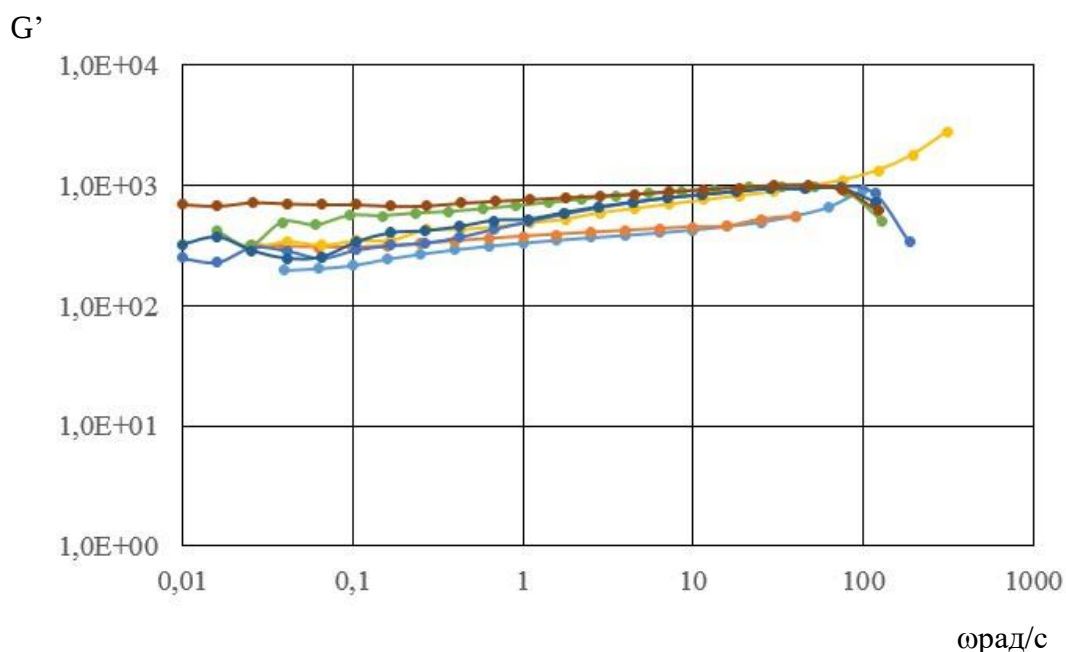


Рисунок 2— Частотные зависимости модуля упругости, полученные при варьировании параметров эксперимента (величины зазора и амплитуды колебаний).

1. Малкин А.Я., Куличихин В.Г. Структура и реологические свойства высококонцентрированных эмульсий. Современный взгляд. // Успехи химии. – 2015. – Т.85, №8. – С.803-825.
2. Устойчивость пересыщенного состояния капсулированных растворов / Е.Е. Бирик, И.С. Карабанов, Е.В. Сивцов, И.Ю. Денисюк // Коллоидный журнал. – 2020. – Т.82, №5. – С. 548-552.

Расширенное уравнение Рейнольдса для неньютоновской смазки с верхней конвективной моделью Максвелла

An extended Reynolds equation for non-Newtonian lubrication with the upper convected Maxwell model

Григорьев Б.С., Елисеев А.А.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.*

eliseev0@mail.ru

В некоторых задачах теории смазки, возникающих в практических приложениях, влияние неньютоновских эффектов оказывается значительным. В ряде случаев эти эффекты вызваны полимерной природой смазки, которая приводит к тому, что смазочный слой при нагружении проявляет как вязкие, так и упругие свойства. В частности, такое поведение характерно для авиационных герметиков, присутствие которых оказывает значительное влияние на сборку современных авиационных конструкций.

Одним из способов описать явление вязкоупругости является применение верхней конвективной модели Максвелла. В данной работе выводится новое модифицированное уравнение Рейнольдса для указанной модели. Это уравнение описывает распределение давления жидкости Максвелла в приближении тонкого слоя, обобщая классическое уравнение Рейнольдса ньютоновской смазки. Данное уравнение может быть названо расширенным, поскольку в нем учитывается полная структура верхней конвективной производной в отличие от существующих аналогов, где эта структура обычно значительно упрощается.

Использование расширенного уравнения Рейнольдса для решения задач вязкоупругости требует нахождения напряжений жидкости и решения уравнений реологического закона для верхней конвективной модели Максвелла. В работе рассматривается численная схема решения задач вязкоупругой смазки на основе выведенного уравнения. В основе схемы лежит смешанный подход, в котором уравнения реологического закона решаются полулагранжевым методом, а расширенное уравнение Рейнольдса – методом конечных объемов.

Для верификации численной схемы была рассмотрена задача о смазочном клине в двух- и трехмерной постановке. При малых числах Деборы получено хорошее согласие численного решения с соответствующим асимптотическим, выведенным ранее для двумерной постановки. При умеренных числах Деборы ($De > 0.1$) наблюдается заметное расхождение решений, что согласуется с природой асимптотического решения. В ряде работ предлагается использовать материальную производную вместо верхней конвективной в реологическом законе жидкости Максвелла. В работе проведено сравнение результатов

расчета с использованием данных производных, которое показывает, что в задачах смазки упрощение верхней конвективной производной должно использоваться с большой осторожностью.

*Упомянутые в тексте сообщения результаты были поддержаны Российским Фондом
Фундаментальных Исследований (проект №20-38-90023).*

Особенности течения вязкоупругих жидкостей в длинных и коротких капиллярах

Specifics of viscoelastic liquids flow in long and short capillaries

Гуменный И.В.

Институт нефтехимического синтеза им А. В. Топчиева Российской Академии Наук

gumennyi@ips.ac.ru

Капиллярная вискозиметрия - один из самых широко используемых методов для тестирования полимерных жидкостей. Однако интерпретация экспериментальных данных является трудной задачей, требующей учета различных поправок. Одной из наиболее используемых поправок является введение “входовой поправки”. Считается, что она суммирует все возможные эффекты, влияющие на коррекцию конечного результата. При этом адекватного и универсального метода предварительной оценки данного параметра для вязкоупругих полимерных жидкостей не существует, хотя принято считать, что доминирующая составляющая дополнительных потерь напрямую связана с особенностями течения вблизи капилляра и перестройкой профиля скорости внутри капилляра.

Вязкоупругое поведение во многих случаях создает дополнительные потери и отвечает за потери давления в потоке через короткие капилляры. При этом дополнительные потери энергии могут иметь место и в неупругих жидкостях.

В настоящей работе был проведен анализ физического смысла в различиях результатов измерения вязкости, полученных с помощью двухкапиллярного метода. Исторически, такой прибор был создан для одновременного определения сдвиговой (на длинном капилляре) и продольной вязкостей (на коротком). Последний восходит к публикации Когсвелла. [1]

В настоящей работе представлены экспериментальные данные, полученные при систематическом исследовании особенностей течения через два капилляра расплавов полиэтиленов с разной молекулярной массой и их смесей. Данные капиллярной вискозиметрии дополнены результатами измерений их вязкоупругих свойств. Полученные экспериментальные результаты показали, что двухкапиллярный метод не дает оснований для точного определения «вязкости при растяжении» для вязкоупругих жидкостей. Разница между потерями при течении через длинные и короткие капилляры рассматривается в терминах «входовой поправки». Было показано, что она определяется числом Вайссенберга, характеризующим вязкоупругие свойства полимерных жидкостей. Поэтому, упругость полимеров является основным физическим фактором, ответственным за дополнительные потери при течении через короткий капилляр.

1. F. N. Cogswell, “Converging flow of polymer melts in extrusion dies,” Polym. Eng. Sci. 12, 64–73 (1972). <https://doi.org/10.1002/pen.760120111>

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-38-90010

Морфология и механические свойства композиций ПЭ-ПП. Изотропные пленки и экструдаты

Morphology and mechanical properties of PE-PP compositions: isotropic films and extrudates

Гусева М.А., Герасин В.А., Шклярчук Б.Ф.

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

guseva@ips.ac.ru, gerasin@ips.ac.ru

Методом смешения в расплаве приготовлены композиции разного состава на основе ПП и ПЭВП (ПЭ277), из которых горячим прессованием получали пленки. С помощью оптической микроскопии было установлено, что при содержании второго полимера до $\varphi \approx 30\%$ мас. смесь ПЭ-ПП имеет структуру обычной дисперсии: домены округлой формы размером 1-6 мкм равномерно распределены в изотропной матрице. С увеличением концентрации второго полимера происходит инверсия фаз и образуется система из двух непрерывных матриц. Образцы с такой морфологией имеют очень низкую деформируемость.

В работе [Krajenta J., Pawlak A., Gałęski A. Formation of polypropylene nanofibers by solid state deformation during blending with molten polyethylene //Polimery, 2015, v.60, №10, p.664-666] было показано, что путем экструзии через фильеру частицы дисперсной фазы (ПП) можно деформировать и превратить в вытянутые эллипсоиды, а в предельном случае – фибриллы нанометрового диаметра, обладающие большим усиливающим эффектом. При различных диаметрах фильеры и скорости экструзии из смесей ПП-ПЭВП с содержанием ПП 5-25% были приготовлены экструдаты. Найдено, что структура и механические характеристики экструдатов данной серии незначительно отличаются от аналогичных характеристик изотропных пленок такого же состава. По всей видимости, это обусловлено слишком высокой температурой экструзии (150-160° С), необходимой для данной группы композиций, при которой цепи ПП быстро разориентируются при выходе из фильеры.

ПЭНП 107-02К имеет более низкие температуры плавления и кристаллизации, чем ПЭВП 277, поэтому температуру экструзии смесей с ПЭНП 107-02 К удалось понизить до 130° С. Полученные таким образом экструдаты имеют более высокие механические показатели, чем пленки такого же состава с изотропной структурой. Подбор оптимальных параметров экструзии будет продолжен для получения композиций с более высоким фактором формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00168 а)

Реологические свойства водных растворов полиакриловой кислоты и поливинилового спирта и их смеси

Rheological properties of aqueous solutions of polyacrylic acid and polyvinyl alcohol and their mixtures

Евтушенко А.М.¹, Крашенинникова И.Г.¹

¹ФГБОУ ВО МГУПП, г. Москва, РФ, Волоколамское шоссе, д.11

igkrashenin1@rambler.ru

Для выбора оптимальных условий нанесения композиции на бумажную основу и исследования взаимодействия полиакриловой кислоты (ПАК) и поливинилового спирта (ПВС) в поле сдвиговых деформаций исследовались реологические свойства их водных растворов, а также их смеси. В работе использовали ПВС марки «Сандиол» 2497М, ПАК получали предварительным синтезом в водном растворе с $MM \approx 10000$. Измерения проводили на приборе RheoStress 1 (НААКЕ) с системой конус-плоскость в CR-режиме со скоростью сдвига $\dot{\gamma} = 0,003 - 1000 \text{ с}^{-1}$ при температуре 10, 20, 40, 50°C.

Вязкость смеси ПАК и ПВС выше вязкости исходных компонентов во всем диапазоне измерений. Обращает на себя внимание тот факт, что вязкость смеси полимеров неаддитивна относительно вязкости растворов индивидуальных полимеров.

Это проявляется в наличии экстремума на зависимости η от $\dot{\gamma}$. Такое поведение системы характерно для температур 10 и 20°C (рис.1). Существующее в литературе объяснение такого рода поведения систем связано с возникновением структуры, основанной на интерполимерном взаимодействии. Интенсивность этого взаимодействия возрастает при взаимной ориентации макромолекул в потоке. Этот фактор является определяющим для возникновения максимума на кривой $\eta \sim \dot{\gamma}$ в области значений $\dot{\gamma}$, равной 100 с^{-1} .

В рассматриваемой системе, представляющей собой смесь ПАК и ПВС, основной вклад в интерполимерное взаимодействие вносит электростатическое притяжение между кислородом карбоксильной группы ПАК и водородом гидроксильной группы ПВС. Такого типа взаимодействие определяет влияние температуры на поведение системы. С ростом температуры уменьшается энергия этого взаимодействия, что находит свое отражение в уменьшении значения η в экстремальной точке на кривой зависимости η от $\dot{\gamma}$. При $t=40^\circ\text{C}$ величина экстремума приближается к чувствительности прибора. Обнаруженная особенность поведения системы определяет условия нанесения раствора смеси ПАК и ПВС на бумажную основу для формирования защитной пленки.

Следует отметить, что в области действия малых скоростей сдвига водные растворы полимеров и их смеси ведут себя как бингамовские жидкости в интервале температур 10 - 50°C (Таб.1), т.е. $\tau=f(\dot{\gamma})$ - линейна или $\tau=\tau_0 + \eta_{\delta} \dot{\gamma}$, τ_0 , η_{δ} - значения предельного напряжения

сдвига и пластической вязкости соответственно. Значения коэффициентов соответствуют предельному напряжению сдвига и пластической вязкости.

Согласно данным, представленным в таблице 1, пластическая вязкость смеси полимеров ПАК и ПВС выше, чем индивидуальных компонентов, причем для смеси полимеров вязкость в области низких скоростей деформации растет, а при высоких значениях скорости деформации падает с увеличением температуры.

Таблица 1

Т°С	ПАК, 5%, водный р-р		ПВС, 5%, водный р-р		ПВС+ПАК, смесь (2,5 : 2,5)% водный р-р	
	$\tau_0 \cdot 10^3$, Па	η_δ , Па·с	$\tau_0 \cdot 10^3$, Па	η_δ , Па·с	$\tau_0 \cdot 10^3$, Па	η_δ , Па·с
10	1,3	1,113	0,007	0,005	0,012	0,916
20	3,7	0,385	0,002	0,0038	0,004	0,922
30	1	0,935	0,001	0,003	-	-
40	4,4	0,681	0,007	0,003	0,004	5,362
50	-	-	0,153	0,003	0,025	21,797

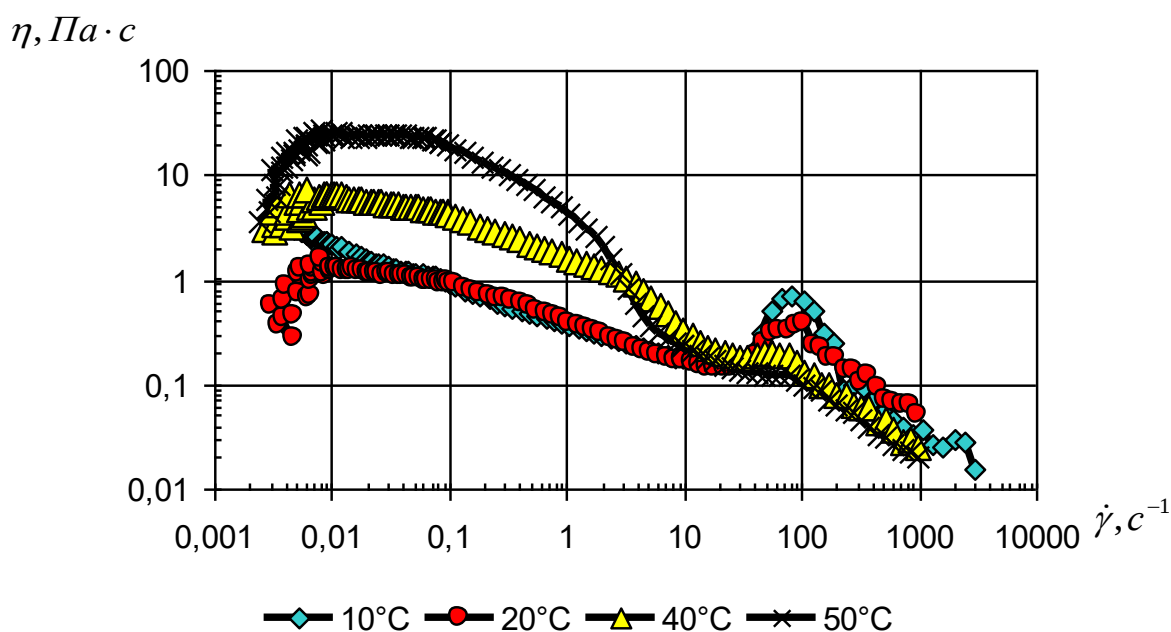


Рис. 1. Зависимость изменения вязкости от скорости деформации водного раствора смеси полимеров ПВС и ПАК (2,5%: 2,5%) при разных температурах

Показано, что, изменяя содержание полиакриловой кислоты в системе, можно направлено корректировать значения вязкости в смеси полимеров, обеспечивая оптимальные условия получения пленочного покрытия на бумажной основе.

Структурно-механические свойства биоразлагаемых пленок на основе крахмала и агар-агара

Structure-mechanical properties of bio-destructive films based on starch and agar

Ермагамбетова А.Д., Ерлан Г.Е., Тюсюпова Б.Б., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Tazhibayeva_s@mail.ru

Накопление в окружающей среде твердых бытовых отходов становится одной из первостепенных задач как для экологов, так и для муниципальных органов. Полимерные изделия, которые не подвержены окислению, могут храниться годами даже при очень высоких перепадах температуры и давления. В этой связи проблема создания биоразлагаемых пищевых упаковок и способов регулирования их прочностных характеристик становится особенно актуальной.

Методами реологии, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии оптимизированы условия получения гелей и биопленок на основе агар-агара, желатина, карбоксиметилцеллюлозы и крахмала. По морфологии гелей обосновано преимущество использования системы крахмал-агар-агар для получения биопленок, наиболее устойчивые гели и пленки крахмала и агар-агара образуются при их массовом соотношении 0,1-0,4.

На основе данных по массе разрыва, удлинению, воздухопроницаемости и сопротивлению проколу определены структурно-механические характеристики пленок крахмал-агар: прочность, деформация и модуль эластичности. Установлено, что с увеличением доли крахмала в смеси резко уменьшается прочность биопленок (0,0028 - 0,0023 МПа), однако деформация (0,067) и модуль эластичности (0,40-0,038 МПа) не претерпевают столь значительных изменений. По степени набухания пленки крахмал-агар-агар близки к пленкам индивидуального агар-агара.

Сравнение данных характеристик с таковыми для промышленного полимера – полиэтилена соответствующей толщины - показывает, что прочность полученных пленок на 4 порядка меньше прочности полиэтилена. Однако здесь следует отметить, что именно высокая прочность и является причиной глобальной проблемы – устойчивости к биоразложению пленок на основе полиэтилена и полипропилена. В то же время при массовом соотношении крахмал:агар-агар 0,1-0,4 прочность полученных пленок соответствует прочности жележных кондитерских изделий (0,0022 - 0,0045 МПа), что очень важно при рассмотрении возможности использования их в качестве покрытий кондитерских изделий, так как исходные полимеры – крахмал и агар-агар - широко используются в пищевой промышленности. Поэтому значений прочности в 0,0028 - 0,0023 МПа, наблюдаемых при массовом соотношении крахмал:агар-агар 0,1-0,4, достаточно для получения биоразлагаемых пленок.

Изучено влияние ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на прочностные, деформационные характеристики биопленок, различие в их действии обосновано отрицательной гидратацией ионов Ca^{2+} . Ионы Mg^{2+} способствуют структурированию системы за счет укрепления системы Н-связей, а ионы Ca^{2+} разрушают Н-связи, хотя сшивают макромолекулы углеводов по -COOH и OH-группам.

Показана возможность регулирования цвета биопленок с помощью пищевых красителей тартразина, индигокармина и антоцианов цветной капусты *Brassica oleracea*. Показано, что указанные пищевые красители увеличивают прочностные характеристики пленок до насыщения ими пленок, а затем уменьшают их. При этом краситель тартразин увеличивает эластичность пленок, что обосновано структурными особенностями его молекул. Сравнение центральной части структурных формул двух красителей показывает, что в молекуле индигокармина два пятичленных цикла прочно связаны двойной связью, по обе стороны стабилизированной Н-связями между атомами кислорода и водорода. Молекула тартразина представляется более гибкой в этой части, что предполагает и меньшую ее жесткость в смеси с крахмалом и агар-агаром. Соответственно, ее присутствие повышает эластичность пленки.

По результатам ИК-спектроскопических исследований пленок обоснована их биоразлагаемость.

Определение напряжений, вызывающих срыв потока кабельных компаундов различного состава

Measuring stresses causing a stream spurt of various cable compounds

Запорожников В.А., Аринина М.П., Макаров И.С., Виноградов М.И.

Технологический центр GAVARY GROUP основан в 2004 году и объединяет производственные, инжиниринговые и R&D команды в области создания полимерных материалов нового поколения.

COMPOLY®, входящий в состав Gavary Group - один из крупнейших в России производителей термопластичных компаундов и композиционных материалов, включающих в себя такие марки, как:

- Компаунды применимые для изготовления оболочки и изоляции гибкого кабеля, обладающие широким диапазоном твердости, эластичности, морозостойкости, стойкости к воздействию агрессивных сред.
- Безгалогенные компаунды, не содержащие в своём составе галогенов, отличаются высоким значением кислородного индекса, обладают высокой морозостойкостью и высокими физико-механическими показателями.
- Специальные марки изготовленные по техническим требованиям заказчика.

Вторым направлением работы является уникальное и единственное в России производство вспененных каучуков (в частности СКЭПТ) - материала, используемого в качестве технической теплоизоляции, а также в качестве уплотнителя с высокими показателями стойкости к действию солей и атмосферных воздействий (УФ-излучение, озон), широким температурным интервалом эксплуатации.

Третьим направлением работы является выпуск листовых вспененных и сшитых материалов с закрытой пористой структурой, обладающих заданным комплексом свойств, используемых в качестве демпфирующих, звуко- и теплоизоляционных матов, эластичных элементов, ложементов, прокладок, защитных конструкций и др.

Совместно с лабораторией №11 ИНХС РАН была проведена работа по исследованию скоростей сдвига при которых происходит срыв потока расплава образцов HFFR компаундов (состав указан в таблице №1).

Таблица 1. Усредненный состав безгалогенных компаундов.

Компонент	Описание	Масс.%
ЭВА	28% винил ацетата	28±3
Линейный ПЭНП		4
Концентрат малеинового ангидрида	Содержание МА 1%	4
Синтетический гидроксид алюминия	Осажденный, необработанный D50 1,5мкм	42±2
Природный гидроксид магния	С поверхностной обработкой	20±2
Антиоксиданты	Комплексные	0,5
Процессинговая добавка	Комплексная	1,5

Измерения проводились на капиллярном вискозиметре Rheoscope 1000 (CEAST, Италия). Перед испытанием все образцы сушили в термошкафу в течение 3.5 ч при 100°C, и затем термостатировались в приборе при 160°C в течение 5 минут под нагрузкой для уплотнения материала. Температура испытаний составляла 160°C.

Задавали скорость движения штока V , и регистрировали нормальную силу F , измеряемую обеспечивающую течение композиции через капилляр. Результаты измерений представлены в таблице 2. Величина напряжения сдвига была вычислена формуле:

$$\tau = \frac{P \cdot R}{2L}$$

где R – радиус капилляра; L – длина капилляра; P – давление, рассчитанное по формуле:

$$P = \frac{F}{\pi R^2}$$

Параметры капилляра: $L = 5$ мм, $R = 0.5$ мм.

Таблица 2. Результаты реологических испытаний образцов компаундов № 1, 2, 3 и 4.

V, мм/мин	F, Н				P, МПа				σ, МПа			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
20	1010	940	840	-	1287	1197	1070	-	64	60	54	-
40	1220	1200	1080	1050	1554	1529	1388	1338	78	73	69	67
100	1550	1400	1300	1400	1974	1783	1656	1783	99	89	83	89
160	1650	1610	1590	1540	2102	2051	2025	1962	105	104	101	98
200	1790	1710	1630	1630	2280	2100	2076	2076	114	102	104	104
354	-	1900	1850	1780	-	2420	2357	2268	-	121	118	113

Фотографии экструдатов №№1-4, полученных примерно в одинаковых условиях, приведены на рисунке 1.



Рис. 1. Микрофотографии экструдатов полученных при одинаковых условиях экструзии из образцов 1, 2, 3 и 4 (в порядке слева направо).

Самую сильную неустойчивость при течении расплава из капилляра вискозиметра демонстрировал образец №1. Для него появление шероховатости на поверхности появлялось при напряжении сдвига около 100 МПа. Более слабые проявления неустойчивости при течении расплава характерны для образца №4: при 113 МПа поверхность прутка была шероховатой. Наилучшие показатели течения показал образец №3, который не проявил в никаких признаков неустойчивости во всем диапазоне исследования. Чуть хуже вел себя образец №2 вероятно, это объясняется чуть худшим распределением частиц наполнителя в образце.

Реологические и морфологические характеристики новых жидкокристаллических сополиэфиров на основе ПЭТФ

Rheological and Morphological Features of Novel LC-Copolyesters Based on PET

Зуев К.В., Михайлов П.А., Куличихин В.Г.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

zuev@ips.ac.ru

Среди большого числа современных полимеров, перерабатываемых из расплава, полиэтилентерефталат (ПЭТФ) остаётся важнейшим крупнотоннажным полиэфиром для производства волокон, плёнок, объёмных изделий. Известные недостатки ПЭТФ (высокая скорость кристаллизации, низкая температура стеклования и др.) могут быть устранены путём химической модификации. Мы исследовали два синтетических подхода (Рис. 1) для получения новых сополиэфиров: 1) поликонденсация в расплаве смеси бис(2-гидроксиэтил)терефталата (БГЭТ) и 4'-ацетокси-4-бифенилкарбоновой кислоты (АБКК) в присутствии оксида сурьмы (III) в качестве катализатора; 2) ацидолизная переэтерификация ПЭТФ с АБКК в расплаве в присутствии тетрабутоксититана (ТБТ) в качестве катализатора. Полученные серии сополиэфиров (с различным содержанием бифенильных звеньев – фрагментов АБКК) были охарактеризованы комплексом физико-химических методов: ЯМР и ИК спектроскопия, РДА, ДСК-ТГА, реометрия, поляризационная оптическая микроскопия (ПОМ).

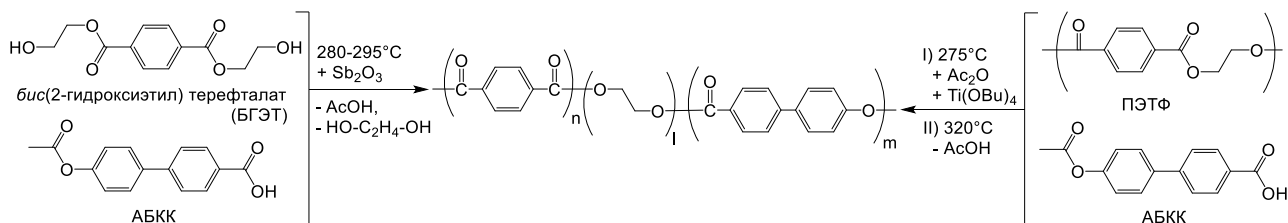


Рис. 1. Применённые подходы для синтеза сополиэфиров ПЭТФ.

Методом ЯМР-спектроскопии мы подтвердили, что полученные сополиэфиры имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекулах, а соотношение фрагментов терефталевой кислоты и бифенильных звеньев отвечает начальной загрузке мономеров. Согласно данным РДА, рефлексы, отвечающие кристаллической структуре ПЭТФ, полностью отсутствуют на дифрактограммах сополиэфиров, начиная с концентрации АБКК 40 мол. %. В то же время проявляется широкий дифракционный максимум, характерный для кристаллической фазы гомополимера гидроксибифенилкарбоновой кислоты.

Введение в ПЭТФ 40-80 мол. % бифенильных звеньев обеспечивает увеличение температуры стеклования сополиэфиров (до 100°C) и значительное снижение энтальпии их кристаллизации, вплоть до полной аморфизации. Кроме этого, для сополиэфиров на основе

БГЭТ-АБКК с высоким содержанием бифенильных звеньев происходит положительное смещение температуры начала потери массы (до 100°C относительно ПЭТФ), т.е. наблюдается повышение термостабильности. Напротив, для серии полиэфиров, полученных перэтерификацией, термостабильность остаётся на том же уровне, что и для ПЭТФ, или ухудшается.

Для расплавов сополиэфиров при 270-300°C было проведено комплексное исследование реологических характеристик методом ротационной реометрии. Образцы полиэфиров, полученных перэтерификацией, имеют значительно более высокие значения вязкости и компонент комплексного модуля в сравнении с поликонденсационными полиэфирами. С увеличением содержания жёстких бифенильных звеньев АБКК, происходит рост вязких и упругих характеристик полиэфиров, при этом величина тангенса угла механических потерь ($\tan \delta$) снижается, приближаясь к 1. Для жёсткоцепных полиэфиров это обычно свидетельствует о высокой упорядоченности макромолекул и присутствии доменного течения. Это также подтверждают кривые течения, полученные для образцов с низким (20 мол. %) и высоким (80 мол. %) содержанием АБКК в режимах увеличения и снижения скорости сдвига (Рис. 2). Обратная кривая течения сополиэфира с высоким содержанием жёстких бифенильных фрагментов демонстрирует три характерные для термотропных жидкокристаллических полимеров (ТЖКП) зоны: 1) вязкоупругое поведение с пределом текучести (доменное течение элементов ЖК фазы без изменения их ориентации); 2) квазиньютоновское течение ориентированных ЖК доменов; 3) резко неньютоновское поведение, вызванное фрагментацией и реориентацией ЖК доменов. Для изотропного расплава полиэфира с низким содержанием АБКК такого поведения не обнаружено. Для обнаружения мезофазных областей в расплавах сополиэфиров был использован метод ПОМ. Протяжённые ЖК области формируются в полиэфирах, содержащих более 60 мол. % АБКК, начиная с 270°C. Их количество и размер увеличиваются с ростом температуры и времени экспонирования. В охлаждённых расплавах мезофазные области сохраняются.

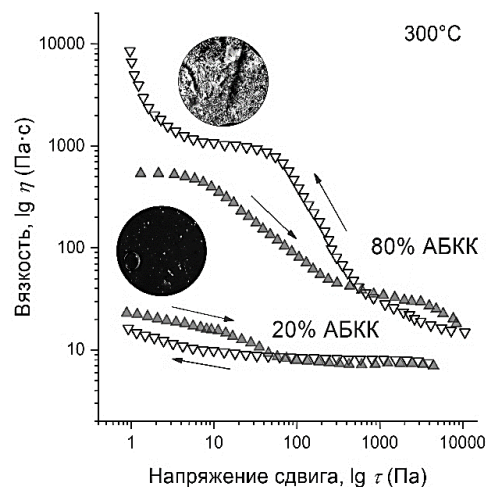


Рис. 2. Кривые течения сополиэфиров, а также микрофотографии расплавов через ПОМ.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №17-79-30108).

Динамическая взаимосвязь механического импульса с его потоком

Dynamical interdependence of a mechanical impulse with its flow

Иванов В.С.

ivsci@rambler.ru

Механический импульс единицы объёма среды (жидкости, реологического тела) есть вектор $i_i = \rho v_i$. Потоком вектора i_i будет тензор второго ранга π_{ij} (тензор плотности потока импульса), который для неподвижного наблюдателя имеет вид: $\pi_{ik} = (p_T + p_y) \delta_{ik} + \tau_{ik}$.

При условии действия внешней силы, отнесённой к единице объёма среды, ψ_i из общей системы дифференциальных уравнений переноса в обобщённой среде с начальной плотностью ρ_0 и вязкостью η для неподвижного наблюдателя имеем:

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot \frac{\partial^n i_i}{\partial t^n} = -\text{div}(\pi_{ik}) + \psi_i, \quad \sum_{n=0}^{\infty} b_n \cdot \frac{\partial^n \pi_{ik}}{\partial t^n} = -\frac{\eta}{\rho_0} \cdot \text{grad}(i_i). \quad (1)$$

Используем трёхмерное двустороннее интегральное преобразование Лапласа вместе с односторонним преобразованием Лапласа по времени:

$$\tilde{F} \equiv \tilde{F}(\chi, \varsigma, \xi, s) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_0^{\infty} f(x, y, z, t) e^{-st} dt \right) e^{-\xi z} dz \right) e^{-\varsigma y} dy \right) e^{-\chi x} dx.$$

Если до начального момента времени отсутствовали явления переноса механического импульса, то после интегрального преобразования в области изображения получаем самое общее решение уравнений (1). Если в начале координат источник силы ψ_i создаёт механический импульс в направлении оси x , то возникает линейный перенос механического импульса с потоками, включающими нормальное и касательные напряжения сдвига:

$$\tilde{I}_x = \frac{B \rho_0}{\eta(\gamma^2 - \chi^2 - \varsigma^2 - \xi^2)} \tilde{\Psi}_x, \quad \tilde{\Pi}_{xx} = -\frac{\eta \chi}{\rho_0 B} \cdot \tilde{I}_x, \quad \tilde{\Pi}_{xy} = -\frac{\eta \varsigma}{\rho_0 B} \cdot \tilde{I}_x, \quad \tilde{\Pi}_{xz} = -\frac{\eta \xi}{\rho_0 B} \cdot \tilde{I}_x.$$

Для реальной среды, в которой при течении одновременно идут процессы ползучести и релаксации, можно записать: $A_p = a_0 + a_1 s$, $B_p = b_0 + b_1 s$, $\gamma_p^2 = \frac{A_p B_p \rho_0}{\eta} = \frac{\rho_0}{\eta} \cdot (a_0 + a_1 s)(b_0 + b_1 s)$.

Для классической ньютоновской среды, обладающей только вязкостью и не способной к релаксации напряжений: $A_N = s$, $B_N = 1$, $\gamma_N^2 = \frac{A_N B_N \rho_0}{\eta} = \frac{\rho_0 s}{\eta}$.

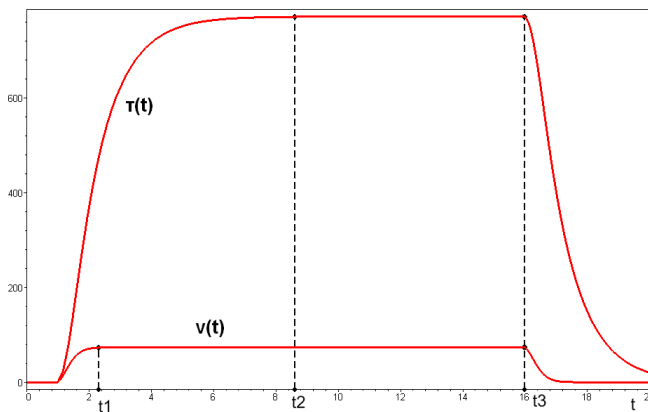
Если источник генерирует гармонические колебания силы ψ_i , то для частотного анализа используется подстановка $s = j\omega$, а любую функцию можно представить через произведение: $F(j\omega) = M(\omega) \cdot \exp[j\varphi(\omega)]$, где $\varphi(\omega)$ – сдвиг по фазе относительно источника.

Для реальной среды частотный анализ показывает, что в любой точке пространства колебания импульса и его потоков отстают по фазе от колебаний внешней силы. При этом колебания потоков отстают от колебаний импульса на величину фазового угла:

$$\Delta\varphi = \arctg \frac{\omega b_1}{b_0} = \arctg \frac{\eta\omega}{G_p}.$$

Из этой формулы видно, что запаздывание изменения потока зависит от релаксационных свойств среды: чем больше период релаксации, тем больше сдвиг фаз. В установившемся режиме течения и $\omega = 0$ импульс и его поток изменяются одновременно, что создаёт их взаимозаменяемость и возможность получения дифференциального уравнения распределения, например, импульса (скорости для несжимаемой среды) в пространстве (уравнение Навье-Стокса). Но, чем выше частота колебаний ω , тем больше от импульса отстаёт изменение его потока.

Отсутствие синхронности в изменении скорости и касательного напряжения видно на переходных процессах, наблюдаемых во время исследования реальных жидкостей на



приборе Вейлера-Ребиндера. Когда на пластинку подается внешнее воздействие постоянной величины, то скорость её движения устанавливается быстро в момент времени t_1 , но касательное напряжение растёт медленней до момента t_2 . В диапазоне от t_2 до t_3 скорость пластинки и касательное напряжение не изменяются до

прекращения внешнего воздействия в момент времени t_3 , после которого происходят быстрая остановка пластинки и медленная релаксация напряжения. Пропорциональность между скоростью и касательным напряжением наблюдается только в интервале между t_2 и t_3 . Но эта пропорциональность возникает не потому, что исчезает сдвиг фаз, а потому что скорость и касательное напряжение в любой момент времени имеют постоянное значение.

В классической ньютоновской среде отсутствуют процессы релаксации, поэтому поток пропорционален импульсу, что позволяет приводить систему (1) к уравнению Навье-Стокса. Частотный анализ показывает, что при отсутствии релаксации напряжений механический импульс и его поток по фазе опережают колебания источника, словно предсказывают их. В реальных динамических процессах явлений переноса такое невозможно.

Особенности реологии полимерных нанодисперсных материалов

Specifics of nanodisperse polymer materials rheology

Ильин С.О.

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

s.o.ilyin@gmail.com

В докладе на примере широкого круга систем рассмотрены особенности реологических свойств полимерных наноструктурированных материалов и нанодисперсных систем с высокомолекулярной составляющей. В частности, показано и объяснено специфическое структурообразование в разбавленных растворах полимеров, продемонстрирован золь-гель переход в дисперсиях наночастиц как следствие межмолекулярных водородных связей и адсорбции макромолекул, а также приведена обобщенная диаграмма реологического поведения коллоидных систем с полимерной матрицей. Результаты модельных исследований перенесены на природные нефтяные системы, неньютоновское поведение которых объяснено с позиции структурирования дисперсной фазы и стеклования непрерывной среды. Показано, что за стеклование нефти ответственны ее сверхразветвленные высокомолекулярные составляющие – асфальтены, поведение которых в углеводородных и полимерных средах схоже с поведением синтетических сверхразветвленных макромолекул в смесях с линейными полимерами.

Доклад выполнен за счет средств гранта РНФ № 19-79-10283.

Возможности новых реометров серии MCR. Модульная реометрическая система. Анализ твердых материалов и порошков.

Novel rheometers of MCR series: modular rheometric systems; analysis of solid materials and powderes

Карабельская О.А., Аверкиев С.В., Левин Д.М.

Компания Anton Paar - один из лидеров в производстве лабораторного и поточного оборудования. История компании началась с 1922 года и с тех пор она непрерывно развивается, постоянно совершенствуя свою продукцию, и разрабатывает новые линейки для решения широкого класса задач.

Одним из ключевых направлений производства лабораторного оборудования является производство реометров. Anton Paar в настоящее время предлагает самую широкую линейку реометров на рынке: представлены как приборы для контроля качества (вискозиметры серии ViscoQC и реометры RheolabQC), реометры для решения классических задач (серии MCR x2), высококласные реометры исследовательской серии MCR Evolution и, конечно, флагманская модель линейки MCR 702e (позволяет работать с двумя вращательными приводами или с линейным приводом для ДМА). Кроме того, доступно специальное высокотемпературное исполнение реометра с диапазоном измерений до 1750°C для анализа расплавов стекол, металлов, солей, шлаков.

Исследовательские модели реометров имеют высокий потенциал модульности и позволяют исследовать широкий спектр образцов: ньютоновские жидкости, вязкоупругие жидкости, пастообразные материалы, гели, пленки, твердые тела. Модульность реометров так же обеспечивает самый широкий на рынке температурный диапазон измерения: от – 160 до 1000°C.

Твердые материалы могут быть исследованы как в одном вращательном приводе, так и линейным приводом. Доступны такие режимы исследований как сжатие, изгиб, растяжение, кручение, термомеханический анализ.

Кроме того, большой интерес вызывает исследование трибологических свойств смазок с помощью реометра с использованием трибологической ячейки. Данная ячейка имеет так же возможность термостатирования и позволяет определить по кривой Штрибека эффективность смазки и помогает подобрать оптимальную рецептуру для получения наиболее эффективного материала.

Одной из последних разработок Anton Paar можно назвать ячейки для анализа порошков. Производитель предлагает на выбор две ячейки: ячейку сдвига и ячейку потока. Изменения относительной влажности и температуры могут сильно повлиять на свойства порошка. Что в свою очередь может оказать влияние на процессы переработки, транспортировки и хранения. С такими задачами сталкиваются производители пищевых

продуктов, химикатов или лекарственных препаратов, поскольку они могут серьезно повлиять на технологичность и качество продукции. Параметры, полученные с помощью ячейки сдвига, - когезия, функция потока, угол внутреннего трения - хорошо описывают изменения в свойства порошка.

Одной из задач, которую позволяет решить ячейка потока – это оценка эффективности гранулирования. Сегрегация порошков приводит к различным нежелательным эффектам, таким как колебания концентрации, неоднородности или летающая пыль во время переноса порошка. Промышленные смеси часто состоят из нескольких порошков, различающихся по форме, размеру и химической природе. В этих смесях часто бывает нелегко избежать сегрегации. Гранулирование часто используется для устранения этих различий путем получения агрегатов, с которыми легче работать. С помощью ячейки потока можно проанализировать склонность к сегрегации порошка до и после гранулирования, чтобы оценить эффективность процесса. Так же ячейка потока может быть использована для анализа сжимаемости, силы когезии, внутреннего трения.

Здесь представлена лишь небольшая часть возможностей реометров Anton Paar. Более подробную информацию можно получить у наших специалистов: paar@avroara-lab.com

Влияние парафинов на реологические свойства обратных водонефтяных эмульсий

Influence of paraffin waxes on the rheological properties of inverse water-in-oil emulsions

Колотова Д.С.¹, Simon S.², Деркач С.Р.¹

¹*Мурманский государственный технический университет,*

183010, Мурманск, ул. Спортивная, 13

²*Norwegian University of Science and Technology, Ugelstad Laboratory, N-7491, Trondheim, Norway*

kolotovads@mstu.edu.ru

Обратные водонефтяные эмульсии формируются на различных стадиях добычи нефти, начиная от этапа бурения и заканчивая этапом транспортировки. Как правило, формирование эмульсий происходит при движении смеси нефти и воды по трубопроводам, где создается наиболее интенсивное перемешивание. Содержание воды в эмульсиях на основе сырой нефти может варьироваться от следовых количеств до нескольких десятков процентов (80 % и более). Свойства таких эмульсий значительно отличаются от свойств сырой нефти, и зависят от состава нефти, объемного содержания воды и температуры.

Значительные трудности возникают при работе с парафинистыми и высокопарафинистыми типами нефти, в которых содержание парафинов может достигать 10–20 мас. %. При определенных температурах будут наблюдаться процессы гелеобразования и кристаллизации в масляной фазе эмульсии, которые существенно затрудняют процесс транспортировки нефти, особенно в условиях Арктического региона, характеризующегося пониженными среднегодовыми значениями температуры. Ниже температуры кристаллизации парафинов они формируют твердые кристаллы и могут взаимодействовать с каплями воды, образуя физическую сетку между каплями воды, что приводит к резкому увеличению вязкости нефтяных эмульсий. Формирование такой структуры происходит за счет агрегации кристаллов посредством меж- и внутримолекулярных нековалентных взаимодействий и зависит от концентрации парафина и размера кристаллов. Помимо прочего, на поверхности кристаллов парафинов могут осаждаться смолы, асфальтены, а также частички газовых гидратов. Все это способствует снижению пропускной способности трубопровода, росту капитальных затрат на транспортировку и значительным экологическим рискам.

В данной работе были изучены особенности реологического поведения обратных водонефтяных эмульсий в зависимости от содержания и типа парафинов в исследуемой системе. Получены температурные и концентрационные зависимости вязкости эмульсий, исследована кинетика гелеобразования в эмульсиях при охлаждении в статических и динамических условиях. Изучено вязкоупругое поведение эмульсий в режиме

периодических гармонических осцилляций в области линейной вязкоупругости. Показано, что с ростом концентрации парафинов в системе происходит резкое изменение реологических характеристик эмульсий при температурах, ниже температуры кристаллизации парафинов. Эмульсии, содержащие макрокристаллические парафины демонстрировали более высокие значения модуля упругости и напряжения сдвига.

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований
(проект № 16-58-20008).*

Особенности структуро- и фазообразования материалов на основе боридов титана в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования

Structure formation features of materials based on titanium borides during combustion processes combined with high-temperature shear deformation

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова

Российской академии наук

bazhin@ism.ac.ru.

Материалы на основе боридов титана обладают высокой температурой плавления и повышенными физико-механическими характеристиками, что позволяет их широко применять в различных отраслях промышленности [1,2]. Для получения компактных материалов на основе боридов титана используют, в основном, процессы спекания: горячее изостатическое спекание [3], искровое плазменное спекание [4] и др. К недостаткам имеющихся процессов можно отнести либо относительно длительное время спекания при высоких температурах (характерно для ГИП), либо ограничение по габаритным размерам получаемых образцов (характерно для SPS).

К альтернативным и перспективным методам получения компактных материалов относятся СВС-экструзия и свободное СВС-сжатие, которые сочетают процессы горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с высокотемпературным сдвиговым деформированием продуктов горения [5]. Процессы фазо- и структурообразования протекают за десятки секунд в условиях сдвиговых высокотемпературных нагрузок. Исходная смесь порошков представляет собой механически перемешанные частицы титана и бора. При подачи теплового импульса происходит химическое реагирование титана с бором и распространение волны горения по образцу. При прохождении волны горения через термопару регистрируется термограмма. Реагирование протекает через расплавление титана (температура плавления титана 1668 °С) и в области температур выше этого значения в материале наблюдается суспензия. Далее происходит капиллярное растекание титана по поверхности частиц бора благодаря смачиванию и действию капиллярных сил. В результате в волне горения происходит самопроизвольная гомогенизация шихты. Время нахождения титана в жидком состоянии, как видно из термограммы, составляет не более 1 с. Образование частицы TiB_2 и TiB начинается непосредственно в волне горения и продолжается уже за ее фронтом, где титановая матрица находится уже в пластичном состоянии. Формование материала возможно при достижении им температуры 0,7-0,9 от температуры плавления матрицы (в данном случае титана). Время

нахождения изучаемого материала в пластичном состоянии составляет около 4 с. Именно в этот температурно-временной интервал материал обладает пластичными свойствами и необходимо прикладывать внешнее давление для получения компактного материала (композита). Если на материал в этот момент воздействовать сдвиговым деформированием, реализуемом в методах свободного СВС-сжатия или СВС-экструзии, то за счет сдвига будет происходить ориентация макрообъемов и whiskers TiB вдоль направления течения материала. Таким образом, при синтезе материалов на основе боридов титана методами свободного СВС-сжатия и СВС-экструзии возникает механическая текстурированность, помимо кристаллографической.

1. Hayat M. D., Singh H., He Z., Cao P. Titanium metal matrix composites: an overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 121. P. 418–438.
2. Huang L. J., An Q., Geng L., Wang S., Jiang S., Cui X. P., Zhang R., Sun F. B., Jiao Y., Chen X., Wang C. Y. Multiscale architecture and superior high-temperature performance of discontinuously reinforced titanium matrix composites. *Advanced Materials*. 2020. 2000688.
3. Cai C., He S., Li L., Teng Q., Song B., Yan C., Wei Q., Shi Y. In-situ TiB/Ti-6Al-4V composites with a tailored architecture produced by hot isostatic pressing: microstructure evolution, enhanced tensile properties and strengthening mechanisms. *Composites Part B – Engineering*. 2019. Vol. 164. P. 546–558.
4. Feng H. B., Zhou Y., Jia D. C., Meng Q. C., Rao J. C. Growth mechanism of in situ TiB whiskers in spark plasma sintered TiB/Ti metal matrix composites. *Crystal Growth & Design*. 2006. Vol. 6. P. 1626–1630.
5. Столин А. М., Бажин П. М. Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия). *Теоретические основы химической технологии*. 2014. Т. 48, №6. С. 603–615. [Stolin A. M., Bazhin P. M. Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS Extrusion). *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2014. Vol. 48, № 6. P. 751–763.

Деформационно-сдвиговое поведение высоконаполненных металлополимерных композиций

Strain-shear behavior of high filled metal-polymer composition

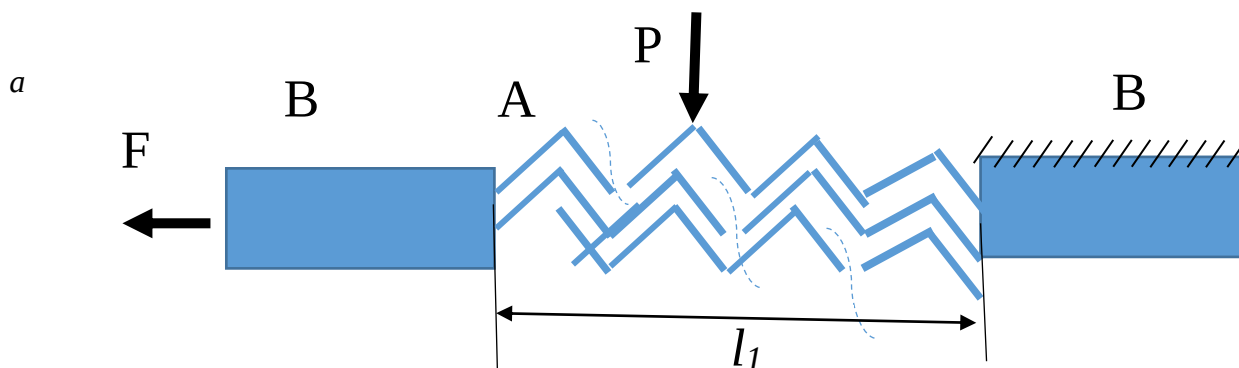
Котомин С.В.^{1,2}, Митюков А.В.¹

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

²МГТУ им. Н.А. Баумана

svk@ips.ac.ru

При исследовании деформационных свойств упруго-пластичных модельных композиций на основе порошка алюминия и полиэтиленгликоля в условиях сжатия нами было обнаружено значительное снижение модуля сдвига материала с ростом напряжения сдвига, причем с повышением напряжения сжатия этот эффект усиливается. Обычно модули упругости с ростом напряжения сжатия всегда повышаются. В отсутствии сжатия влияние напряжения сдвига на модуль проявляется незначительно. Для объяснения этого явления предлагается реологическая модель, основанная на концепции обратимого разрушения-восстановления адгезионных связей между частицами неорганического наполнителя с полимерной матрицей при деформировании высоконаполненной металлополимерной композиции. Модель является развитием модели Прандтля и состоит из двух основных элементов: набора упругих пружин А, которые могут разрушаться при определенном уровне напряжений, и фрикционных блоков В с меняющейся поверхностью трения:



F - усилие сдвига, P - нормальное давление. l_1 - длина связи при разрушении

Сдвиг приводит к растяжению упругих адгезионных связей между частицами. При достижении уровня прочности эти связи разрушаются и происходит необратимая пластическая деформация. После прекращения действия сдвигового напряжения в условиях постоянного сжатия связи восстанавливаются, но значение модуля сдвига в условиях сжатия снижается относительно начального уровня.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант (№17-79-30108).

Материалы для 3D-печати на основе полиарамидных волокон и термопластичного полиимида

Materials for 3D printing based on polyaramide fibers and thermoplastic polyimide

Крамарев Д.В.¹

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

DKramarev@gmail.com

Стремительное развитие аддитивных технологий в последние годы ставит задачу создания новых материалов, которые могли бы выдерживать экстремальные нагрузки и применяться в ответственных узлах изделий авиационной и космической техники. Использование армированных материалов методом послойного наплавления (Fused Deposition Modeling, FDM) позволит создавать изделия, которые будут эксплуатироваться при высоких температурах и знакопеременных нагрузках.

Основные задачи, стоящие перед исследователями, – подобрать оптимальный состав композиции и разработать технологический процесс для пропитки технических волокон. В настоящий момент разработаны составы, в которых в качестве армирующего волокна используются базальтовые и угольные волокна, в качестве пропитывающего состава – эпоксидные смолы, а в качестве термопластичного связующего – полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТГ). Однако такие материалы обладают низкой температурой эксплуатации и имеют высокий удельный вес.

В качестве альтернативы могут быть использованы материалы, полученные пропиткой арамидных волокон раствором полиамидокислоты (ПАК) в диметилформамиде. При термической обработке полученных препрегов ПАК превращается в полиимид (ПИ), обладающий высокой термостойкостью и термостабильностью. Различные сочетания технических волокон (химический состав, текст, содержание аппретов) и использование модификаторов свойств полиамидокислоты (циклобутилентерефталат с наноразмерными частицами) позволяют регулировать физико-механические и адгезионные свойства пропитанных волокон в широком диапазоне.

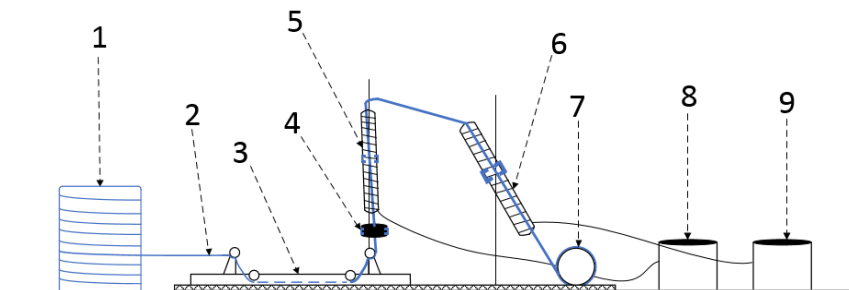


Рис. 1 Схема экспериментальной установки для пропитки волокон

1 – размотчик; 2- исходное волокно; 3- ванная для пропитки; 4- калибратор; 5,6 –
нагреватели; 7-намотчик; 8,9 – контроллеры температуры

Диапазон концентраций ПАК от 10 до 13 масс.% в растворе диметилформамида позволил получить волокна с максимальными степенью пропитки и пределом прочности при растяжении. Кроме того, была изучена зависимость физико-механических и адгезионных свойств волокон от степени имидизации полиимида. Также установлено, что композиции, содержащие однослойные углеродные нанотрубки, обладают токопроводящими свойствами. Изучение реологических особенностей растворов полиамидокислоты позволит усовершенствовать процесс пропитки волокон, а замена термопластичного связующего на более термостойкое (например, полиэфирэфиркетон или полиэфиримид) придаст импульс развитию технологии FDM-печати с армированными волокнами.

С использованием разработанных волокнистых материалов и 3D-принтера «Anisoprint» были напечатаны модельные бруски для определения прочностных свойств композиционных материалов.

*Упомянутые в тексте сообщения результаты в большей своей части были поддержаны
Российским Научным Фондом (проект № 17-79-30108).*

Параметры, определяющие утонение полимерной струи

Parameters determining thinning of polymer jet

Кузин М.С., Герасименко П.С., Скворцов И.Ю., Субботин А.В., Малкин А.Я.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

KuzMS@ips.ac.ru

Процесс механотропного формования волокон из растворов полимеров представляет большой научный и практический интерес. В отличие от классического мокрого или сухо-мокрого процесса, где струю раствора осаждают специальным составом, в случае механотропного формования фазовое разделение происходит по всему объему струи за счет сильного одноосного растяжения. Данное явление позволяет исключить осадительные ванны и значительно упростить и удешевить получение высококачественного, бездефектного волокна.

Для комплексного изучения течения полимерной струи была собрана специальная установка на базе капиллярного реометра, бокса с контролируемой атмосферой и высокоскоростной камеры, позволяющей осуществлять наблюдение в высоком оптическом и временном разрешении до 2 мкм и 10 мкс, соответственно.

В ходе работы исследована кинетика утонения струй при их течении из капилляра под действием силы тяжести в области стационарного течения (до образования бифуркаций). В качестве объекта исследования использовали концентрированные растворы полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде (ДМСО) с концентрацией от 10% до 25%. Данная серия позволила получить данные в широком диапазоне вязкоупругих свойств и скоростей истечения (3 порядка по вязкости и 2 порядка по скоростям). С помощью длиннофокусного микроскопа для различных объемных расходов были определены профили по длине струй для всего ряда концентраций. Предложены теоретические модели, основанные на обобщенном решении гидродинамического уравнения с учетом вязко-инерционных и капиллярно-инерционных сил. Модельные расчеты были сопоставлены с экспериментом, причем была обнаружена хорошая сходимость теоретических и экспериментальных данных вплоть до концентрации 20%. Показано наличие значимых отклонений для 25%-ных растворов, где ключевую роль начинают играть упругие силы.

Ключевой стадией механотропного процесса является фильерная вытяжка, при которой достигается высокая ориентация макромолекул до критического состояния с превалированием упругости, определяемого критерием Вайсенберга $Wi > 1$. Последний является произведением скорости деформации на время релаксации системы, т.е. определяется кинетикой утонения волокна и зависит от ряда параметров, таких как

вязкоупругие свойства исходного раствора, вязкость растворителя, характер взаимодействия полимер-растворитель, поверхностное натяжение и др.

Для определения влияния различных параметров на процесс волокнообразования было проведено исследование поведения полимерной струи и ее кинетики утонения. Особое внимание уделено изучению влияния влаги воздуха, оказывающей критическое влияние на процесс фазового разделения за счет инициирования фазового перехода, аналогичного происходящему при мокром способе формования. Для этого, на примере одного раствора при одинаковых условиях истечения получены волокна в диапазоне влажности до 70%. Показано, что повышение влажности приводит к загеливанию струи и образованию большого количества дефектов, что приводит к снижению механической прочности такого волокна.

Исследовано влияние молекулярной массы ПАН на стабильность непрерывного механотропного процесса. Показано, что в сухой атмосфере (до 5% влажности), растворы ПАН с M_w 85 кг/моль в ДМСО не образуют непрерывного волокна во всем диапазоне концентраций, при этом процесс истечения не является стационарным. Повышение концентрации приводит к образованию гель-волокна, упруго разрушающегося при вытягивании. Увеличение M_w до 250 кг/моль способствует стабилизации волокнообразования при той же влажности, открывая возможность реализации непрерывного механотропного процесса.

Далее была приготовлена серия растворов в смесях «хорошего», но относительно вязкого растворителя – ДМСО, и низковязкого «плохого» растворителя - ацетона (от 0 до 50% ацетона в ДМСО). Исследована реология смесевых растворов в течении сдвига и показано, что добавление ацетона в ДМСО способствует существенному снижению вязкости получаемых растворов.

При постоянном объемном расходе исследована кинетика утонения струй растворов ПАН в смесях ДМСО-ацетон. Обнаружено, что введение ацетона в прядильные растворы способствует значимой стабилизации процесса волокнообразования при низкой влажности воздуха, что может быть обусловлено снижением сродства ПАН к комплексному растворителю и дополнительной стабилизации струи за счет испарения ацетона с поверхности вытянутой струи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №20-19-00194)

Особенности измерения реологического поведения дисперсных систем под действием электрического поля

Features of the disperse systems rheological behavior measuring under electric field

Кузнецов Н.М.¹, Белоусов С.И.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

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

Академика Курчатова, 1

²*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393,*

Москва, Профсоюзная улица, 70

kyz993@yandex.ru

Реология – наука о деформациях и течении сплошных сред. Теоретические основы метода ротационной вискозиметрии были заложены Карлом Вайсенбергом в середине XX века и на сегодняшний день являются фундаментальными принципами реологии, не вызывающими сомнений. Любой исследователь знает, что выбор измерительной геометрии для исследования реологических характеристик зависит от свойств материала. Так, для исследования свойств низко вязких жидкостей предпочтительна колоколообразная геометрия с двойным зазором, полимерные растворы, обладающие неньютоновскими свойствами, типично исследуют на геометрии конус-плоскость, а для дисперсных систем выбирают измерительную систему плоскость-плоскость.

Современные ротационные вискозиметры предлагают широкий набор геометрий, соответствующих международным стандартам, для исследования разнообразных материалов в диапазоне вязкостей от воды до растворов и расплавов полимеров с высокими молекулярными массами. Автоматическая детекция сигнала и компьютерная обработка результатов позволяют успешно эксплуатировать приборы при минимальных знаниях основ реологии. Столь активное развитие приборной базы позволило качественно расширить экспериментальные методы измерений и проводить реологические исследования с одновременным детектированием, например, структурной организации образца (для дисперсных систем), изменения диэлектрических характеристик, в процессе УФ отверждения, под действием магнитного или электрического поля и т.д.

Суспензии легкополяризуемых микро- и наночастиц в жидкой непроводящей среде способны изменять свое реологическое поведение с вязкого на упругое под действием электрического поля и называются электрореологическими жидкостями. Основными факторами, определяющими свойства жидкостей, являются природа и концентрация дисперсной фазы, а также напряженность электрического поля. Механизм электрореологического эффекта заключается в поляризации частиц дисперсной фазы и дипольным (мультипольным) взаимодействием с образованием колончатых структур вдоль силовых линий электрического поля. При сдвиговом воздействии на образец происходит

деформация ориентированных структур и отклонение от направления силовых линий – появляется возвращающая сила, которая и отвечает за переход к упругому поведению. В последние годы интерес исследователей направлен на поиск высокоэффективных наполнителей, которые позволяют существенно изменять реологические свойства жидкостей в электрическом поле при низком содержании дисперсной фазы, при этом переход становится более контрастным.

В коммерческих реометрах потенциал подается непосредственно в измерительную ячейку, которую изолируют от прибора керамическими вставками, и сама измерительная геометрия является электродом. Для создания однородного электрического поля подходят геометрии с фиксированным зазором по всей площади, а именно системы коаксиальных цилиндров и плоскостей. По данным международных баз данных Web of Science и Scopus ежегодно публикуется порядка ста работ в области электрореологических жидкостей. Любопытно отметить, что в мировой литературе подавляющее большинство измерений электрореологических свойств проводят на измерительной геометрии плоскость-плоскость и, насколько нам известно, нет ни одной работы посвященной сравнению результатов измерений, полученных на различных геометриях и обсуждению их корректности.

Последние исследования в области электрореологии показали высокую эффективность суспензий, наполненных наноалмазами детонационного синтеза. За счет уникальной формы усеченного октаэдра и неоднородного распределения потенциала на поверхности в целом электронейтральных частиц наблюдается формирование протяженных разветвленных структур в жидких средах, что, в том числе, обуславливает прочность колонн, образующихся в электрическом поле. Исследования электрореологических свойств суспензий детонационных наноалмазов в минеральном масле на различных измерительных геометриях показали существенное различие в значениях статического предела текучести и вида кривой течения. В докладе обсуждаются особенности электрореологических исследований суспензий наноалмазов детонационного синтеза с низкой концентрацией дисперсной фазы, а также рассматриваются факторы, влияющие на результаты измерений.

*Упомянутые в тексте сообщения результаты в большей своей части были поддержаны
Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 18-29-19117).*

**Особенности использования дисперсий высококарбоксилированных
акриловых полимеров в полиграфических материалах**
**Features of the use of dispersions of highly carboxylated acrylic polymers in printing
materials**

Кузьмина С.Н., Анисимова С.В.

*ООО «Компания Хома» 606000, Нижегородская обл., г. Дзержинск, Промзона, ОАО ДПО
«Пластик», корп. 74
kuzmina-s@homa.ru*

Полимерные водные дисперсии высококарбоксилированных акриловых полимеров (ВАП) являются основой полиграфических водно-дисперсионных красок и лаков. Основные достоинства подобных продуктов определяются не только отсутствием запаха и выделения летучих органических веществ при использовании, но и образованием декоративных печатных покрытий с регулируемым уровнем блеска и стойкостью против химического и физического воздействия. К техническим свойствам ВАП также относится их хорошая агрегативная устойчивость и высокая адгезия формирующихся пленок к различным поверхностям. Неоспоримым преимуществом ВАП как связующих является и выполнение функции компонента, определяющего и регулирующего реологические свойства материалов, наносимых с применением различного оборудования.

В настоящих исследованиях методом эмульсионной полимеризации синтезированы водные дисперсии ВАП с содержанием метакриловой кислоты (до 30-32 мол.%) и акриловых мономеров (сложных эфиров (мет)акриловой кислоты, имеющие разное содержание CH_2 групп в алкильном радикале). Они представляют собой жидкие продукты с содержанием массовой доли нелетучих веществ $(42,0 \pm 2,0)\%$, pH в диапазоне 3,0-5,0 ед., размером частиц 100-120 нм, имеющие ньютоновский характер течения (кинематическая вязкость $\eta = (3 - 5) \cdot 10^{-6}$ м²/сек). В составах полиграфических материалах дисперсии ВАП переводятся в водорастворимую нейтрализованную до pH 8,0-9,0 форму с понижением концентрации полимера до 18-20%. При этом нейтрализующими агентами могут являться водные растворы аммиака или моноэтаноламина. В качестве контролируемого свойства выбрана вязкость дисперсий, так как, с одной стороны, эти исследования дают наиболее полное представление о характере изменения структурных образований в системе при изменении pH, а с другой стороны, именно вязкость является одним из основных технологических параметров их использования.

На рис. 1 представлены результаты по определению сдвиговой вязкости на вискозиметре Брукфильда Viscometer DV-II+ Pro для дисперсии одного и того же мономерного состава с последовательным изменением степени нейтрализации в присутствии разных нейтрализующих агентов. Характер изменения вязкости при увеличении pH сходен,

но в присутствии аммиака набираемая вязкость значительно выше. Это связано с изменениями структуры частиц в результате их ионизации, повышением гидратации адсорбционных слоев с переходом сополимера в водорастворимую форму.

При изучении зависимости вязкости от напряжения сдвига составов, полученных при нейтрализации до $\text{pH}=9,0$ установлен ньютоновский характер течения. Данный эффект важен для производства полиграфических лаков и красок с хорошей растекаемостью и укрывистостью.

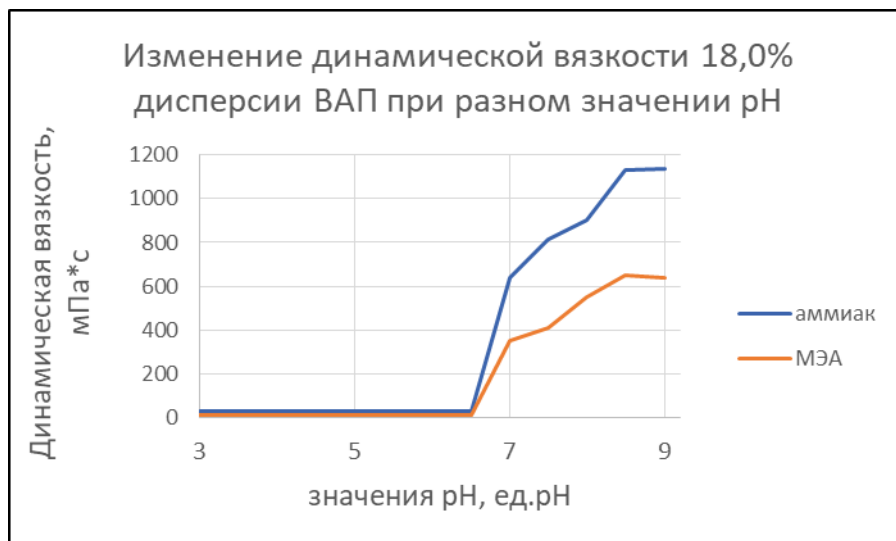


Рис. 1.

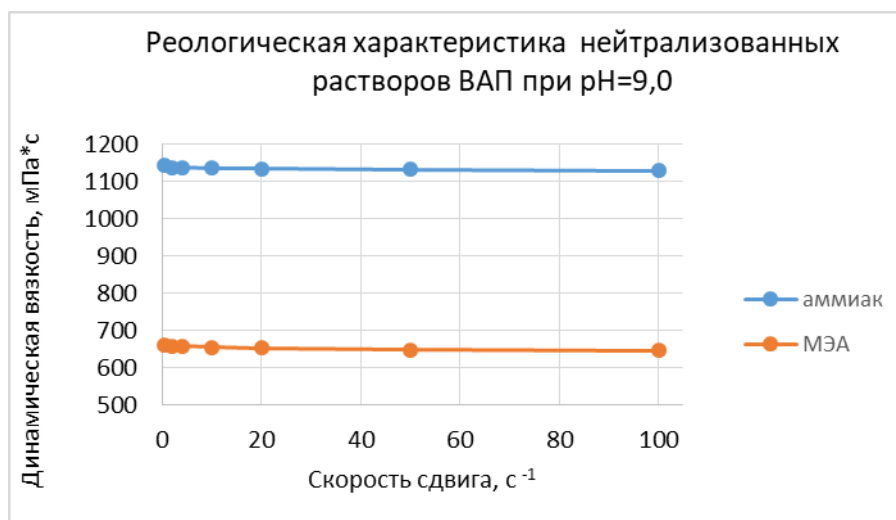


Рис. 2.

Полученные зависимости являются исходными данными для принятия решений по составу материалов для использования на полиграфических линиях у потенциальных потребителей.

Влияние добавки полианилина на реологические свойства эпоксидных композиций

Effect of polyaniline on the rheological properties of epoxy compositions Polymer Rheology and Processing

Курбатов В.Г.^{1,2}, Пугачёва Т.А.¹

*¹Институт проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, пр. академика Семёнова, 1*

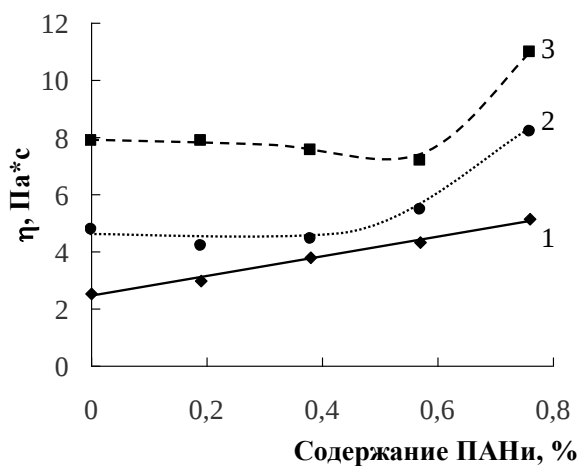
*²Ярославский государственный технический университет,
150023, Ярославль, Московский пр., 88*

kurbatovvg@list.ru

Введение ПАНи, обладающего достаточно большой молекулярной массой, а также обладающего большим числом центров образования межмолекулярных взаимодействий с большой долей вероятности будет оказывать влияние на процесс структурирования эпоксидных композиций, что в свою очередь влияет на их реологические свойства, определяющие как процесс нанесения на поверхность, так и свойства сформированного полимерного слоя. В зависимости от выбранного отвердителя реологические свойства эпоксидных композиций могут меняться. Таким образом, было необходимо исследовать влияние аминного отвердителя, модифицированного ПАНи, на реологические свойства эпоксидных композиций.

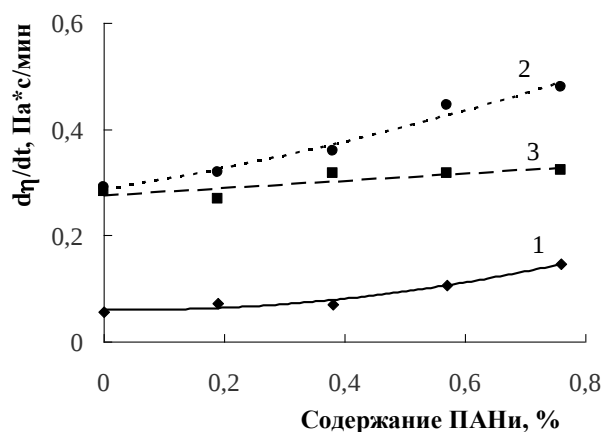
С помощью ротационной вискозиметрии были определены реологические свойства эпоксидных композиций, содержащих ПАНи. Установлено, что структура аминного отвердителя, подвергавшегося модификации ПАНи существенно влияет на реологические свойства эпоксидных композиций. Показано, что при использовании в качестве отвердителя МПМД начальная вязкость композиции линейно возрастает с увеличением содержания ПАНи (рис. 1, кривая 1).

При использовании ТЭТА и ПЭПА вязкость начальная вязкость композиций начинает возрастать только при содержаниях ПАНи более 6% (рис. 1, кривая 2, 3). Это обусловлено тем, что начальная вязкость МПМД значительно меньше вязкости ТЭТА и ПЭПА. Введение в МПМД даже небольшого количества добавки с высокой молекулярной массой в большей степени влияет на вязкость системы, чем при использовании более вязких ПЭПА и ТЭТА. Содержание ПАНи также оказывает влияние и на начальную скорость нарастания вязкости системы (рис. 2).



1 – МПМД; 2 – ТЭТА; 3 – ПЭПА.

Рис. 1 – Зависимость начальной вязкости эпоксидных композиций от содержания ПАНИ:



1 – МПМД; 2 – ТЭТА; 3 – ПЭПА.

Рис. 2 – Зависимость начальной скорости нарастания вязкости эпоксидных композиций от содержания ПАНИ:

Показано, что наибольшая начальная скорость нарастания вязкости отмечается для композиций, содержащих в качестве отвердителя ТЭТА и ПЭПА. Это вероятно связано с большей реакционной способностью данных аминных отвердителей. Однако, при использовании в качестве отвердителя ПЭПА, содержание ПАНИ практически не оказывает влияние на начальную скорость возрастания вязкости композиции, которая остается на уровне не модифицированной композиции. При использовании ТЭТА и МПМД начальная скорость нарастания вязкости эпоксидных композиций увеличивается в зависимости от содержания ПАНИ.

Стационарная фаза на основе полимера PIM-1 для газовой хроматографии

Stationary phase based on polymer PIM-1 for gas chromatography

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

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

В современной газовой хроматографии широко используются высокомолекулярные соединения в качестве стационарных фаз. Полимеры обладают значительно меньшей летучестью, чем традиционные жидкие фазы, и позволяют работать в более широком интервале температур, анализируя более широкий круг анализов. Наиболее известный представитель класса полимеров- 1- триметилсилил(пропин-1) (ПТМСП) был исследован не только как материал для мембран в процессе газоразделения, но и как стационарная фаза в капиллярной газовой хроматографии. Новая фаза обладала уникальной селективностью и умеренной термостабильностью. Основным недостатком новой фазы связан с эффектом так называемого физического старения. Поскольку в газовой хроматографии разделения обычно проводятся при повышенных температурах, то ускоренное старение стационарной фазы приводит к постепенному уменьшению времен удерживания анализов. Для исследуемого ПТМСП для получения воспроизводимых результатов было предложено ограничить рабочую температур колонки 150°C, что недостаточно для современной газовой хроматографии, поэтому поиск более устойчивых стационарных фаз на основе полимеров является актуальной задачей. Был исследован другой представитель класса микропористых полимеров, известный под названием PIM-1 (Polymer of intrinsic Microporosity). Влияние физического старения PIM-1 на разделяющие свойства колонки было изучено в режиме ускоренного термостарения на примере разделения модельной смеси C₁-C₄ углеводородов. Показано, что при прогреве стационарной фазы до 200°C удерживание сорбатов и эффективность колонки монотонно уменьшаются. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 300°C наблюдается неожиданный рост удерживания анализов, хотя эффективность колонки продолжает снижаться по всем сорбатам, кроме изо-бутана. Этот эффект, а также возрастание удерживания требует дальнейших исследований для своего объяснения.

Реологические и электрические свойства эпоксидных клеевых композиций, наполненных углеродными нанотрубками

Rheological and electrical properties of epoxy adhesive compositions with carbon nanotubes

Лобан О.И., Олихова Ю.В.

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

125047, Москва, Миусская пл., 9

loi990@mail.ru

Токопроводящие клеевые композиции на основе эпоксидных смол используются в различных областях: авиа-, ракетостроении, радиотехнической и других сферах. В настоящее время разработан широкий спектр подобных материалов, большая часть из которых отверждается при повышенных температурах. Вместе с тем, клеи, способные отверждаться при комнатной температуре, необходимы для склеивания крупногабаритных деталей. К тому же проведение процесса при невысоких температурах позволяет получать отвержденные материалы с меньшими остаточными напряжениями.

Эпоксидные смолы являются диэлектриками (удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v – от 10^{12} до 10^{14} Ом·м), поэтому повышение их электропроводности достигается за счет модифицирования дисперсными или ткаными (из металлической проволоки) наполнителями. Наиболее широко применяемыми наполнителями являются порошкообразные драгоценные металлы (золото, серебро), поскольку наполненные ими композиции технологичны и позволяют снизить ρ_v до 10^{-6} Ом·м, что сравнимо с проводимостью металлов [1]. Вместе с тем, их применение ограничено дороговизной получаемых материалов. Альтернативным способом создания токопроводящих эпоксидных клеевых композиций является их наполнение углеродными наполнителями различной природы и дисперсности для получения клеевых композиций, эффективно снимающих статическое электричество [2].

Независимо от вида наполнителя, его введение в состав клеевой композиции вызывает существенное повышение ее вязкости, что, в ряде, случаев, делает такую композицию нетехнологичной.

Были проведены исследования, направленные на разработку эпоксидной композиции, обладающей пониженной вязкостью и способной отверждаться, как при комнатной, так и при повышенных (до 80 °С) температурах. В качестве отвердителя применяли смесь алифатических и ароматических аминов. Наполнение исходной композиции одностенными углеродными нанотрубками (УНТ) в количестве, необходимым для достижения порога перколяции не представлялось возможным из-за ее высокой вязкости (35 Па·с при °С), для снижения которой использовали активные разбавители – производные ди-, и триглицидиловых эфиров. В зависимости от вида разбавителя, его количества можно

регулировать вязкость композиции в широких пределах [3]. УНТ в состав композиции вводили при помощи ультразвукового диспергатора МОД МЭФ 91.

Реологические исследования проводили по ГОСТ 25276-82 на реометре модели Discovery HR-1. Были получены зависимости вязкости от времени ненаполненных композиций и композиций, содержащих 2 масс. % УНТ при температурах 25, 40 и 60 °С. Установлено, что изменение вязкости всех исследуемых композиций подчиняется феноменологическому уравнению второго порядка. Независимо от состава композиции время жизнеспособности, которое определяли по времени, соответствующему достижению вязкости композиции 50 Па·с, уменьшается с увеличением температуры отверждения. При этом введение разбавителя приводит к снижению вязкости эпоксидных композиций до 1,5-3,0 Па·с при °С и увеличению времени жизнеспособности (с 7 мин для исходной композиции до 90 мин для композиции, содержащей смесь активных разбавителей, и 100 мин для наполненной композиции, модифицированной дифункциональным разбавителем).

По зависимостям обратной вязкости от времени были определены времена гелеобразования, которые увеличивались при снижении температуры отверждения и повышении содержания разбавителя в составе композиции, а также при введении УНТ.

Значения энергии активации вязкого течения рассчитывали по тангенсу угла наклона зависимости натуральный логарифм вязкости – обратная температура. Введение в состав композиции УНТ привело к повышению значений энергии активации с 32-36 до 39-46 кДж/моль.

По ГОСТ 20214-74 были определены значения удельного объемного электрического сопротивления исследуемых композиций, содержащих 2 масс. % УНТ, которые составили $2,8-7,45 \cdot 10^{-2}$ Ом·м.

- [1] Воронезцев Ю.И., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С., Снежков В.В. Электрические и магнитные поля в технологии получения полимерных композитов / под ред. А.И. Свириденка. Минск: Навука і тэхніка, 1990. 263 с.
- [2] Pumera, M., Merkoçi, A., & Alegret, S. (2006). Carbon nanotube-epoxy composites for electrochemical sensing. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 113(2), 617-622.
- [3] Вялов А.И. Теплопроводные клеи на основе модифицированных эпоксидных смол // Клеи. Герметики. Технологии. - 2009. - № 3. - С.8-13.

Исследование возможности использования вторичного полиэтилена для модификации асфальтобетонных смесей

Research of the possibility of using recycled polyethylene for the modification of asphalt concrete mixtures

Майданова Н.В., Боброва Т.А., Романенко Ю.Н.

ОАО «АБЗ-1», 195009, г. Санкт-Петербург, ул. Арсенальная, д. 66,

nmaydanova@abz-1.ru

Во всем мире активно исследуется возможность применения вторичного сырья в дорожном строительстве, по этой причине было принято решение о проведении исследования на тему использования в асфальтобетонной смеси исходных и вторичных полиэтиленов с их последующим сравнением и заключением о целесообразности применения.

В рамках исследовательской работы были проанализированы следующие продукты: «образец №1» - используемый на рынке РФ полимерный модификатор, а именно смесь модифицированных полиолефинов, с включенными в состав специальными наполнителями и процессинговыми добавками; «образец №2» - состоит из 80% образца №1 и 20% смеси полимерных пленок: стрейч, упаковочные пленки ПВД; «образец №3» - вторичный линейный полиэтилен.

В результате эксперимента определены температурно-временные режимы приготовления битумно-полимерных компаундов, проведена оценка их модифицирующей способности для нефтяных битумов и асфальтобетонов.

На первом этапе работы проводились экспериментальные исследования физико-механических и реологических характеристик полимер-модифицированных битумов (ПМБ). У всех модификаторов наблюдалось уменьшение глубины проникания иглы при 25°C, увеличение температуры размягчения и динамической вязкости при 135°C. Из этого можно сделать вывод, что битумное вяжущее, смешанное с исследуемыми образцами, имеет тенденцию становиться более вязким с увеличением процентного содержания модификаторов. Следует отметить, что ПМБ с продуктом, состоящим из вторичного сырья (образец №3), показал значительное увеличение жесткости вяжущего, по сравнению с образцами, имеющими в своем составе используемый полимерный модификатор.

На втором этапе работы производилась оценка реологических свойств полученных ПМБ. Реологические свойства ПМБ были протестированы с использованием высокотемпературного динамического сдвигового реометра (DSR) и низкотемпературного реометра, изгибающего балочку (BBR). Для исследования реологических свойств были выбраны образцы №1 и №2, реологические свойства образца №3 не исследовалась по причине повышенной вязкости полученного ПМБ, в сравнении с образцами №1 и №2. В

результате были определены их PG марки вяжущих в соответствии с ГОСТ 58400.1-2019, которые соответствуют значениям PG 82-10 и PG 76-16. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что используемый в данном исследовании полимерный модификатор (образец №1) сохраняет свою модифицирующую способность даже при введении вторичных полиэтиленов, тем самым улучшая высокотемпературные характеристики битумного вяжущего (DSR). Меняя вязкость исходного битума с данными образцами, возможно получение битумных вяжущих под требуемые климатические зоны.

На последнем этапе работы были изготовлены асфальтобетонные смеси (АБС) с исследуемыми образцами. В результате анализа физико-механических свойств модифицированных асфальтобетонных смесей можно сделать вывод о том, что введение исследуемых образцов увеличивает прочностные характеристики асфальтобетонов при 20°C и 50°C. Трещиностойкость АБС при 0°C с различными образцами показывает незначительное увеличение для образцов №1 и №2 и предельное значение для образца №3. Также следует отметить устойчивость исследуемых асфальтобетонных смесей, содержащих исходный полимерный модификатор (образец №1), к колееобразованию, однако в асфальтобетонной смеси, в состав которой входит вторичное сырье, глубина колеи значительно больше.

Представленные результаты показывают работоспособность полимерного модификатора на первичном полимере (смесь модифицированных полиолефинов, наполнителей, совместителей) и позволяют сделать предположение о возможности применения вторичных продуктов в составе АБС, при условии их дополнительной модификации.

Несмотря на то, что мировые тенденции задают тренд использования вторичных материалов в дорожном покрытии, необходимо подходить к их внедрению обдуманно и рассудительно, т.е. проведя различные научные исследования на данную тему с целью выявления рисков на объектах строительства.

Лен, как альтернативный источник целлюлозы для получения гидратцеллюлозных волокон

Flux as alternative source of cellulose for obtaining hydrate-cellulose fibers

Макаров И.С. , Голова Л.К., Виноградов М.И.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного

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

119991 Москва, Ленинский пр., 29

makarov@ips.ac.ru

Увеличение населения планеты и улучшение качества жизни стимулируют постоянный рост потребления искусственных волокон. Удовлетворить спрос на такие волокна до последнего времени удавалось за счет наращивания выпуска синтетических волокон. Однако нестабильные цены на нефть и электроэнергию в совокупности с ужесточающимися экологическими требованиями накладывают свои ограничения на развитие данных направлений и стимулируют новые подходы для решения проблемы.

Одним из предлагаемых решений является выращивание однолетних растений, например: льна, конопли, мискантуса и др. с целью получения натуральных волокон и растворимой целлюлозы. К сожалению, в этот список нельзя добавить хлопок, так как он не растет на территории России, наращивание его посевных площадей в других регионах возможно только за счет сокращения выращивания других культур. Важно отметить и такие недостатки хлопка, как растительной культуры - большой объем воды для полива и пестицидов для выращивания. Экологи относят хлопок к числу самых “пестицидоемких” современных культур.

Традиционные отечественные культуры – лен и конопля менее прихотливы и при этом немного уступают хлопку по свойствам. Так, содержание целлюлозы в льне и конопле достигает 75-77%, а лигнина - всего 7 и 13%, соответственно. Таким образом, данные культуры вполне подходят для получения растворимой целлюлозы с целью дальнейшей ее переработки в формуемые изделия, что и стало целью данного исследования.

В основу решения поставленной задачи был положен твердофазный способ растворения целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде (NMMO). Для этого предварительно твердые растворитель и полимер подвергались активации при воздействии давления и сдвиговых деформаций. В зависимости от характеристик используемой целлюлозы были получены растворы с содержанием полимера от 6 до 18%, для которых были исследованы морфологические особенности и реологическое поведение. Полученные результаты соотносили с результатами, полученными для древесной целлюлозы. Показано, что в области низких скоростей и напряжений сдвига, исследуемые системы проявляют

ньютоновский характер течения. С увеличением напряжения сдвига наблюдается снижение вязкости.

Формуемость полученных растворов исследовали с помощью капиллярного вискозиметра. Выявленные оптимальные температурно-концентрационные диапазоны далее использовали для наработки укрупненных партий волокон на стенде сухо-мокрого формования.

Для сформованных волокон были определены структура и морфология, которые оказались подобными гидратцеллюлозным волокнам из древесной целлюлозы. Результаты механических исследований волокон, сформованных из льняной целлюлозы, не уступают промышленно выпускаемым гидратцеллюлозным волокнам, при этом относительное удлинение при разрыве в несколько раз превышает значения для натуральных льняных волокон. Показано, что в зависимости от предыстории получения целлюлозы возможно варьирование механических характеристик волокон.

Высокие показатели прочности и модуля упругости открывают возможности по использованию технической нити из льняной целлюлозы в качестве прекурсоров углеродных волокон. Термическое поведение таких прекурсоров оценивали методом ТГА и ДСК. Предварительные результаты по карбонизации полученных льняных прекурсоров выявили значения прочности углеродных волокон на уровне 1 ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант (№17-79-30108).

Влияние режимов нанесения светоотражающей оболочки из расплава фторполимера на ее структуру и рассеивающие свойства формируемого кварц-полимерного оптического волокна

Influence of the modes of applying a reflective coating from a fluoropolymer melt on its structure and the scattering properties of the formed silica-polymer optical fiber

Маковецкий А.А., Замятин А.А., Ряховский Д.В.

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники

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

maz226@ms.ire.rssi.ru

Кварц-полимерные оптические волокна (ОВ) со светоотражающими оболочками из термопластичных фторполимеров (сополимеров тетрафторэтилена с этиленом марки *Tefzel* и тетрафторэтилена с гексафторпропиленом марки Ф-4МД) являются специальным видом ОВ, у которых светоотражающая оболочка одновременно является и защитной оболочкой [1]. Они предназначены для использования в медицине.

В отличие от аморфных кремнийорганических эластомеров, обычно используемых в качестве материала для светоотражающих оболочек, фторированные термопласты являются кристаллизующимися полимерами. Их надмолекулярная структура состоит из анизотропных кристаллов различных размеров и морфологий (кристаллитов, фибрилл, ламелей, сферолитов), соединенных проходными цепями макромолекул, образующими аморфную прослойку. Кристалличность светоотражающей оболочки приводит к рассеянию проходящего по ОВ света, видимому под любым углом наблюдения (рис. 1).



Рис.1. Фотография бухты светящегося КП-ОВ/Tefzel/200 мкм длиной 60 м при его засветке излучением лазера LG Laser 303 (длина волны излучения – 532 нм). Диаметр бухты – 190 мм; ввод излучения в волокно – через объектив $\times 10$, 0.4.

Известно, что расплавы термопластичных полимеров являются очень вязкими ($10^3 \div 10^5$ Па*с) жидкостями с вязкоупругими свойствами [2]. Поэтому при относительно высоких скоростях нанесения светоотражающей оболочки фильерным способом в расплаве развиваются высокие напряжения, приводящие к неустойчивости процесса нанесения и, как следствие, к ухудшению гладкости покрытия и его однородности. Целью данной работы является исследование влияния режимов нанесения светоотражающей оболочки на их структуру и рассеивающие свойства формируемых кварц-полимерных ОВ с диаметрами световедущих сердцевин 200 и 400 мкм.

Исследованные ОВ были изготовлены на вытяжной установке с параметрами: скорость подачи заготовки – $0.5 \div 20$ мм/мин, температура печи с графитовым нагревательным элементом – $500 \div 2200$ °С, измеритель диаметра вытягиваемого волокна – $0.05 \div 4.0$ мм, скорость вытягивания волокна (скорость нанесения оболочки) – $0.5 \div 10$ м/мин. Фильеры для нанесения покрытий были изготовлены из тонкостенных стеклянных труб марки СЛ-96-1 с внешним диаметром 26 или 32 мм. Для плавления гранул термопласта в фильере использовалась прозрачная трубчатая печь сопротивления с температурой $100 \div 350$ °С. Рабочие температуры расплавов: $T = 270$ °С (Tefzel) и $T = 325$ °С (Ф4-МБ/А). Выбранным температурам соответствуют вязкости $\mu = 1600$ Па·с (Tefzel) и $\mu = 1,6 \cdot 10^4$ Па·с (Ф4-МБ/А). Скорость нанесения оболочки составила $V_d = 1.0 \div 6$ м/мин (Tefzel) и $V_d = 0.5$ м/мин (Ф4-МБ/А).

На рис. 2 приведены фото поверхностей оболочек Tefzel, нанесенных на кварцевое волокно диаметром 400 мкм при различных скоростях вытяжки. При скорости вытяжки $V_d = 1,0$ м/мин наносилось гладкое покрытие. При $V_d > 2,5$ м/мин процесс нанесения оболочки становился неустойчивым, с шершавой поверхностью нанесенной оболочки, переходящей при дальнейшем увеличении V_d в покрытие типа “акуля кожа” (рис. 2).

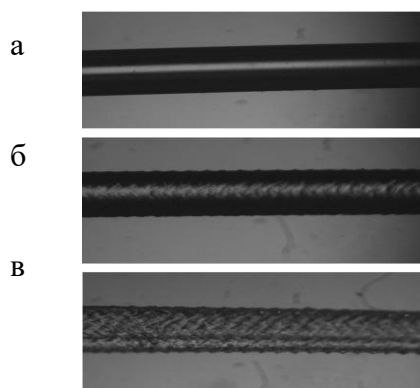


Рис.2. Фотографии кварцевых волокон диаметром 400 мкм с покрытием Tefzel, вытянутых при скорости 1 м/мин (а), 3 м/мин (б) и 6 м/мин (в). Температура расплава $T = 270$ °С, выходной диаметр фильеры $d_a = 720$ мкм, толщина покрытия ≈ 70 мкм.

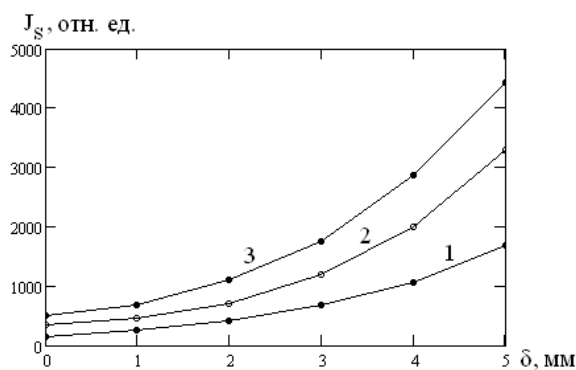


Рис.3. Сравнение интенсивностей бокового рассеянного излучения $J_s(\delta)$ оптических волокон КП-Tefzel/400 мкм, вытянутых при различных скоростях вытяжки: 1 - 1.0 м/мин, 2 - 3.0 м/мин и 3 - 6.0 м/мин. Измерения проведены у входных торцов ОВ, $\lambda = 532$ нм.

На рис. 3 приведены интенсивности бокового рассеяния оптических волокон КП-Tefzel/400 мкм, вытянутых при различных скоростях вытяжки, при различных условиях их возбуждения излучением с $\lambda = 532$ нм; здесь δ – поперечный сдвиг между осями лазера и объектива. Схема измерения рассеянного излучения с помощью ФЭУ приведена в [1]. Из рис. 3 видно, что неустойчивость при нанесении светоотражающей оболочки приводит к дополнительному рассеянию проходящего по ОВ излучения.

1. Маковецкий А.А., Замятин А.А., Ряховский Д.В. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. Вып. 3. С. 477- 482.
2. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия. 1979. с. 367.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Связь реологических и технологических параметров хлебного мякиша**Relationship between rheological and technological parameters of bread crumb***Максимов А.С.**ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»**125080, Москва, Волоколамское ш., 11*maksimov@mgupp.ru

Задача поиска инструментальных методов оценки качества готовых хлебобулочных и мучных кондитерских изделий не теряет своей актуальности. Существуют два подхода оценки качества. В зарубежной практике - это анализ текстурного профиля пищевых продуктов предложенный в работах П.Шермана [1], М.Боурна и его школы [2,3,4]. В отечественной практике при исследовании реологического поведения подобных материалов анализу подвергают диаграммы сжатия в координатах «сила-деформация» [5]. В настоящей работе была поставлена задача сравнения информационной значимости текстурного профиля и диаграммы сила-деформация. В качестве исследуемого материала использовали мякиш выпеченного хлебобулочного изделия с различным содержанием сахара и жира как варьируемых рецептурных компонентов. Содержание компонентов изменяли в пределах от 1 до 12%.

Образцы (пробы) имели цилиндрическую форму диаметром 36 мм и высотой 20 мм. Исследования проводили на структурометре СТ-1 через 16-18 часов после выпечки. Режим работы структурометра – «Упругие и пластические деформации». Для каждого измерения были получены значения полной, упругой и пластической деформации в абсолютных единицах, а также максимальное усилие, до которого проводили нагружение пробы. Особой ценностью структурометра является высокая информативность результатов измерений, т.к. единичное измерение содержит данные о силе, перемещении и времени.

При изучении текстурного профиля в каждом измерении определяли усилие в момент достижения деформации, соответствующей 25% высоты пробы (5 мм) и вычисляли площадь под кривой зависимости «сила-время» в относительных единицах. Первая величина характеризует твердость мякиша, а вторая – степень черствости.

В качестве технологических параметров рассматривали формоустойчивость, влажность и пористость. Для каждого реологического и технологического показателя были построены двухфакторные регрессионные модели, в которых X_1 и X_2 – соответственно содержание сахара и жира в процентах.

Исследования показали, что регрессионные модели имеют выраженный нелинейных характер:

$$\text{Полная деформация } H_{\max} = 78,06 - 1,86X_1 - 1,97X_2 + 0,10X_1^2 + 0,12X_2^2 + 0,03X_1X_2$$

Пластическая деформация $H_{пл} = 59,07 - 0,54X_1 - 1,33X_2 + 0,014X_1^2 + 0,077X_2^2 + 0,025X_1X_2$

Упругая деформация $H_{упр} = 19,0 - 1,32X_1 - 0,65X_2 + 0,085X_1^2 + 0,046X_2^2 + 0,0005X_1X_2$

В приведенных моделях деформация пробы определяется в процентах от первоначальной высоты.

Формоустойчивость $Y_1 = 0,40 + 0,014X_1 + 0,0156X_2 - 0,0022X_1^2 - 0,0017X_2^2 + 0,0006X_1X_2$

Влажность $Y_2 = 45,62 + 0,27X_1 - 1,76X_2 + 0,0358X_1^2 + 0,1076X_2^2 + 0,0069X_1X_2$

Пористость $Y_3 = 82,64 + 0,658X_1 - 0,2126X_2 - 0,105X_1^2 + 0,162X_2^2 + 0,0286X_1X_2$

Сравнение показывает, что характер моделей идентичен. Влияние рецептурных компонентов на реологические параметры проявляется также существенно, как и на технологические. Такое явление позволяет рассматривать предложенные реологические параметры в качестве объективных индикаторов качества исследуемых продуктов.

1. Sherman, P. A texture profile of foodstuffs based upon well-defined rheological properties. J. Food Sci., 1969, 34, 458-462.
2. Bourne, M. Texture profile analysis. Food Technology, 1978, 32, 62-67.
3. Szczesniak, A. Hall, B. J. Application of the General Foods Texturometer to specific food products. J. Texture Stud., 1975, 6, 117-138.
4. K.Nishinari, K.Hyama, H.Kumagai, T.Funami and M.Bourn. Parameters of Texture Profile Analysis. Food Sci. Technol. Res., 2013, 19 (3), 519–521.
5. Максимов А.С., Черных В.Я. Реология пищевых продуктов. Лабораторный практикум. – С.-Пб, «Гиорд». 2006. – 176 с.

Роль реологии полимеров в нефтяной промышленности

Role of polymer rheology in the oil industry

Малкин А.Я.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Рассмотрены роль реологии полимеров как модифицирующих добавок на различных стадиях добычи и транспортировки нефти по трубопроводным сетям, а также регулирования свойств основных нефтепродуктов.

Использование полимеров и композиций на их основе на всех стадиях технологического процесса определяется требованиями к достижению тех или иных задаваемых целевых показателей, экономическая эффективность и экологическая безопасность. Поскольку во всех случаях речь идет о свойствах нефти, рассматриваемой как жидкость, контролируемой характеристикой являются ее реологические свойства, которые могут варьироваться в чрезвычайно широких пределах. Полимеры как модифицирующие добавки служат способом регулирования этих свойств и, соответственно, выбор тех или иных полимеров определяется их влиянием на основные показатели реологических свойств применительно к различным типам нефти. Во многих случаях следует также оценивать совместное влияние полимерных компонентов как на реологические, так и на иные физико-химические свойства нефти или нефтепродуктов.

Целью настоящего доклада является рассмотрение и анализ современного состояния того, как полимеры влияют на основные технологические операции, составляющие процесс добычи, транспорта и применения (за исключением нефтехимии) нефти.

Настоящий доклад является обзором и опирается на публикации последних 5-7 лет.

Динамические поверхностные свойства полимерных пленок на границе жидкость-газ.

Dynamic surface properties of polymer films on air-water interface

Миляева О.Ю.¹, Рафикова А.Р.¹, Носков Б.А.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный университет,*

198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26

o.milyaeva@spbu.ru

Свойства толстых и тонких пленок, дисперсных систем, таких как пены и эмульсии, во многом определяются динамическим поверхностным натяжением и динамической поверхностной упругостью. Информация об этих параметрах позволяет охарактеризовать исследуемую систему с точки зрения структуры поверхностного слоя, механизма его формирования и сделать предположения об устойчивости дисперсных систем с такими границами раздела. Применение методов дилатационной поверхностной реологии позволило получить информацию о структуре и механических характеристиках пленок на границе жидкость-газ для растворов белков, полиэлектролитов, дисперсий наночастиц, их смесей с ПАВ. В рамках данного исследования этот подход применяется для исследования процессов полимеризации и адсорбции на границе жидкость-газ.

Фибриноген – один из основных белков крови и играет ключевую роль в процессах сворачивания и образования кровяного сгустка. Под действием фермента тромбина он полимеризуется с образованием высокомолекулярного неглобулярного белка фибрина. Параллельно с переходом фибриногена в фибрин протекает адсорбция белка на границе жидкость-газ. Динамическая поверхностная упругость и динамическое поверхностное натяжение измерялись как функция времени и концентрации компонентов в растворе. Микроскопия при угле Брюстера и эллипсометрия позволили получить дополнительную информацию о структуре поверхностного слоя. Полученные результаты показали, что пленка фибрина чрезвычайно чувствительна к колебаниям площади поверхности и легко сминается под действием деформаций. В этом случае динамические поверхностные свойства определяются свободным фибриногеном. Структура поверхностных слоев фибриногена имеет ряд особенностей по сравнению со слоями типичных глобулярных белков. Эти особенности связаны, по-видимому, со строением фибриногена, молекула которого состоит из трех последовательно расположенных доменов, и имеет вытянутую форму. Различная ориентация молекул фибриногена на границе раздела фаз приводит к различным значениям динамической поверхностной упругости вблизи равновесия. При относительно низких объемных концентрациях вытянутые молекулы фибриногена располагаются параллельно поверхности. При увеличении концентрации происходит переориентация молекул, и

структура адсорбционной пленки становится более рыхлой; дальнейшее увеличение концентрации приводит вертикальной ориентации молекул в поверхностном слое.

Применение атомно силовой микроскопии (АСМ) к перенесенным с помощью метода Ленгмюра-Шеффера поверхностным пленкам фибрина позволило установить, что в результате действия тромбина на поверхности образуются длинные нитевидные агрегаты, число и морфология которых зависит от концентраций фибриногена и тромбина в растворе.

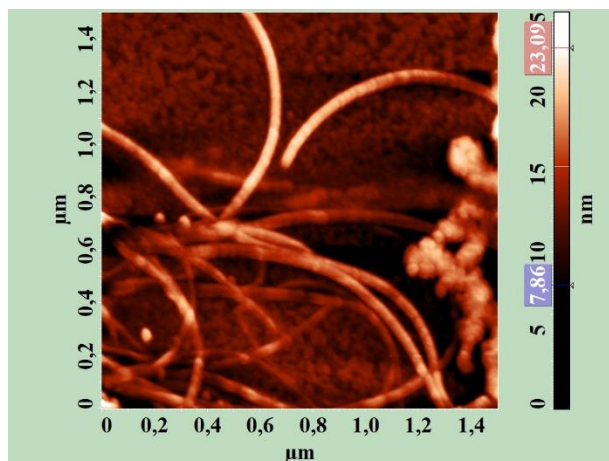


Рис. 1 АСМ изображение пленки, перенесенной с поверхности раствора смеси фибриногена с тромбином с помощью метода Ленгмюра-Шеффера.

Упомянутые в тексте сообщения результаты в большей своей части были поддержаны грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (проект № МК-2176.2021.1.3).

Особенности реологического поведения растворов смесей линейного и сверхразветвлённого полиакрилонитрилов

Features of the rheological behavior of mixed solutions of linear and hyperbranched polyacrylonitrile

Миронова М.В.¹, Подвальная Ю.В.², Тарасов А.Е.², Кузин М.С.¹, Скворцов И.Ю.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр. 29

²Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, пр. ак. Семенова, 1

mvmironova@ips.ac.ru

Методом анионной полимеризации синтезирован разветвленный полиакрилонитрил. В качестве инициатора использовали 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан-этиленоксид. Степень разветвленности была измерена методом ЯМР и косвенно подтверждена вискозиметрическими измерениями разбавленных растворов.

Методом ротационной реометрии изучено реологическое поведение смесевых растворов разветвлённого полиакрилонитрила с линейным промышленным полимером. Для этой цели приготовлена серия бинарных растворов линейного и разветвлённого ПАН в диметилсульфоксиде с различным соотношением компонентов. Показано, что введение разветвлённого полимера в раствор линейного ПАН позволяет существенно снизить вязкость совместных растворов при постоянной суммарной доле полимеров. Для исследуемых смесей были проведены осцилляционные испытания и построены частотные зависимости динамических модулей. Присутствие линейного полимера в смесевом растворе оказывает существенное влияние на вязкоупругие характеристики раствора.

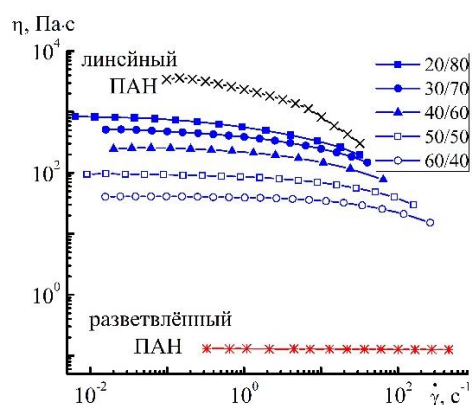


Рис. 1 Кривые течения растворов на основе разветвлённого и линейного ПАН.

Из совместных растворов были сформованы пленки, морфология которых перспективна для получения газоразделительных мембран.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-03-00612 и № 20-33-90139), в соответствии с Госзаданием № 0089-2019-0008 (№ гос. рег. AAAA-A19-119041090087-4)

Влияние кремнийорганических наполнителей на термические и механические свойства высоконаполненного полиизопрена

Effect of organosilicon fillers on highly filled polyisoprene thermal and mechanical properties

Миронова М.В.¹, Шабеко А.А.¹, Френкин Э.И.¹, Мешков И.Б.²

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117999 Москва, ул. Профсоюзная, 70

mvmironova@ips.ac.ru

Композиты на основе эластомеров нашли широкое применение во многих отраслях промышленности. Традиционными наполнителями резин, значительно улучшающими их термические и механические свойства, на протяжении многих десятилетий остаются технический углерод и белая сажа [1]. Однако интерес исследователей к поиску новых, более экологичных и технологичных усиливающих добавок остается высоким.

Одним из перспективных направлений исследований в этой области является синтез кремнийорганических полимеров с гибридной органо-неорганической архитектурой, в частности молекулярных силиказолей и олиго- и полисилсесквиоксанов [2]. Свойства гибридных макромолекулярных структур близки к свойствам частиц ввиду высокой плотности мономерных звеньев в единице пространства [3]. Химическая модификация таких объектов становится возможной благодаря большому числу активных функциональных групп на поверхности наночастиц-макромолекул. Это позволяет формировать межфазный слой, обладающий сродством к выбранной полимерной матрице [4]. Таким образом, при сохранении усиливающего кремнеземного ядра эти соединения проявляют достаточно высокую совместимость с карбоцепными каучуками за счет органической “периферии” [5–7].

Для оценки влияния наполнителя на свойства вулканизатов широко используются методы динамического механического анализа и термогравиметрии. В данной работе рассмотрено влияние кремнийорганических наполнителей на термические и механические свойства вулканизатов на примере модельных систем с использованием в качестве полимерной матрицы низкомолекулярного полиизопрена (ПИ) и полиметилсилсесквиоксана (ПМСО) и MQ-сополимера (MQ) в качестве активных наполнителей. Выбранные наполнители являются гидрофобными, и достаточно хорошо совмещаются с карбоцепной полимерной матрицей. Для проведения сравнительного анализа термического и механического поведения наполненных систем были использованы традиционные наполнители резин – пирогенная двуокись кремния (БС) и технический углерод (ТУ).

Методом термогравиметрического анализа, было установлено, что присутствие наполнителя значительно повышает термостабильность композитов. Основная потеря массы приходится на область температур $\sim 384\text{--}388^\circ\text{C}$ и связана с разложением полимерной матрицы. Скорость потери массы минимальна для композитов с ПМСС и максимальна для ненаполненного образца (рис. 1).

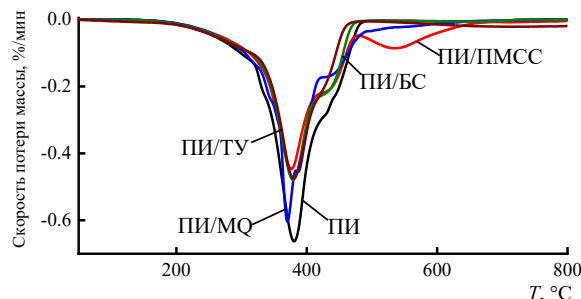


Рис. 1 Интенсивность потери массы вулканизатами на основе полиизопрена, наполненного ПМСС, MQ, БС и ТУ

Высокое содержание наполнителя существенным образом сказывается на механических свойствах вулканизатов (рис. 2).

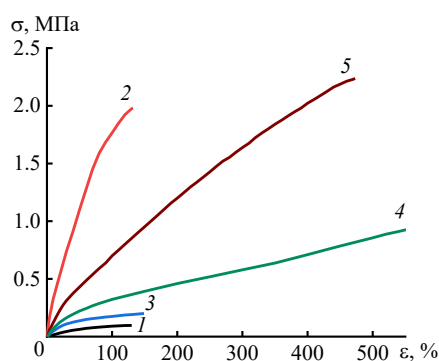


Рис. 2. Деформационные кривые вулканизованных ПИ (1) и наполненных композитов с ПМСС (2), MQ (3), БС (4) и ТУ (5).

Данная работа поддержана Российским научным фондом (проекта 17-79-30108)

1. Mark J.E., Erman B., Eirich F.R. // Science and Technology of Rubber. New York: Acad. Press, 2005.
2. Amirova A.I., Golub O.V., Migulin D.A. et al // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2016. V. 21. P. 214.
3. Voronina N.V., Meshkov I.B., Myakushev V.D. et al // Polymer Science A. 2010. V. 48. P. 4310.
4. Serenko O.A., Shevchenko V.G., Zhiltsov A.S. et al // Nanotechnol. Russia. 2013. V. 8. P. 81.
5. Temnikov M.N., Zimovets S.N., Vasil'ev V.G. et al // INEOS OPEN. 2020. V. 3. I. 3. P. 112.
6. Migulin D., Tatarinova E., Meshkov I. et al // Polym. Int. 2016. V. 65. I. 1. P.72.
7. Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A. // Molecules. 2017. V. 22. P. 1768.

Высококонцентрированные суспензии в порошковом литье под давлением

Highly concentrated suspensions in powder injection moulding

Митюков А.В.¹

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

ant-mityukov@yandex.ru

Суспензии являются одними из важнейших объектов, изучение которых представляет существенный интерес для реологии и коллоидной химии. Такое внимание, выражающееся в многочисленных теоретических и эмпирических исследованиях, обусловлено значительным разнообразием как самих суспензий, так и областей их применения. Среди прочего, высококонцентрированные суспензии являются основными материалами для порошкового литья под давлением, которое в настоящее время играет важную роль в производстве металлических и керамических деталей сложной формы.

Одна из задач, стоящих перед исследователями, – найти предельное значение объемного содержания твердой фазы в системе и охарактеризовать эту систему. На примере модельной высоконаполненной суспензии алюминий - полиэтиленгликоль (ПЭГ 400) были проведены реологические исследования, позволившие установить граничную концентрацию твердой фазы, при превышении которой наблюдается механическое стеклование образцов. Экспериментальные данные для модельных систем с различными объемными концентрациями позволили получить полную картину реологических свойств суспензий, от разбавленных дисперсий, которые являются простыми жидкостями, до высококонцентрированных суспензий, которые представляют собой твердую упругопластичную среду.

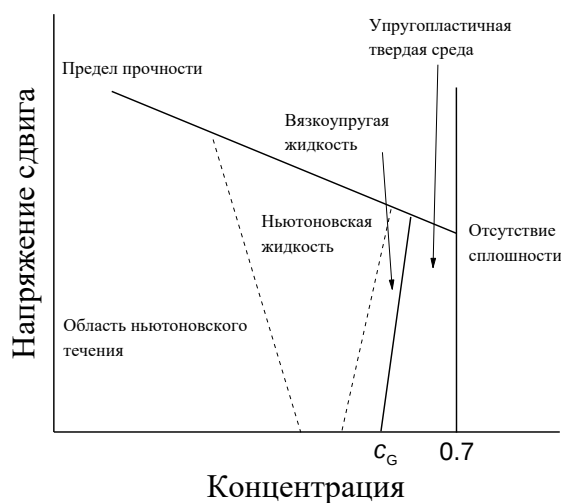


Рис. 1 Диаграмма реологических состояний концентрированных суспензий

Диапазон концентраций от 55 до 65 об.% представляет особый интерес в связи с их использованием в порошковом литье под давлением. В качестве технологических систем

были выбраны композиции на основе оксида алюминия и смеси полиэтилена и парафина. Исследована зависимость реологических свойств от содержания порошка, его дисперсности и температуры. На основе экспериментальных данных были выбраны оптимальное содержание твердой фазы и режимы обработки для литья под давлением. Кроме того, были приготовлены и исследованы композиции с бимодальным распределением частиц, что позволило увеличить объемную долю твердой фазы в смеси.

Особый интерес представляет использование этих композиций для 3D-печати. Была изготовлена нить диаметром 1,75 мм, а затем некоторые детали были напечатаны с помощью принтера, основанного на технологии послойного наплавления филамента (FFF).

Данная работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 17-79-30108).

Синтез новых термотропных полностью ароматических сополиэфиров на основе 4-гидроксibenзойной и 4'-гидроксидифенил-4-карбоновой кислот
Synthesis of novel thermotropic wholly aromatic copolyesters based on 4-hydroxybenzoic acid and 4'-hydroxybiphenyl-4-carboxylic acid

Михайлов П.А.¹, Калита А.Г.¹

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

[*pmih@ips.ac.ru*](mailto:pmih@ips.ac.ru)

Термотропные полностью ароматические сополиэфиры зарекомендовали себя как незаменимое сырье для получения изделий с высокими термическими и механическими характеристиками, в частности для изготовления электронных, оптоэлектронных электротехнических компонентов, посуды для выпечки, материалов для аэрокосмической отрасли и высокопрочных волокон, сравнимых по прочностным характеристикам с арамидными и углеродными волокнами. В настоящее время, на рынке имеется разнообразный ассортимент термотропных полиэфиров от различных зарубежных производителей. К сожалению, в нашей стране термотропные полиэфиры не производятся, и многие из них могут быть недоступны для приобретения за рубежом из-за неблагоприятной политической обстановки.

Основным сырьем всех производимых термотропных полиэфиров является недорогой доступный мезогенный мономер — 4-гидроксibenзойная кислота. К сожалению, гомополимер 4-гидроксibenзойной кислоты не перерабатывается в расплаве из-за высокой температуры плавления. Для уменьшения температуры плавления применяют сополимеризацию 4-гидроксibenзойной с другими мономерами. Одним из наиболее известных промышленных термотропных полностью ароматических сополиэфиров является сополимер 4-гидроксibenзойной кислоты и 4,4'-дифенола (ДФ), терефталевой (ТФК) и изофталевой кислоты (ИФК), выпускаемый под торговыми марками Xydar®, SumikaSuper® LCP. Этот полимер получают поликонденсацией 4-ацетоксibenзойной кислоты, 4,4'-диацетилдифенола и фталевых кислот. Также, стоит упомянуть сополимеры Vectra®, получаемые поликонденсацией 4-ацетоксibenзойной кислоты и 6-ацетокси-2-нафтойной кислоты. Процесс поликонденсация ацетоксикислот более предпочтителен, по сравнению с поликонденсацией диацетилдиолов и дикарбоновых кислот, применяемой для синтеза сополимеров Xydar/Sumikasuper, поскольку на начальном этапе поликонденсации ацетильные производные образуют гомогенный расплав, а дикарбоновые кислоты присутствуют в виде менее реакционноспособной твердой фазы (из-за высокой температуры плавления). Данное обстоятельство, может приводить к блочной структуре сополимеров, что ухудшает потребительские свойства материалов.

В настоящей работе получена серия новых сополиэфиров методом поликонденсации в расплаве 4-ацетоксибензойной и 4'-ацетоксидифенил-4-карбоновой кислоты при температурах 240-360°C. Опционально, в качестве третьего сомономера, уменьшающего температуру плавления использована 3-ацетоксибензойная кислота (Рис.1). Данные сополиэфиры являются изоструктурными сополиэфирам Xydar/Sumikasuper, но для их получения не требуется использование высокоплавких дикарбоновых кислот, что обеспечивает более высокую композиционную однородность. Присутствие дифенильных фрагментов в этих сополиэфирах позволяет повысить теплостойкость. Для синтеза сополиэфиров не требуется использование труднодоступных, не производящихся в России мономеров на основе 2,6-нафталиновых производных, используемых для производства некоторых термотропных сополиэфиров. Используемые для получения сополиэфиров дифенильные сомомеры ранее получены в Ярославском государственном технологическом университете (ЯГТУ). Мы надеемся, что научные разработки ЯГТУ, в случае необходимости, позволят масштабировать синтез мономеров для промышленного производства.

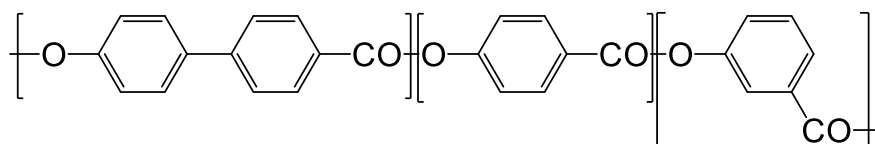


Рис. 1 Структурная формула сополиэфиров на основе 4-гидроксibenзойной и 4'-гидроксидифенил-4-карбоновой кислот.

Исследования показали, что из полученных сополиэфиров возможно формование изделий из расплава методом прессования, экструзии и литья под давлением. Термические и механические характеристики изделий, полученных из синтезированных сополиэфиров, сравнимы с характеристиками изделий, полученных из известных зарубежных аналогов. Температура переработки зависит от соотношения мономерных звеньев и лежит в области 290-380°C.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект №17-79-30108).

Влияние УФ-облучения на структурообразование водных растворов поливинилового спирта

Effect of UV-irradiation on structure formation in aqueous solutions of polyvinyl alcohol

Некрасова Н.В., Хлебникова О.А. Бартенева А.Г.

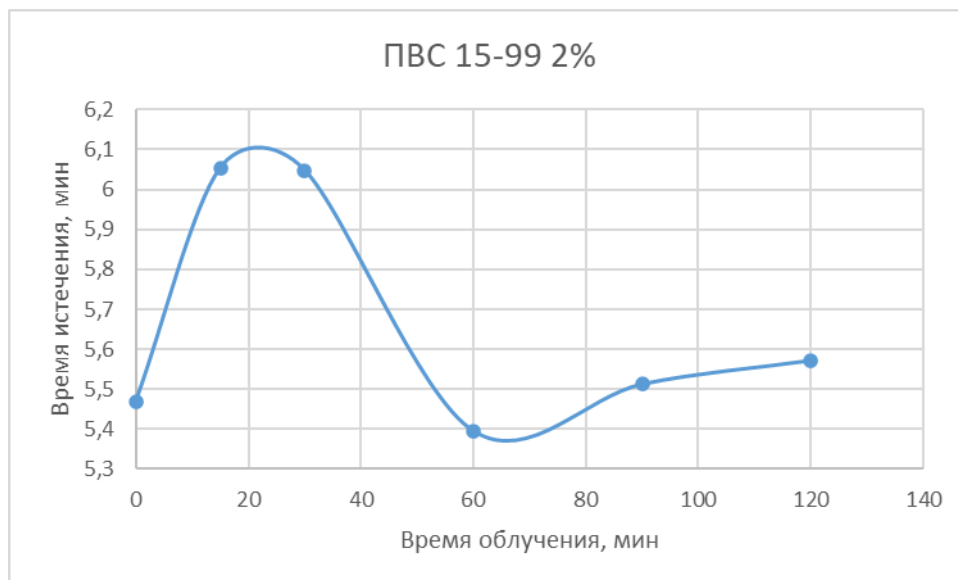
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Воздействие УФ-излучения как на твердый поливиниловый спирт, так и на его растворы является в последнее время предметом значительного количества научных исследований. С одной стороны, исследование влияния УФ-излучения в присутствии воды на твердый ПВС, используемый в конструкционных материалах, связано с существенной проблемой его деградации. С другой стороны, большое количество ПВС в сточных водах становится серьезной проблемой, и исследование его деградации в растворах в данном случае жизненно важно. Но также УФ-облучение растворов ПВС используется как метод «сшивки» молекул ПВС и имеет особенно важное значение при модификации ПВС при помощи УФ-облучения с целью получения сетчатых матриц для биологических объектов.

Поведение растворов ПВС при облучении – процесс многофакторный и еще не изученный до конца. Здесь, в первую очередь, играет роль фотолиз. Процессы, происходящие в водном растворе ПВС при фотолизе воды являются конкурирующими (например, сшивка и деградация полимера). Несомненно, это оказывает влияние на структурирование растворов ПВС, особенно на начальной фазе облучения, где особенно резко меняется рН воды в результате фотолиза и образования озона и перекиси водорода.

Влияние озона и перекиси водорода на растворенный ПВС достаточно хорошо изучено. Это сильные окислители, и в их присутствии протекает ряд реакций, приводящих в конечном счете к окислению и деструкции полимера с возможным образованием агрегатов окисленных продуктов. Кроме того, в присутствии реакций по радикальному механизму в результате фотолиза воды возникает вероятность сшивки полимерных цепей.

Изменение рН оказывает влияние на конформацию ПВС, строение гидратной оболочки молекулы, дзета-потенциал и, в результате, стабильность растворов ПВС. В данной работе проводилось изучение поведения растворов ПВС низкой концентрации на начальной стадии УФ-облучения.



На основании полученных результатов и литературных данных можно сделать предположение, что как в достаточно разбавленных растворах (1-2%), так и в достаточно концентрированных (5%) первой стадией структурообразования является перестройка сольватных оболочек молекул полимера, приводящая к образованию крупных частиц, локального микрогидрогеля, что при небольших временах (дозах) облучения приводит к росту вязкости. В дальнейшем также может иметь место сшивка полимера, но конкурирующая с ней деструкция в результате окисления приводит к некоторому снижению вязкости.

Очистка нефтяного резервуара тяжёлой несмешивающейся жидкостью

Washing the residue out of storage oil tank with heavy immiscible liquid

¹Несын Г.В., ¹Жолобов В.В., ¹Зверев Ф.С.

¹ООО «НИИ Транснефть»: 117186 Москва, Севастопольский пр-т 47А

nesyngv@niitnn.transneft.ru

Сырая нефть является микрогетерогенной системой. Эмульсированные и суспендированные компоненты имеют, как правило, большую плотность, чем жидкие углеводороды нефти, и при длительном хранении в нефтяном резервуаре оседают на дно, образуя донные отложения. Персонал резервуарного парка контролирует уровень образующегося осадка и проводит очистку того или иного резервуара в соответствии с регламентом. Существует система предупреждения образования осадка, включающая стационарные размывающие устройства винтового типа, расположенные вблизи днища и образующие затопленные струи, направленные вдоль него. Винтовые устройства способны изменять направление струи внутри определённого сектора, и их монтируют так, чтобы секторы покрывали всю поверхность дна, не оставляя застойных зон.

Главным недостатком размывающей системы является малая длина компактной части затопленной струи, генерируемой винтовым устройством, а поскольку крепятся они на поверхности стенки резервуара, то и воздействуют главным образом на локальную зону, расположенную вблизи места крепления, и это воздействие сильно ослабевает у противоположной стенки. Система винтовых устройств способна создать круговое движение нефти в резервуаре, но по факту это лишь замедляет, но не исключает образование осадка.

Донные отложения удаляют несколькими способами, - гидравлическим, механическим, а также химическим. Не вдаваясь в детали, отметим, что в каждом из методов предусмотрен вывод резервуара из эксплуатации на срок от 2 до 7 недель в зависимости от его объёма, интенсивности очистки и времени года. Нефтешлам, извлечённый из резервуара, полностью или частично подвергают захоронению, что неблагоприятно сказывается на окружающей природе. Одним из слабых мест всех методов является применение ручного труда на заключительной стадии зачистки. Здесь происходит контакт персонала с вредными испарениями, которые могут нанести тяжёлый, порой непоправимый, вред здоровью.

Положения излагаемого далее метода очистки нефтяного резервуара носят предположительный характер и не опираются на реально существующую обвязку резервуаров и инфраструктуру резервуарного парка. Пока что нет лабораторных и пилотных экспериментов, и тем не менее, рассуждения, на наш взгляд, не лишены здравого смысла.

Предлагается в заполненный работающий нефтяной резервуар, содержащий донные отложения, вводить через систему патрубков подогретый глицерин в придонную область в объёме, достаточном для покрытия донных отложений слоем толщиной порядка 20 - 30 см.

После формирования глицеринового слоя включить его отсос через систему патрубков так чтобы он циркулировал по контуру, включающему теплообменник и насос. Можно предположить, что при достаточном расходе и мощности теплообменника глицерин расплавит парафины и смолы, скопившиеся в донных осадках, и при более высокой плотности ($\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$) он будет стремиться вытеснить со дна донные отложения (плотность асфальтенов, самого тяжёлого компонента отложений, составляет 1,1). Снимая с поверхности осадка слой за слоем, глицерин частью будет вбирать в себя осадок, а часть расплавленного осадка будет выталкивать вверх в нефтяной слой. Параметры нагрева и циркуляции глицерина следует подбирать таким образом, что глицерин внутри резервуара будет иметь температуру порядка 60 °С и выше, что будет вызывать увеличение подвижности и кипение лёгких фракций нефти. При этом пузырьки кипящих фракций будут конденсироваться в прилегающих холодных слоях нефти и практически не повлияют на интенсивность испарения со свободной поверхности нефти в резервуаре.

«Осадочный слой» можно представить в виде плотной дисперсии, где жидкой средой является смесь тяжёлых компонентов и летучих фракций нефти. Для его разрыхления предлагается применить процесс кипения на границе контакта жидкостей в случае, когда одна из них (глицерин) имеет температуру ниже температуры своего объемного кипения, но при этом выше температуры кипения легких фракций нефти в «осадочном слое».

В результате кипения формируется паровой слой и слой «разрыхленной среды» (промежуточный жидкий слой). Наличие горизонтальных возмущений усугубляет гравитационную неустойчивость системы двух несмешивающихся жидкостей, когда более тяжелая жидкость налита поверх более легкой. Результатом является срыв и унос легкой жидкости, после чего «цикл» повторяется.

Приближенная количественная оценка параметров процесса «разрыхления» может быть получена в рамках комплексной модели неоднородной жидкости. Основными управляющими параметрами процесса в трехслойной системе «глицерин – слой кипения – осадочный слой» является толщина глицеринового слоя, температура и объемный расход глицерина. Физическая модель процесса включает следующие положения:

- температура внутри глицеринового и осадочного слоя неоднородна, что обеспечивает приток тепла к зоне контакта, в которой происходит кипение (испарение) его летучих компонентов и разрушение структурных механических связей;
- масса жидкой фазы осадочного слоя в процессе испарения и уноса уменьшается, и зона кипения сдвигается ко дну резервуара;
- летучие компоненты нефти в осадочном слое испаряются в паровую прослойку, образуемую снизу слоя глицерина. Так как жидкости взаимно нерастворимы, молекулы компонент нефти не переходят из газовой фазы в жидкую фазу глицерина и наоборот.

Концентрация частиц пара сразу над поверхностью его жидкой фазы равна концентрации частиц насыщенного пара этого вещества при локальной температуре слоя;

— давление внутри газовой фазы постоянно и равно гидростатическому, так как механическая инерция системы существенно меньше тепловой «инерции». Межслойные взаимодействия описываются в рамках локального материального и теплового баланса;

— общая концентрация частиц пара в слое подчиняется закону идеального газа. Имеются достаточно веские доводы для организации процесса с небольшими отклонениями температуры системы от температуры «контактного кипения», когда можно принять линейные температурные зависимости для концентрации. Это обстоятельство позволяет применить к рассматриваемому процессу очистки аналитические результаты [1] и цитируемых в ней работ по развитию гидродинамической неустойчивости.

По окончании очистки в ёмкости, где первоначально был глицерин, соберутся мехпримеси, глицерин с растворённой водой, асфальтены, смолы и парафин. Глицерин после отделения и осушки следует использовать вновь. Асфальтены, смолы и парафин утилизируются специальными организациями. Мехпримеси утилизируются на месте.

1. Пименова А. В. Динамика несмешивающихся текучих сред с деформируемой поверхностью раздела. Дисс. канд. физ.-мат. наук.—Пермь: ИМСС Ур. отд. РАН, 2016.—157с.

Влияние галогенидов металлов на реологические свойства композиций на основе биобазированного полиамида 1010

Influence of metal galogenids on rheological properties of compositions based on polyamide 1010

Никифоров А.А.¹, Вольфсон С.И.¹, Р. Ринберг²

1. ФГБОУ ВО Казанский Национальный Технологический университет

2. Хемницкий Технический Университет (Германия)

В настоящее время активно развивается направление пластических масс, полученных из возобновляемых источников сырья. Полиамид 1010 является достойной альтернативой для замены полиамида 6 и имеет более низкое влагопоглощение и температуру плавления. Однако температура плавления недостаточно низкая для того, чтобы можно было вводить натуральные волокна без сопутствующей термической деструкции. Чтобы снизить температуру плавления, в работе [1] в полиамид 1010 вводили хлориды кальция или цинка от 1 до 5 %. Было выяснено, что введение этих галогенидов металлов приводит к снижению температуры плавления композиций на основе полиамида 1010.

В настоящей работе в композицию на основе полиамида 1010 вводили CaCl_2 и CuBr_2 . Исследовали влияние CaCl_2 и CuBr_2 на эффективную вязкость композиций на капиллярном вискозиметре «RHEOGRAPH 25» фирмы «Göttfert» при температуре 230 °C и скоростях сдвига от 100 до 10000 с^{-1} . Также определяли изменение температуры плавления методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

В результате исследований было показано, что введение CaCl_2 и CuBr_2 оказывает разное влияние на эффективную вязкость композиций и на температуру плавления. В композиции полиамида 1010 с CaCl_2 эффективная вязкость растёт с увеличением содержания добавки, а при увеличении содержания CuBr_2 эффективная вязкость композиций снижается. Также по результатам ДСК были сделаны выводы о том, что введение CaCl_2 и CuBr_2 в композицию приводит к снижению температуры плавлению.

1. Никифоров А. А. Композиты на основе биобазированного полиамида, наполненного короткими волокнами: Дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / Никифоров Антон Андреевич; «Казанский национальный исследовательский технологический университет». - Казань, 2018. - 123 с.

Физико-химические основы адгезии и ее роль в реологии**Physicochemical foundations of adhesion and its role in rheology***Новосадов В.С.**ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»,*novosadov@list.ru

Адгезию необходимо рассматривать как результат взаимодействия твердых и жидких конденсированных фаз. Адгезия наблюдается во многих технологических процессах и является неотъемлемой частью живой природы, а также химии, пищевой и металлургической промышленности, биологии, медицины и т.д. Проблемы трения, а именно взаимодействие химически активных и пищевых продуктов с рабочими органами требует знания физико-химических процессов, определяющих энергию и работу адгезии. Особое значение адгезия имеет в технологических процессах, основу которых составляют соединения материалов и капиллярные явления: пропитка порошков, волокнистых и пористых материалов и т.д.

Термин **адгезия** (от лат. adhaesio - прилипание) по своей физической природе определяется типом связей, возникающих между поверхностными слоями разнородных фаз (твердых или жидких) приведенных в соприкосновение. При *обратимых* процессах адгезия на стадии физического контакта является результатом межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса). Влияние дальнедействующих поверхностных сил (молекулярных и электрических), распространяющихся на десятки и сотни прилегающих к поверхности монослоев. Энергия взаимодействия в этом случае не превышает $\sim 1 \dots 2$ кДж/моль. При *необратимой адгезии* в результате образования химических связей (ионной, ковалентной, металлической, слабой химической – водородной) энергия взаимодействия на 2..3 порядка больше и составляет 10^2 кДж/моль. В процессе установления связи или формирования соединения свободная энергия системы убывает и величина изменения свободной энергии при адгезии должна служить ее количественной мерой.

Рассмотрим понятие «адгезия» при взаимодействии твердой и жидкой фаз при смачивании. Следует различать два основных случая: 1) *Отсутствие смачивания и растекания* или обратимое смачивание и растекание, при котором капля жидкости может быть легко удалена с образованием «сухой» поверхности - *адгезионное разрушение* (краевой угол смачивания $\theta > 90^\circ$). При обратимых процессах адгезия жидкости к твердой фазе является результатом межмолекулярного взаимодействия (например, силы Ван-дер-Ваальса), в основном дисперсионные силы. 2) *Смачивание и растекание жидкости с различной интенсивностью* по твердой и жидкой поверхности или необратимое растекание ($\theta < 90^\circ$). При необратимом растекании, адгезия является результатом образования химических связей. Капля может быть частично удалена с поверхности только в процессе ее *когезионного* разрушения в области межфазной границы. При этом на поверхности остается тонкий слой

жидкой фазы. В этом случае, в результате хемосорбции кластеров жидкости атомами твердой фазы элементарный акт смачивания заканчивается формированием общей *межфазной границы*. В системах, далеких от химического равновесия будут происходить процессы массопереноса через общую межфазную границу (растворение и диффузия атомов жидкости в твердую фазу). В первом случае отсутствие смачивания и, соответственно, массопереноса при растворении обеспечивает возможность эффективного подбора материалов для хранения и транспортировки химически активных веществ и пищевых сред, причем, чем меньше адгезия, тем меньше сопротивление течению жидкости по каналам и капиллярам. Во втором случае смачивание обеспечивает возможность протекания процессов растворения и насыщения поверхности твердой фазы атомами жидкости. В 1869 году Дюпре вывел уравнение для работы *обратимого отделения* жидкости от поверхности твердого тела W_A - работы адгезии: $W_A = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - \sigma_{тж}$. В случае необратимой адгезии уравнение Дюпре принимает вид: $W_A^d = \sigma_{тг}^d + \sigma_{жг}^d - \sigma_{тж}(\tau)$, где $\sigma_{тг}^d, \sigma_{жг}^d$ и $\sigma_{тж}(\tau)$ - динамические значения соответствующих поверхностных и межфазных натяжений. Из уравнения следует, что *кажущуюся* величину W_A^d работы адгезии определяют динамические значения межфазных натяжений $\sigma_{тж}(\tau)$. Подчеркнем, что разрушение в этом случае будет происходить не по межфазной границе, а когезионно.

Основные критерии разделения физической и химической адгезии 1. Для *физической адгезии* характерно сохранение атомами контактирующих фаз своей индивидуальности в поле дальнодействующих поверхностных сил, аналогичных ванн-дер-ваальсовым силам в реальных газах. При физической адгезии кластеры жидкости и атомы твердой фазы рассматриваются как *две независимые системы*, и жидкость оказывает слабое возмущение на решетку твердого тела. При *химической адгезии* образуются химические связи между атомами (кластерами) жидкости с поверхностью твердого тела благодаря силам обменного взаимодействия, включающим в себя в той или иной мере ионное взаимодействие. При *химической адгезии* две фазы рассматриваются как *единая квантово-механическая система*, и происходит изменение структуры и реологических свойств твердой и жидкой фаз в области межфазной границы (вязкость, плотность и т.д.). 2. Обратимость физической и необратимость химической адгезии. 3. Разделение физической и химической адгезии по диапазону теплот адгезии. Для физической адсорбции характерны малые теплоты порядка 1...5 ккал/моль для простых молекул и 10...20 ккал/моль для сложных молекул. Для химической адсорбции эти теплоты составляют более 10...100 ккал/моль. 4. Необходимость энергии активации для протекания химической адгезии и ее отсутствие при физическом контакте.

Процессы образования адгезионного соединения принципиально следует разделить на стадии: I) *стадия физического контакта*, в течение которой осуществляется сближение

соединяемых веществ на расстояния, необходимые для межатомного взаимодействия; 2) стадия, приводящая к образованию слабой или *прочной химической связи* в процессах квантово-электронного взаимодействия и формированию общей межфазной границы; 3) стадия-массопереноса (растворение и диффузия атомов жидкости в твердую фазу); 4) кристаллизация раствора, сопровождаемая изменением химического состава в зоне соединения.

Прочность адгезионных соединений определяют: 1. Исходная прочность (модуль упругости) соединяемых материалов, прочность и пластичность мягкой прослойки (например, слоя клея). 2. Величина зазора, от которой зависит структура, химический состав и реологические особенности пограничных слоев жидкости в области межфазной границы. 3. Схема и уровень упругих напряжений в области соединения. 4. Чистота и высокая химическая активность свежесформированной поверхности.

Антиадгезионные соединения. Формирование соединений с антиадгезионными свойствами имеет большое значение во многих отраслях техники, технологических процессах. В природе и технике существует равное количество случаев, когда необходимы как высокие значения адгезии, так и ее полное отсутствие или минимальная величина взаимодействия. Снижение энергозатрат на трение, исключение взаимодействия и химически активных веществ с рабочими органами, высокая коррозионная стойкость и т.д. достигается подбором контактирующих материалов (сплавов), нанесением защитных антикоррозионных и износостойких покрытий, а также применением смазочных жидкостей, которые обеспечивают эффективное разделение поверхностей. После контакта свежесформированной поверхности органических материалов с металлом, полное удаление остатков продукта возможно только с тонким слоем металла. Контактующие пары подбирают таким образом, чтобы энергии в зоне контакта (температура, давление и т.д.) было недостаточно для активации атомов одной из поверхностей, которая в этих условиях будет «инертной». Для этого эффективно нанесение оксидов, твердых износостойких покрытий, антипригарных композитов, полимерных материалов и различные методы химико-термической обработки поверхностей.

Заключение 1. Рассмотрены понятия когезии, обратимой и необратимой адгезии. Установлено, что основной вклад в энергию адгезии вносят динамические значения межфазного натяжения. Определены основные критерии разделения химической и физической адгезии и реологические особенности строения пограничных слоев жидкости, а также роль напряжений в области межфазной границы. 2. Дан анализ факторов, определяющих прочность адгезионных соединений и условия, позволяющих увеличивать антиадгезионные взаимодействия.

О вкладе инерционных и вертикальных сил в реологию растекания капли

Contribution of inertial and vertical forces to the rheology of droplet spreading

Новосадов В.С.

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»,

novosadov@list.ru

Смачивание и растекание жидкости по твердой и жидкой поверхности играют определяющую роль во многих технологических процессах с участием жидкой фазы. Следует различать два основных случая: 1) *Отсутствие смачивания и растекания* или обратимое (ограниченное) смачивание и растекание, при котором капля жидкости может быть легко удалена с поверхности (краевой угол смачивания $\theta > 90^\circ$). При обратимых процессах адгезия жидкости к твердой фазе является результатом межмолекулярного взаимодействия. 2) *Смачивание и растекание жидкости с различной интенсивностью* по твердой и жидкой поверхности или необратимое растекание при $\theta < 90^\circ$ является результатом образования химических связей. Капля может быть частично удалена с поверхности только в процессе ее когезионного разрушения в области межфазной границы. В системах, далеких от химического равновесия будут происходить процессы массопереноса через общую межфазную границу, что существенно изменяют реологические и физико-химические свойства контактирующих твердой и жидкой фаз. Движущей силой смачивания и растекания является уменьшение свободной энергии системы в основном за счет уменьшения свободной поверхностной энергии в процессе замены двух твердой и жидкой поверхностей общей межфазной границей.

В начальный момент контакта скорость растекания $V=0$, а затем под действием $F_{\text{дв}}^d = \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}(\tau) = \text{const}$, имеющей на этой стадии максимальное значение, капля начинает стремительно растекаться (до $V=1,8\text{м/сек}$). Движущая сила на периферии капли имеет максимальное значение и определяется, в основном, величиной динамических значений межфазного натяжения $\sigma_{\text{тж}}(\tau)$. На этой стадии величина $\sigma_{\text{тж}}(\tau)$ имеет минимальное значение и может быть $\sigma_{\text{тж}}(\tau) < 0$. Высокие значения числа Рейнольдса ~ 4500 при начальных скоростях растекания и колебания капли после перетекания на подложку свидетельствует, что растекание протекает в режиме инерционного сопротивления. Подтверждением смены знака действий инерционных сил являются экспериментальные данные, приведенная на Рис.1. Можно видеть сравнительно большие отклонения от срединных кривых. Если соединить экспериментальные точки линиями на Рис.1б, то становится очевидным волнообразное движение фронта капли обусловлено периодической сменой знака инерционных сил. При томождении движения капли вязкими силами, инерционные силы начинают действовать в противоположном направлении, приводя, как следствие, к вибрации капли. Таким образом, кинетику растекания капли определяют целый ряд факторов. Анализ

движущих сил показывает, что при наличии постоянной движущей силы на периферии капли на нее действует возростающая сила вязкого сопротивления. Рост толщины пограничного слоя по закону $\delta = \sqrt{\nu\tau}$ приводит к снижению скорости растекания и прекращению движения. В тех случаях, когда возможно растворение твердой фазы, будет происходить увеличение вязкости пограничного слоя. При достижении на периферии капли равновесных концентраций в процессе массопереноса, движущая сила растекания будет существенно уменьшаться. При больших скоростях растекания на первой и второй стадиях кроме сил вязкого сопротивления, определяющую роль играют инерционные силы, которые со временем меняют свой знак.

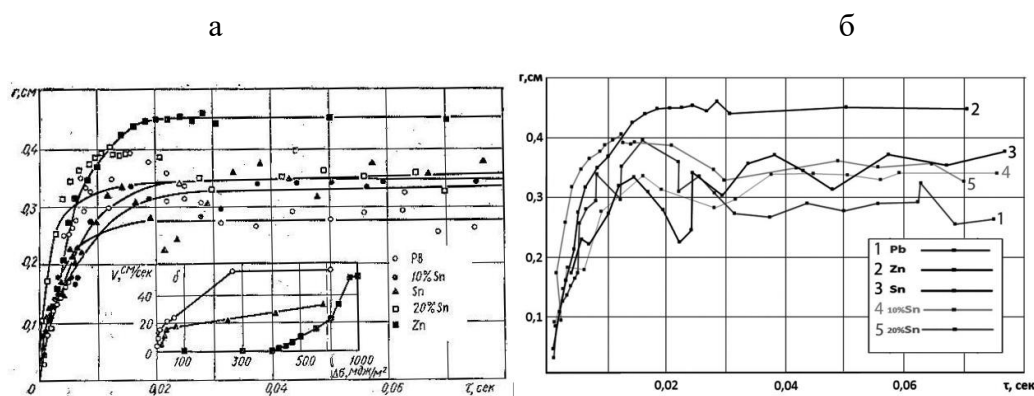


Рис.1 Растекание Zn, Pb, Sn и сплавов Pb с Sn по поверхности Fe: а- зависимость радиуса основания капли r от времени τ ; б – то же, что и на рис. 1а, экспериментальные точки соединены линиями. Попель С.И. и др. «Адгезия расплавов» (1974).

Заключение

1. Из анализа движущих сил следует, что уравнение Юнга, выведенное в рамках молекулярной теории капиллярности, может быть корректно использовано в условиях равновесия при отсутствии смачивания. Возможность его использования при необратимом растекании требует специального анализа. 2. Установлено, что замедление скорости растекания при постоянной движущей силе обусловлено ростом толщины вязкого пограничного слоя, что приводит к снижению скорости и прекращению движения. 3. Выполнен анализ влияния вертикальных сил на кинетику растекания и определены критические значения краевых углов. Высказано предположение, что уравнение Юнга может быть использовано при $\theta > 40 \dots 70^\circ$, до начала действия вертикальных сил. 4. Установлена смена знака действия инерционных сил $F_i(\tau)$.

Дилатационные реологические свойства адсорбционных слоев комплексов ДНК и амфифильных веществ

Dilatation rheological properties of adsorption layers of complexes of DNA and amphiphilic substances

Носков Б.А., Чирков Н.С., Михайлов А.В., Власов П.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504,

Университетский пр. 26,

borisanno@rambler.ru

Хотя взаимодействия нуклеиновых кислот и противоположно заряженных молекул изучались в течение уже около пятидесяти лет, этот вопрос все еще привлекает внимание исследователей из-за применения комплексов ДНК/ПАВ и ДНК/полиэлектролит при трансфекции генов или при создании новых электронных устройств. Несмотря на то, что слои амфифильных молекул на жидкой поверхности могут рассматриваться в качестве физических моделей биологических мембран и информация о взаимодействии ДНК с монослоями ПАВ может облегчить определение механизма образования агрегатов в биологических системах, большинство авторов рассматривали взаимодействия нуклеиновых кислот с ПАВ и полиэлектролитами только в объемных фазах.

Представляемая работа посвящена исследованию статических и динамических поверхностных свойств в системах, содержащих ДНК вместе с катионными ПАВ и гидрофобизированными полиэлектролитами, с целью оценки механизма образования адсорбционного слоя и его структуры. Измерения кинетических зависимостей поверхностных свойств позволили обнаружить значительный синергетический эффект, когда отклонения от результатов для растворов индивидуальных компонентов указывали на образование жесткой сетки на межфазной границе. Применение зондовой микроскопии позволило оценить изменения морфологии адсорбционного слоя в результате изменения молярного отношения двух основных компонентов. Показано, что сетка фибриллярных агрегатов ДНК и амфифильных веществ образуется непосредственно на границе жидкость – газ, а не в объеме раствора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект № 21-13-00039).*

Реологические свойства алюмонаполненного полиэтилентерефталат-гликоля

Rheological properties of polyethyltnthtphtalate-glicole, filled with Al particles

Обидин И.М. Котомин С.В.

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

119991, Москва, Ленинский пр. 29

obidinim@ips.ac.ru

Исследованы реологические свойства полиэтилентерефталат-гликоля, а также переработка методами литья под давлением и 3D-печати полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТ-Г), наполненного порошком алюминия. Введение в термопласт до 5 об.% алюминия позволяет получить термопластичный композит с металлоподобным внешним видом, высокими механическими свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Наиболее важной и ценной особенностью металлонаполненных материалов является металлоподобный внешний вид получаемых изделий. Для придания полимерам «металлического» вида обычно достаточно вводить всего несколько процентов металла, при этом одновременно достигается и антистатический эффект. Можно также ожидать, что при наполнении порошком алюминия, вследствие легкости и мягкости этого металла, износ оборудования при переработке наполненного расплава будет проявляться в меньшей мере по сравнению с наполнением другими металлами или керамическими порошками.

Среди относительно новых перспективных термопластов для 3D-печати выделяется полиэтилентерефталат-гликоль (ПЭТ-Г), который, наряду с высокими механическими свойствами, отличается от близкого к нему по химической структуре кристаллизующегося ПЭТФ стабильной аморфной структурой и прозрачностью.

Введение порошка алюминия в полимерную матрицу в этом случае позволит существенно улучшить внешний вид изделий, придавая им однородный металлоподобный вид. Можно также ожидать, что, благодаря мягкости алюминия, износ печатающей головки принтера будет менее интенсивным в отличие от порошков других металлов и керамики. Но до настоящего времени, несмотря на активное использование ПЭТ-Г в качестве материала для 3D-печати, возможность наполнения этого термопласта металлическими порошками не была изучена.

Для получения изделий методом 3D-печати важно оценить реологические характеристики получаемых композиций. Показатель текучести расплава является одним из важных реологических параметров при переработке полимеров. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре постоянного напряжения сдвига типа ИИРТ-5М в соответствии с ГОСТ 11645-73. При содержании 5 об.% порошка алюминия

наблюдается наименьшее значение ПТР для всех температур, но при этом оно все равно оказывается выше, чем для ненаполненного ПЭТ-Г. Близость к линейной зависимости показателя ПТР (в логарифмических координатах) от обратной температуры для расплавов как ненаполненного ПЭТ-Г, так и всех композиций, свидетельствует об «аррениусовской» зависимости вязкости от температуры, что позволяет рассчитать энергию активации течения, которая и для ненаполненного, и для содержащего 5% Al ПЭТ-Г составляет 97 кДж/моль, что может свидетельствовать об отсутствии взаимодействия наполнителя с расплавом полимера.

Реологические свойства расплавов ПЭТ-Г и металлополимерных композиций также исследовали на ротационном вискозиметре фирмы TermoHAAKE Rheostress 600 в диапазоне температур от 190 до 220°C (узел плоскость-плоскость) в режиме постоянной скорости сдвига.

При температуре 200°C вязкость расплава ПЭТ-Г, содержащего 5 об.% Al, при низкой скорости сдвига оказывается выше вязкости исходного ПЭТ-Г, но при повышении скорости сдвига этот показатель приближается к вязкости ненаполненного полимера. При 210°C вязкость исследованных расплавов практически совпадает, а при 220°C, даже при низкой скорости сдвига, она становится меньше вязкости исходного ПЭТ-Г во всей области изменения скоростей сдвига. Эти результаты в целом совпадают с данными и для ПТР, поскольку значение ПТР определяют при низких напряжениях сдвига.

Таким образом, результаты реологических исследований свидетельствуют о близости свойств расплава ПЭТ-Г и наполненного ПЭТ-Г в условиях переработки экструзией и литьем под давлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант № 17-79-30108)

**Сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола для получения
расплавного ПАН: синтез и термическое поведение**
**Copolymers of acrylonitrile and 1-vinylimidazole for preparing meltable PAN: synthesis and
thermal behavior**

Осипова Н.И.^{1,2}, Томс Р.В.^{2,3}, Плуталова А.В.¹, Черникова Е.В.^{1,2}

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический
факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский просп., 29*

³*МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр. Вернадского, 86*

natosi2008@yandex.ru

В настоящее время одним из наиболее востребованных прекурсоров («белое» волокно) для получения углеродных волокон (УВ) являются сополимеры акрилонитрила (АН). Традиционно такие волокна получают методом «мокрого» формования, который обладает рядом недостатков: неэкологичность (требуется использование органических растворителей) и экономически невыгодность (регенерация растворителя и очистка осадителя). Альтернативой является формирование волокна из расплава, в котором не требуется использование растворителя и существенно повышается концентрация полимера при формовании. Тем не менее, этот метод накладывает ограничения на состав и молекулярно-массовые характеристики сополимера, т.к. он должен переходить в вязкотекучее состояние до начала процессов циклизации.

В технологии расплавного формования сополимеров АН перспективны мономеры, понижающие кристалличность ПАН и инертные в реакции циклизации. Напротив, мономеры, ускоряющие циклизацию, малопригодны для данной технологии. Анализ литературных данных показывает, что одним из перспективных мономеров для получения сополимеров АН, способных к формованию из расплава, является 1-винилимидазол (ВИМ).

В данной работе впервые проводится сопоставление характеристик и термического поведения сополимеров АН и ВИМ разных составов, синтезированных в условиях классической радикальной сополимеризации и сополимеризации с обратимой передачей цепи в ДМСО. В первом случае введение ВИМ приводит к образованию сополимеров с широким полимодальным ММР за счет побочных реакций передачи цепи. Во втором случае эти реакции подавляются, однако предельная конверсия мономеров заметно понижается. Показано, что ВИМ является более активным мономером в сополимеризации с АН.

Исследовано термическое поведение сополимеров, полученных из мономерных смесей с мольным содержанием ВИМ до 30 %, в инертной атмосфере и на воздухе.

Установлено, что ВИМ является инертным сомономером, действие которого подобно действию алкилакрилатов. Важной особенностью поведения сополимеров является смещение температурного интервала процессов образования лестничной структуры на воздухе на 50 – 70 °С в область низких температур по сравнению с процессами, протекающими в инертной атмосфере.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(проект № 17-79-30108-П).*

Реологические свойства растворов производных полиакриламида**Rheological properties of solutions of polyacrylamide derivatives***Оспанова Ж.Б., Әбеу Н.**Казахский национальный университет им. аль-Фараби*zhanospan@mail.ru

В последние годы в технологиях добычи нефти часто используют полимерное заводнение, особенно при вторичной и третичной добыче нефти. Увеличения добычи нефти проводят с использованием синтетических полимеров, таких как полиакриламид и биополимеров. Полимеры на основе полиакриламида (ПАМ) широко используются, так как ПАМ обладает рядом преимуществ. В работе было изучено влияние минерализации (солености) на вязкость растворов полимерного компонента. Проведено исследование вязкости для растворов промышленного ПАМ. Установлено, что с увеличением концентрации ПАМ относительная вязкость полимера повышается. Получена зависимость относительной вязкости 0,01%-ного раствора ПАМ от концентрации NaCl. Установлено, что относительная вязкость промышленного ПАМ в присутствии соли понижается.

Термически устойчивые и солеустойчивые водорастворимые полимеры необходимы для извлечения основной фракции оставшейся нефти из резервуаров при высокой температуре и высокой солености. Закачанные полимеры должны быть устойчивы к высокой температуре и высокой минерализации без снижения вязкости. Полимеры на основе ПАМ легко гидролизуются и не проявляют более- и температурной устойчивости. Для решения данной проблемы был синтезирован полимер ПАМ с введением в его состав различных функциональных групп (сульфонатные группы). Такие полимеры имеют более высокую стабильность в растворе и устойчивы к высокой солености. Однако при высокой солености, особенно в присутствии двухвалентных катионов, их вязкость значительно уменьшается за счет электростатического экранирования. Было изучено влияние температуры на реологические свойства и вязкость растворов синтезированных и промышленных полимеров.

По результатам изучения вязкоупругих свойств установлено, что при высоких концентрациях гидрофобные группы в функциональной молекуле полимера образуют межмолекулярную ассоциацию с образованием агрегатов и сетчатой структуры. На протяжении всех операций по добыче нефти, повышении нефтеотдачи, вязкое поведение растворов полимеров играет важную роль в повышении эффективности нефтеотдачи.

Диаграмма состояния системы полиакрилонитрил – N-метилморфолин-N-оксид – вода

Diagram of states for polyacrylonitrile-N-methylmorpholine-N-oxide-water system

Пальчикова Е.Э., Макаров И.С., Виноградов М.И., Голова Л.К., Шамбилова Г.К.

Полиакрилонитрил (ПАН) является одним из самых востребованных полимеров, который используется в производстве волокон, пленок, мембран, трехмерных изделий и др. К основным свойствам ПАН относятся высокие значения прочности и разрывного удлинения, низкая воспламеняемость и антистатичность, устойчивости к пиллингу и т.д.

В промышленности растворы ПАН получают в апротонных растворителях: ДМСО, ДМФА, ДМАА и др., круг которых определяется присутствием в молекуле ПАН связи $C\equiv N$. Максимальная концентрация ПАН в данных растворителях редко превышает 18% масс, что связано с высокой вязкостью прядильных растворов. Получение более концентрированных растворов ПАН возможно, используя высокодонорный растворитель N-метилморфолин-N-оксид (NMMO), который используется в промышленных масштабах для получения целлюлозных волокон. Формированию текучих прядильных растворов, как и в случае с целлюлозой, предшествует стадия твердофазной активации. Максимальная концентрация ПАН в получаемых таким способом растворах достигает 60% масс.

Получение качественных изделий из растворов ПАН с требуемыми свойствами возможно только при наличии информации о фазовом состоянии системы, которое может изменяться в зависимости от внешних условий и соотношения компонентов, входящих в систему. Помимо ПАН и NMMO в качестве третьего компонента в системе чаще всего используется вода, которая играет роль коагулянта. Поэтому целью данной работы стало построение тройной диаграммы фазового равновесия системы ПАН-NMMO-вода. Для достижения данной цели использовали, как основные методы, оптическую микроскопию, интерферометрию и метод точек помутнения.

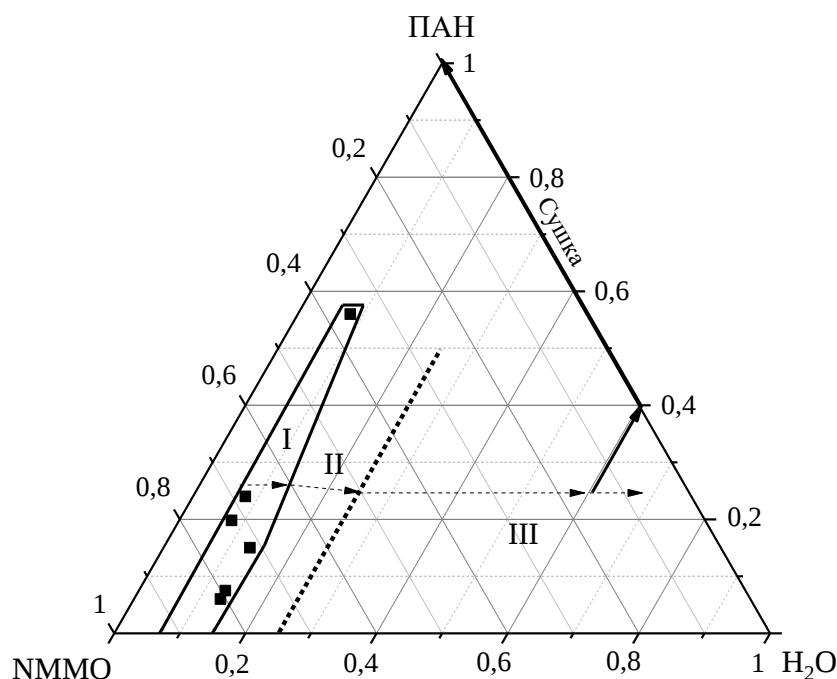
Получение растворов ПАН-NMMO возможно двумя способами – через твердофазную активацию (твердофазный способ) и через удаление избытка воды из водной суспензии полимер-растворитель (NMMO-способ). Для твердофазного способа соотношение компонентов, входящие в систему, остается постоянным. В случае NMMO-способа сначала получают суспензию гидрофобного полимера в 50% водном растворе NMMO, далее происходит постепенное удаление воды до моногидратной формы растворителя и получение текучего раствора.

С помощью метода оптической интерферометрии были получены интерферограммы и построены профили распределения концентрации в диффузионной зоне для систем ПАН-МГ NMMO ($H_2O \sim 13,3\%$, $T_{пл} \sim 76^\circ C$) и ПАН-ВП NMMO ($H_2O \sim 10\%$, $T_{пл} \sim 120^\circ C$) при температурах от 70 до 120°C. Согласно полученным данным, предельная концентрация ПАН в МГ NMMO

равна 15% масс., а в высокоплавком NMMO – 56% масс. Изучение поведения исследуемых системы при охлаждении, показало, что кристаллизация МГ NMMO в растворе ПАН проявляется в области 80°C, т.е. температуре, соответствующей температуре плавления МГ NMMO, а в растворах ПАН в ВП NMMO кристаллы гидрата начинают образовываться только при 70°C. Следовательно, высококонцентрированные растворы ПАН склонны к переохлаждению и для установления в системе равновесного состояния требуется длительное время.

Изучение процессов коагуляции для низкоконцентрированных растворов ПАН позволили впервые определить осадительные числа. Показано, что значения осадительного числа (количества воды, вызывающей осаждение) для NMMO почти в 4 раза выше, чем для ДМСО и ДМФА.

Построена тройная фазовая диаграмма системы ПАН-NMMO-вода, которая позволяет проследить за поведением системы в зависимости от соотношения компонентов, что позволяет смоделировать процессы при получении раствора, его осаждении и формировании волокон (рисунок).



Схематическая фазовая диаграмма системы ПАН-NMMO-вода. I – область однофазного раствора, II – двухфазная область, в которой существует жидкий растворитель и полимер, III – область фазового распада системы.

Таким образом, впервые построена тройная диаграмма фазового состояния для системы ПАН-NMMO-вода, которая отображает не только область существования раствора, но и возможные пути его получения и распада на фазы. Опираясь на нее, можно моделировать условия получения качественных ПАН прекурсоров углеродных волокон.

Динамические поверхностные свойства липидных монослоев на поверхности растворов полиэлектролитов

Dynamic surface properties of lipids monolayers on surface of polyelectrolytes solutions

Панаева М.А.¹, Миляева О.Ю.¹, Исаков Н.А., Михайлов А.В.¹, Быков А.Г.¹

¹ Институт химии, Санкт Петербургский государственный университет, Санкт-

Петербург, Университетский пр. 26

aq-bikov@mail.ru

Липиды составляют основу легочного сурфактанта, раствор которого покрывает внутреннюю поверхность легких и обеспечивают функциональность органов дыхания. Монослой липидов на поверхности раствора снижает поверхностное натяжение, что снижает затраты энергии при дыхании. Кроме того, при сжатии монослоя в поверхностном слое образуется плотная упаковка, которая препятствует слипанию альвеол. Однако, при постоянных деформациях растяжения и сжатия поверхности монослой подвергается коллапсу и часть молекул теряет их функциональные свойства, а переход молекул из объема в поверхностный слой для липидов значительно затруднен из-за низкой растворимости этих молекул. Поэтому в составе легочного сурфактанта помимо липидов есть несколько белков, которые способствуют переходу липидов из объема на поверхность. Несмотря на важную роль, которую выполняют белки, механизм их действия до настоящего времени остается неизвестен.

Измерения дилатационной поверхностной упругости для монослоя липидов и раствора легочного сурфактанта показали, что присутствие белков приводит к ускорению релаксационного процесса в области крайне низких поверхностных натяжений. В ходе этого релаксационного процесса часть молекул переходит в подслой при сжатии и возвращается на поверхность при растяжении. Это приводит к уменьшению количества молекул в поверхностном слое, которые подвергаются необратимому коллапсу при периодических деформациях.

Белки являются природными полиэлектролитами, которые содержат различные гидрофобные сегменты и функциональные группы. В данной работе исследовалось влияние синтетических полиэлектролитов с различной степенью гидрофобности и функциональными группами на динамические поверхностные свойства монослоев липидов, входящих в состав легочного сурфактанта. Оказалось, что только при оптимальном соотношении гидрофобных и электростатических взаимодействий между макромолекулой полиэлектролита и монослоем липидов на поверхности раствора формируется многослойная структура.

Упомянутые в тексте сообщения результаты в большей своей части были поддержаны Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект №20-33-70056).

Режимы и картины течения двухфазных неньютоновских жидкостей в микроканалах. Эксперимент и моделирование

Flow modes and patterns of two-phase non-Newtonian fluids in microchannels.

Experiment and modeling

Патлажан С.А.^{1,2}, Вагнер С.А.², Роцин Д.Е.¹

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина 4

² Институт проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка Московской области, пр. Академика Семенова 1

sapat@yandex.ru

В докладе обсуждаются вопросы 1) формирования капельной и струйной структуры полуразбавленных полимерных растворов при совместном течении с ньютоновской жидкостью в коаксиальных капиллярах, 2) эволюции конвективных течений в микрокаплях в процессе их формирования и 3) особенности смешивания жидкостей в микрокаплях при течении в микроканалах совместно с псевдопластичной полимерной жидкостью.

Диаграмма режимов течения (рис. 1) в коаксиальных капиллярах для полуразбавленных водных растворов полиакриламида в силиконовом масле показала, что рост концентрации полимера приводит к расширению области образования струйных режимов течения в зависимости от отношения расходов Q_c/Q_d сплошной и дисперсной сред.

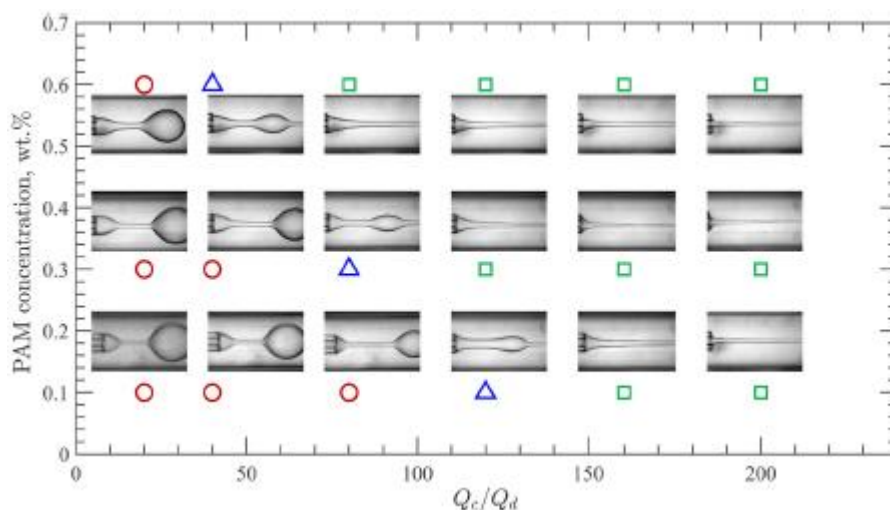


Рис. 1. Диаграмма режимов течения водного раствора ПАА в силиконовом масле в зависимости от отношения расходов силиконового масла и раствора ПАА: капельный режим (круги), промежуточный (треугол.), струйный (квадраты).

При согласованной скорости течения струи и сплошной среды полимерная струя теряет устойчивость и на ней формируются микрокапли, связанные жидкими мостиками. Установлен универсальный характер эволюции относительных поперечных диаметров

мостиков и бусинок в зависимости от безразмерного времени, приведенного к временам релаксации растворов ПАА. Предложенная теоретическая модель находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

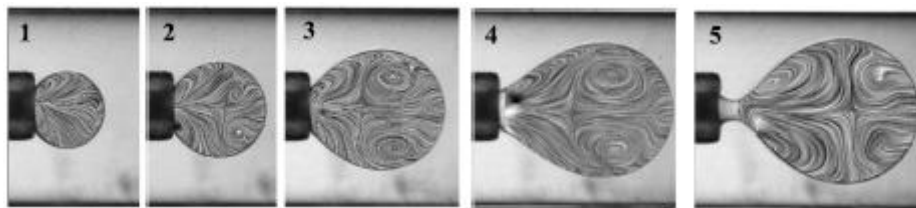


Рис. 2. Эволюция вихревого течения при формировании капли при $Q_c = 0.1$ и $Q_d = 0.025$ мл/мин

Методом визуализации скорости микрочастиц (micro-PIV) установлены закономерности эволюции вихревого движения жидкости в микрокапле в процессе формирования и после ее отрыва от внутреннего капилляра под действием набегающей ньютоновской жидкости (рис. 2). В растущей капле картина течения разделяется на две области: зону притока, связанную с внутренним капилляром и зону циркуляции, граничащую с передней частью капли. Вихри в этих зонах вращаются в противоположных направлениях. По мере роста микрокапли зона циркуляции сужается, а после ее отрыва оставшиеся вихри соответствуют направлению вихрей в зоне притока. Вихревое течение ускоряет смешивание совместимых жидкостей в микрокапле.

Эффективность конвективно-диффузионного смешивания совместимых жидкостей в микрокапле исследовалась при ее совместном течении в микроканале с ньютоновской жидкостью и псевдопластичным раствором ксантановой камеди. В обоих случаях время смешения t_{mix} в микрокапле зависит от числа Пекле степенным образом, $t_{mix} \sim Pe^{-\xi}$. При этом для псевдопластичной сплошной среды показатель ξ оказался меньше, чем для ньютоновской жидкости, а эффективность смешивания жидкостей в микрокапле – ниже. Отличие показателей степени ньютоновской и псевдопластической жидкостей обусловлено (а) неоднородным распределением вязкости последней в окрестности микрокапли и (б) степенью ее деформирования при течении в микроканале. Время смешивания в микрокапле зависит от параметра конфайнмента g – отношения диаметра капли к ширине микроканала: в широком канала, $g \ll 1$, время смешения не зависит от g , при $g \sim 1$ оно падает экспоненциально, а при $g > 1$ время смешения пропорционально g^{-2} . Экспоненциальное уменьшение t_{mix} обусловлено деформированием микрокапли в процессе течения. Выявленная зависимость времени смешения в микрокапле от параметра конфайнмента сохраняется при разных числах Пекле и для псевдопластичных сред с разными типами кривых вязкости.

Данная работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проекты № 18-29-17072-мк и 18-53-15013) и субсидиями на выполнение государственных заданий ФИЦ ХФ РАН (тема № 0082-2019-0005) и ИПХФ РАН (тема № 0089-2019-0001).

Реология гелеобразующих полимерных и супрамолекулярных систем

Rheology of gel-forming polymer and supramolecular systems

Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Адамян А.Н., Аверкин Д.В.

Тверской государственный университет, г.Тверь

pavel.pakhomov@mail.ru

Гели, в том числе полимерные и супрамолекулярные, широко используются при получении высокопрочных волокон, суперсорбентов и высоконаполненных материалов, при иммобилизации лекарств и т.д. Вязкозиметрические методы являются одними из основных методов при идентификации и характеристике геле-состояния системы. В связи с этим целью настоящей работы являлось использование метода ротационной вязкозиметрии для изучения термообратимых гелей на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и тиксотропных супрамолекулярных гелей на основе водных растворов L-цистеина и солей серебра. Для интерпретации полученных реологических данных привлечены прямые структурные методы: Фурье-ИК и УФ спектроскопия, низкочастотная спектроскопия комбинационного рассеяния (ЛАМ-техника), динамическое светорассеяние, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия и др.

Термообратимые гели СВМПЭ. Согласно Де Женну [1] все гели можно разделить на физические и химические. Наличие пространственной сетки придает гелю специфические свойства твердого тела: прочность, сохранение формы и др. Возрастающий интерес к физическим (термообратимым) гелям (т.е. к гелям, у которых узлы пространственной сетки имеют физическую природу) связан с возможностью получения из них сверхпрочных волокон (метод геле-технологии) [2]. В ходе реологических испытаний физических гелей СВМПЭ было установлено [2], что при достижении некоторой критической концентрации полимера в растворе C^* (0.1-2.0%) происходит значительный рост модуля сдвига, примерно на 5 порядков (от 10 до 10^5 Па). Это, в свою очередь, свидетельствует о процессе гелеобразования и возникновении сплошной пространственной сетки в полимерном растворе. Оказалось, что значение C^* существенно зависит от молекулярной массы полимера и уменьшается с ее ростом. С помощью метода ИК спектроскопии удалось показать [3], что узлы сетки геля имеют кристаллическую природу в соответствии с моделью Келлера [4]. Данные рамановской спектроскопии показали [5,6], что в гелях СВМПЭ присутствуют кристаллиты с толщиной от 3 до 6 нм и толщина заметно зависит от типа растворителя. На основе проведенных структурных исследований нами предложена [6] модифицированная (квазимозаичная) модель Келлера для гелей СВМПЭ. Квазимозаичная структура первичных микрокристаллитов является дополнительным фактором, облегчающим перестройку кристаллической фазы при переходе в высокоориентированное состояние в процессе получения высокопрочных волокон. Таким образом, совокупное

использование вискозиметрических и структурных методов проливает свет на механизм гелеобразования в растворе СВМПЭ [2].

Тиксотропные гели на основе водных растворов L-цистеина и солей серебра. Среди гелеобразующих систем особый интерес представляют такие системы, в которых структурирование происходит при низком содержании дисперсной фазы. Поиск и изучение строения таких гелеобразующих систем представляет интерес для развития теории самоорганизации в растворах, а в практическом плане для конструирования оригинальных наноструктур. Нами открыта подобная система [7]: при сливании водных растворов L-цистеина и нитрата серебра образовывался прозрачный супрамолекулярный гель, причем процесс гелеобразования наблюдался при суммарной концентрации дисперсной фазы $\sim 0.01\%$. В ходе реологических испытаний гидрогелей было установлено, что они обладают тиксотропными свойствами. При энергичном встряхивании пробирки с гелем он переходил в состояние раствора, а при нахождении в состоянии покоя вновь формировался гель. Механические свойства гидрогеля, особенно его вязкость и прочность, являются структурно-чувствительными величинами, а именно зависят от строения и свойств сетки геля, образованной слабо связанными частицами дисперсной фазы. Для оценки прочности легко разрушаемого геля была предложена пятибалльная шкала [8,9]. Исследование процесса гелеобразования структурными методами показало, что при сливании водных растворов L-цистеина и соли серебра на первой стадии происходит созревание цистеин-серебряного раствора (6-12 ч). В результате в растворе образуются супрамолекулярные цепи из молекул меркаптида серебра. На второй стадии при добавлении в созревший раствор инициатора гелеобразования (электролит и др.) происходит быстрое (5-10 мин) формирование в растворе сетки геля, образованной нековалентными связями. Поскольку гидрогели содержат серебро в ионной форме или в виде наночастиц, то подобные гели могут являться перспективной основой для разработки новых биоактивных веществ и фармацевтических препаратов [8-10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №20-33-90096), на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

1. P.-G. De Gennes Scaling concepts in polymer physics. N.Y.: Cornell Univ. Press. 1978.
2. П.М. Пахомов, Галицын В.П., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. Тверь: ТвГУ. 2012. 327с.
3. P.M. Pakhomov, N.V. Larionova, V.G. Alekseev. Polymer Sci. (Russia). 1995. V.37B, N5-6. P.241-244.
4. Keller. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1995. V.101. P.1-50.

5. K. Kober, S. Khizhnyak, P. Pachomov, A. Tshmel. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V.72. P.1795-1797.
6. P. Pakhomov, S. Khizhnyak, H. Reuter, M. Lechner, A. Tshmel. *Macromolecules*. 2003. V.36. P.4868-4873.
7. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Lavrienko M.V., Ovchinnikov M.M., Nierling W., Lechner M.D. *Colloid Journal*. 2004. V. 66. № 1. P. 65-70.
8. П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.М. Овчинников, П.В. Комаров. *Супрамолекулярные гели*. Тверь: ТвГУ. 2011. 272 с.
9. P.M. Pakhomov, M.M. Ovchinnikov, S.D. Khizhnyak, O.A. Roshchina, and P.V. Komarov. *Polymer Sci. (Russia). Ser. A*, 2011, V.53, N9, P. 820–826.
10. D.V. Vishnevetskii, A.R. Mekhtiev, T.V. Perevozova, D.V. Averkin, A.I. Ivanova, S.D. Khizhnyak and P.M. Pakhomov. *Soft Matter*. 2020. V16. №42. P.9669-9673.

Низковязкие эпоксиполисульфоновые связующие для изготовления армированных пластиков методом намотки

Low-viscosity epoxy-polysulfone binders for the manufacture of reinforced plastics by winding

Петрова Т.В.¹, Полежаев А.В.², Солодилов В.И.¹

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Косыгина 4 к 1*

²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119334, Москва, Вавилова 28*
tuyara.2312@mail.ru

Армированные пластики на основе эпоксидных матриц получили широкое применение в различных областях техники благодаря высоким упруго – прочностным характеристикам. Однако для таких материалов характерна недостаточная трещино- и ударостойкость. Для решения этой проблемы применяют разные методы, один из них – модифицирование термореактивных матриц теплостойкими термопластичными полимерами. При введении термопластов в связующее наблюдается существенное (до нескольких порядков) повышение вязкости полимерных смесей с увеличением содержания модификатора. Такое увеличение вязкости существенно затрудняет переработку связующих (особенно мокрой намоткой) и делает практически невозможным применение стандартных технологий получения пластиков, армированных непрерывными волокнами. Для снижения вязкости систем эпоксидный олигомер – термопласт весьма перспективно использование активных разбавителей, так как они не приводят к образованию пор вследствие испарения растворителя во время формования изделия. Применение активных разбавителей может приводить к фазовому распаду эпоксиполимерных систем ещё на стадии приготовления, что накладывает ограничения на выбор активного разбавителя и его совместимость с используемой полимерной смесью. Следовательно, для получения армированных пластиков с высокими физико-механическими характеристиками необходимо знать как ведут себя эпоксиполимерные смеси в широком диапазоне скоростей сдвига и температур с целью определения технологических параметров изготовления армированных пластиков в том числе намоткой.

В качестве компонентов смесового связующего использовали эпоксидный олигомер CHS520 (Чехия) и полисульфон ПСК-1 (Россия) с молекулярной массой 35 000, который вводили от 10 до 57 мас. % от массы CHS520. Термопласт ПСК-1 в эпоксидном олигомере (ЭО) растворялся полностью. В качестве активного разбавителя добавляли фурфурилглицидиловый эфир (ФГЭ, Россия) от 10 до 38 мас. % от массы ЭО. При введении ФГЭ в полимерную смесь ЭО – ПСК-1 не наблюдалось фазового распада системы.

Отвердителем служил изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (МТГФА, Россия), который значительно влияет на вязкость связующих. Поэтому вязкость измеряли также при введении отвердителя в количестве 90 мас. % от массы ЭО и ФГЭ. Измерения динамической вязкости η проводили на реометре Anton Paar MCR 702 на измерительной системе конус–плоскость при температурах от 20 до 140 °С. Скорость сдвига меняли от 20 до 420 с^{-1} , что соответствует диапазону намотки волокнистых армированных пластиков.

При низких температурах исследованные связующие имеют псевдопластичный характер течения. По мере увеличения температуры характер течения приближается к ньютоновским жидкостям. Вязкость эпоксидных композиций повышается с увеличением концентрации ПСК-1 (от 0,07 Па·с для ЭО до 17,79 Па·с для ЭО + 20 мас. % ПСК-1 при 80 °С). Введение ФГЭ приводит к снижению значений η эпоксиполисульфоновых смесей (для ЭО + 20 мас. % ПСК-1 введение 20 мас. % ФГЭ снижает вязкость до 5,60 Па·с при 80 °С). Кроме того, добавление МТГФА способствует снижению значений η для всех исследованных систем (например, для ЭО + 20 мас. % ПСК-1 введение МТГФА снижает вязкость до 5,58 Па·с при 80 °С).

На рис. 1 приведены температурные зависимости вязкости для разных составов при скорости сдвига 100 с^{-1} . Пунктирной линией обозначена предельная вязкость при переработке намоткой. Добавление ФГЭ позволяет перерабатывать эпоксиполисульфоновые связующие при более низкой температуре. Например, систему ЭО + 20 мас. % ПСК-1 можно перерабатывать начиная с 100 °С (рис.1, кривая 2). Введение в эту систему 20 мас. % ФГЭ снижает температуру переработки до 80 °С (рис.1, кривая 4).

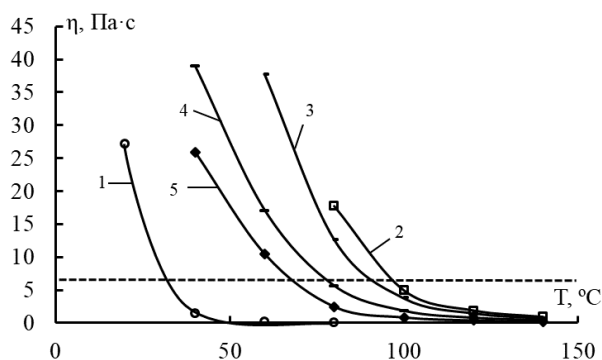


Рис. 1 Зависимость вязкости от температуры (скорость сдвига 100 с^{-1}) для CHS520, модифицированной ПСК-1 и ФГЭ (ПСК-1/ФГЭ, мас. %): 1 – CHS520; 2 – 20/0; 3 – 20/10; 4 – 20/20; 5 – 15/20

Выбранные температурные технологические параметры позволили получить намоточные армированные пластики на основе эпоксиполисульфоновых матриц (как с ФГЭ так и без него) с низкой пористостью (1-3 об. %) и высоким содержанием волокон (более 60 об. %). Введение в эпоксиполисульфоновые матрицы ФГЭ позволило получить композиты при более низких температурах.

**Исследование свойств сополимеров полиакрилонитрила с этилакрилатом,
полученные под действием иницирующей системы анионного типа**
**Investigation of properties of copolymers of polyacrylonitrile with ethyl acrylate obtained
under the action of an anionic initiating system**

Подвальная Ю.В., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамынина Э.Р.

Институт проблем химической физики РАН,

142432, Черноголовка, Проспект Академика Семенова, 1

podvalnaya_yv@icp.ac.ru

Интерес к исследованиям реакций полимеризации и сополимеризации акрилонитрила связан с тем, что получаемые полимеры активно используются в современной промышленности. В основном они нашли применение в производстве как текстильного, так и углеродного волокон. Термин «полиакрилонитрильное волокно» обычно употребляется по отношению к волокнам, в составе которых содержится не менее 85% звеньев акрилонитрила (АН).

Качество и состав прекурсоров полиакрилонитрила (ПАН) определяют эксплуатационные характеристики углеродных волокон. Использование гомополимеров ПАН в качестве прекурсора для промышленного производства углеродного волокна затруднено из-за его плохой растворимости и прядомости, что особенно подчеркивает необходимость его модификации.

Модификация ПАН-прекурсора заключается во введении в состав полимерной цепи до 15 мас.% сомономеров, таких как метилакрилат, метилметакрилат, акриламид, этилакрилат и т.д. Присутствие сомономеров в полимерной цепи ПАН нарушает её регулярность, изменяет реологические свойства его растворов, а также влияет на значение температуры начала циклизации и окисления.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей сополимеризации акрилонитрила с этилакрилатом под действием иницирующей системы анионного типа 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан–этиленоксид и исследование свойств полученных сополимеров.

В процессе выполнения поставленной в работе задачи было изучено влияние общей концентрации иницирующей системы, концентрации этиленоксида, температуры полимеризации, соотношения мономеров и их общей концентрации на состав сополимера акрилонитрила с этилакрилатом. Во всех случаях, кроме исследования влияния соотношения мономеров на характеристики сополимеров, в реакционной смеси поддерживалась концентрация этилакрилата, составляющая величину, близкую к 10% от концентрации акрилонитрила. Выбор такого соотношения мономеров обусловлен тем, что при производстве волокон используют идентичную концентрацию сомономера при модификации прекурсора для получения ПАН-волокон. В процессе характеристики полученных продуктов

по ЯМР-спектрам установлено наличие передачи цепи на полимер, приводящее к образованию разветвлений.

Полученные сополимеры были охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии. Исследовано их термическое поведение методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Для оценки возможности применения полученных сополимеров в качестве модифицирующих добавок в прядильные растворы ПАН были исследованы их реологические свойства в среде диметилсульфоксида.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-03-00612 и № 20-33-90139), в соответствии с Госзаданием № 0089-2019-0008 (№ гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Получение лестничного огнестойкого волокна семейства «лола» экологически чистым способом

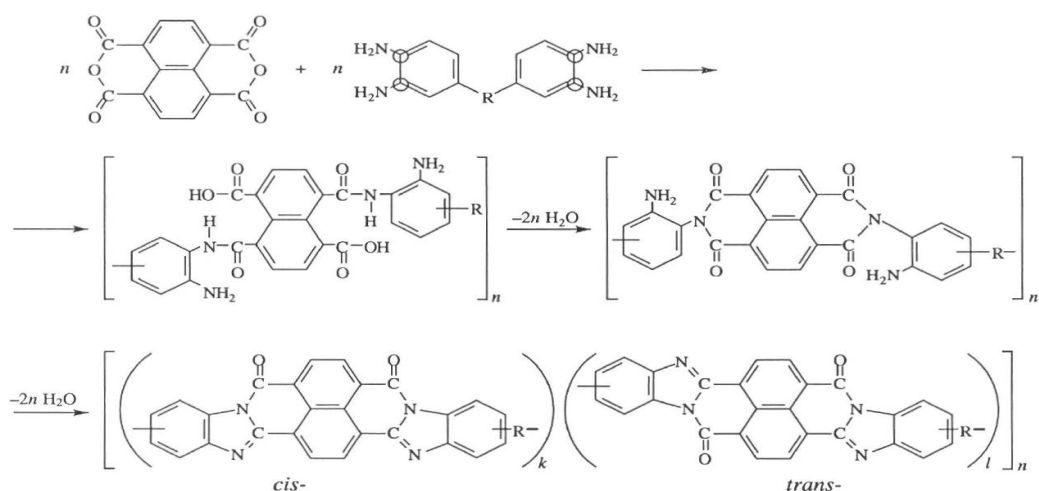
Synthesis of ladder fire-resistant polymer of “Lola” family by ecologically clean method

Пономарев И.И.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

gagapon@ineos.ac.ru

Уникальные теплофизические свойства и рекордная для органических полимеров термо-, тепло- и огнестойкость присущи частично-лестничным полинафтоиленбензимидазолам (ПНБИ) на основе ароматических тетрааминов и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты. В 60-е – 70-е годы XX века прядением из растворов ПНБИ в серной кислоте в США и СССР были разработаны технологии производства уникальных волокон, получивших в литературе аббревиатуры ВВВ, ВВЛ и «лола» [1]. Синтез ПНБИ проводился одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в среде полифосфорной кислоты при температурах 180-200°C в течение 8-10 часов. Процесс проводился в специальной кислотоупорной аппаратуре, был энергозатратным и сопровождался большим количеством кислотных стоков. Несмотря на это пилотное производство волокна «лола» достигало 1 т/год, но было закрыто при распаде СССР. В настоящей работе предприняты усилия по восстановлению условий получения волокон типа «лола» экологически чистым и неэнергозатратным методом с использованием растворов форполимеров на основе 3',3'.4,4'-тетрааминодифенилового эфира и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты в среде N-метилпирролидона по схеме:



Молекулярные массы форполимеров в N-МП, измеренные методом седиментации, достигают 90 кДа, прочность термообработанных, ПНБИ волокон составляет 450 МПа при удлинении 10% , а их КИ достигает 83.

[1] Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / Под ред. Конкина А.А. М.: Химия, 1978, с. 112- 130.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 18-29-17062/18-(МК).

Вязкость и структура наноорганизации фторсодержащих сополимеров

Viscosity and the structure of fluorocopolymers nana-organization

Пронин Д.С., Соколова Л.В.

МИРЭА – Российский технологический университет

119454, Москва, пр. Вернадского, 78

prowolf23@yandex.ru

Фторсодержащие сополимеры благодаря своим уникальным свойствам незаменимы во многих промышленных изделиях, работающих в жестких условиях. Однако переработка, в частности, резиновых смесей на их основе вызывает определенные затруднения. Динамическая вязкость фторкаучука СКФ-32 и особенно СКФ-26 увеличивается с ростом температуры в интервале 40–200°C, а тройных сополимеров (V-200 и V-600), наоборот, уменьшается (рис. 1а). Характер температурных зависимостей динамической вязкости свиде-

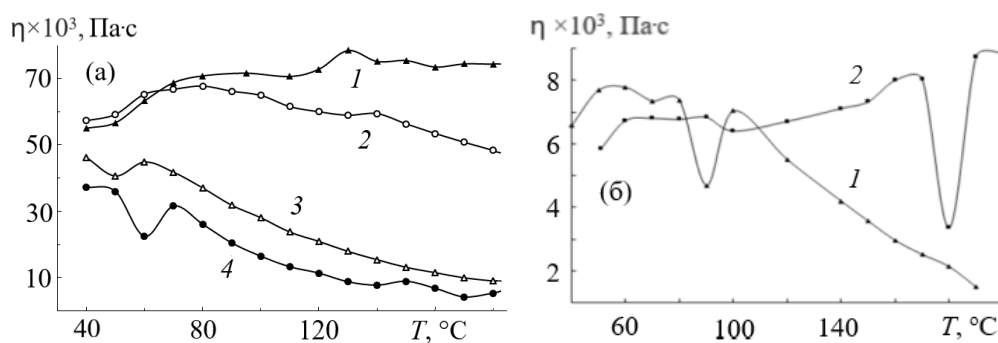


Рис. 1. Температурные зависимости динамической вязкости СКФ-26 (1), СКФ-32 (2), V-600 (3) и V-200 (4). Угол деформации: 0.5° (а) и 6.95° (б).

тельствует о проявлении ρ_2' – ρ_4' -фазовых переходов в области 40, 80 и 130°C в СКФ-26 и СКФ-32 и 50, 100 и 145°C в тройных сополимерах, соответственно. С увеличением угла деформации температурные зависимости претерпели наибольшее изменение лишь в случае СКФ-26 (рис. 1б). Однако, ρ_2' , ρ_3' и ρ_5' -фазовые переходы проявились в СКФ-32, а ρ_2' и ρ_3' -переходы в СКФ-26. Температура переходов связана с их температурой стеклования соотношениями: $T_2'/T_c = 1.22$, $T_3'/T_c = 1.4$, $T_4'/T_c = 1.6$ и $T_5'/T_c = 1.8$ соответственно, как и в случае других ранее рассмотренных полимеров. Эти переходы проявились практически в тех же областях, что и на температурных зависимостях вращательной подвижности радикала ТЕМПО в сополимерах. Резкое уменьшение динамической вязкости СКФ-26 выше 100°C связано с распадом сетки, сформированной нанообразованиями межмолекулярного типа. Такая сетка в СКФ-32 сформирована нанообразованиями большего размера и более прочными, чем в СКФ-26, в отличие от тройных сополимеров.

Причиной сложного характера двух групп температурных зависимостей являются особенности структуры наноорганизации сополимеров, сформировавшейся во время их синтеза согласно данным РСА. Содержание нанообразований в этих сополимерах высокое и особенно в СКФ-26 согласно данным ЭПР-спектроскопии.

Структура наноорганизации включает содержание и размер упорядоченных образований, их возможное расположение в объеме полимера, плотность упаковки проходных цепей в неупорядоченной части, что в целом определяет степень ее упорядоченности.

Дифрактограммы как двойных сополимеров (СКФ-26 и СКФ-32), так и тройных наряду с аморфным гало с максимумами при $2\theta = 40.11, 39.52, 40.78$ и 40.75° содержат интенсивные рефлексы с максимумами при $2\theta = 16.55, 17.09, 17.49$ и 17.28° , соответственно (рис. 2). Рефлексы обусловлены упорядоченными образованиями размером 5 нм в двойных сополимерах и 3.5 нм в V-600. Наиболее совершенная структура наноорганизации у сополимера V-200. Для нее характерны три вида упорядоченных образований большого размера. О нанообразованиях размером 27 и 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 7.27 и 5.12 Å свидетельствуют рефлексы разной интенсивности с максимумами при $2\theta = 12.18$ и 17.28° соответственно. О третьем виде его нанообразований свидетельствуют рефлексы в области $2\theta = 20-30^\circ$ (рис. 2б).

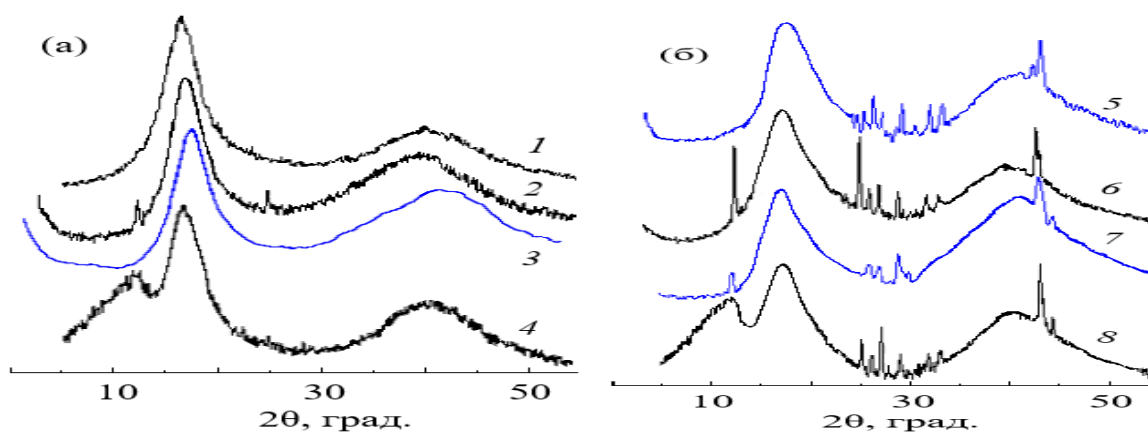


Рис. 2. Дифрактограммы СКФ-26 (1, 2), СКФ-32 (3, 4), V-200 (5, 6) и V-600 (7, 8) после нагревания при 90°C в свободном состоянии (2, 4, 6 и 8).

Таким образом, наноорганизация сополимеров имеет термодинамическую природу и не только сохраняет свою высокую степень упорядоченности до 200°C , но и ее упорядоченные образования увеличивают свой размер с проявлением p_2^1 - p_5^1 -фазовых переходов. Это четко проявилось как на температурных зависимостях динамической вязкости, так и на дифрактограммах сополимеров (рис. 2). Так, после нагревания СКФ-26 при 90°C в свободном состоянии сформировались нанообразования размером 130, 99 и 3 нм. В сополимере V-600 уменьшилось содержание нанообразований размером 3.5 нм, но сформировался второй вид нанообразований размером 100 нм. Другими словами, структура наноорганизации сополимеров определяет их температурное поведение.

Роль Д.И. Менделеева в развитии нефтяной промышленности России

Role of D.I.Mendeleev in development of the oil industry in Russia

Разина Т.Ф.

Впервые в мировой практике Д. И. Менделеев указал на огромное значение нефти как важнейшего химического сырья.

Великий русский химик, известный более всего открытием Периодического закона, был очень разносторонним ученым – многогранный бриллиант. Из 400 научных открытий только 40 имеет отношение к химии, т.е. 10 %.

Он внес значительный вклад в развитие нефтехимии. Д. И. Менделеев тщательно исследовал состав и свойства нефти и получаемых в те годы нефтепродуктов. Предложил новые способы переработки нефти и наиболее рациональный метод применения получаемых продуктов, разработал для этой цели аппаратуру. Предложил перекачивать нефть и керосин по трубопроводам, перевозя по воде в наливных судах.

Ученый проводил геологические исследования кавказских нефтяных источников, посетил ряд нефтеперегонных заводов юга России, предложил разместить заводы в непосредственной близости от потребителя. Дмитрий Иванович изобрел новый способ перегонки сложных жидкостей, обеспечивающий непрерывность процесса. Им были предложены меры для развития нефтяной промышленности на Кавказе. Ученый разработал технологию получения тяжелых осветительных масел.

Менделеев определял удельный вес различных фракций, исследовал состав нефти, анализировал зависимость плотности фракций от температуры кипения. Принимал участие в обсуждении строительства нефтепровода Баку-Батум. Вместо использования только 25 % сырья на изготовление керосина и сжигания остальной массы как простого топлива, Дмитрий Иванович предлагал организовать дальнейшую переработку нефти. По этому поводу Менделеев говорил, что «топить можно и ассигнациями». Он боролся с хищническим потреблением нефти. Разработанная им технология переработки нефти позволяла удешевить конечные продукты. Менделеев поднимал вопрос об изменении госаппарата России. Первоочередной мерой он считал необходимость централизации руководства промышленностью.

Ученый рассматривал нефтяную проблему с точки зрения национальных интересов России, боролся за реформы, которые могли бы повысить национальный доход России и благосостояние народа.

На протяжении всей жизни Д. И. Менделеева движущей пружиной каждой его работы был патриотический порыв – принести пользу своей стране!

Он предлагал, да кто его слушал...

Управление свойствами липких слоев при изменении вязкости полимерных дисперсий

Control of the properties of sticky films when the viscosity of polymer dispersions changes

Рогожин А.Е., Павликова С.М., Анисимова С.В.

ООО «Компания Хома» 606000, Нижегородская обл., г. Дзержинск, Промзона,

ОАО ДПО «Пластик», корп. 74

rogozhin-a@homa.ru

Водные дисперсии акриловых полимеров успешно применяются для создания слоев с постоянной липкостью в самоклеящихся материалах, скотчах, защитных пленках. Технологии их производства предполагают нанесение клеевой композиции в различных слоях от 3 до 120 мкм на разнообразные виды подложек с последующей сушкой. Сушка проводится горячим воздухом с температурой 75 ± 15 °С до обеспечения остаточной влажности от 0,001 до 1% (масс.). Определяющую роль в обеспечении адгезионно-когезионных характеристик клеевого слоя играет мономерный состав акриловой дисперсии. Однако толщина и равномерность нанесения слоя так же оказывают сильное влияние на данные характеристики. Создание равномерно распределенного по поверхности основы липкого слоя определенной толщины во многом зависит от реологических параметров водно-дисперсионного клеевого состава. В настоящем исследовании было изучено влияние различных факторов на реологические параметры клеевого состава.

Методом эмульсионной полимеризации были синтезированы водные дисперсии акриловых полимеров с температурой стеклования от -20°С до -38°С. У полученных дисперсий проводилось измерение основных коллоидных (диаметр частиц, рН, поверхностное натяжение, динамическая вязкость) и адгезионных характеристик. Определение прочности при отслаивании от стали под углом 180° проводилось при регистрации усилия, необходимого для отрыва пленки с липким слоем от стальной пластины.

Доказано, что акриловые дисперсии сходного мономерного состава (2-ЭГА, МА, МАК) с сопоставимым размером частиц (около 200 нм), отличающиеся содержанием полимера (50 и 60%) и, как следствие, имеющие различную сдвиговую вязкость (соответственно 400-600 мПа*с и 2000-3000 мПа*с), обеспечивают формирование липких слоев разной прочности. Более концентрированная дисперсия в клеевом слое 18 ± 2 г/м² показывает увеличение прочности на 25-30%. Кроме того, вследствие повышенной вязкости при использовании таких дисперсий достигается формирование клеевых слоев до 70-100 г/м², что позволяет увеличить прочность при отслаивании в 2-3 раза. Еще одним из доступных приемов регулирования реологических свойств дисперсии, является изменение рН при нейтрализации (рисунок 1). Вследствие конформаций макромолекул при реакции

нейтрализации функциональных групп в составе полимера происходят структурные изменения, что может отражаться и в изменениях реологии.

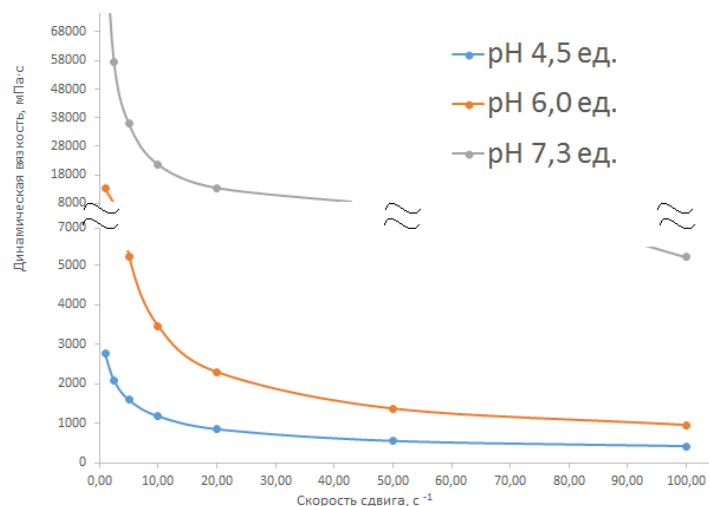


Рис. 1 Реологические кривые для акриловой дисперсии постоянной липкости (мономерный состав: 2-ЭГА, МА, МАК) при различном уровне pH

Изменения реологических свойств дисперсий с постоянной липкостью можно добиться и при направленном введении акриловых загустителей. Данное решение позволяет значительно повышать вязкости PSA дисперсий с целью нанесения клеевого слоя толщиной до 50-70 г/м² (рисунок 2).

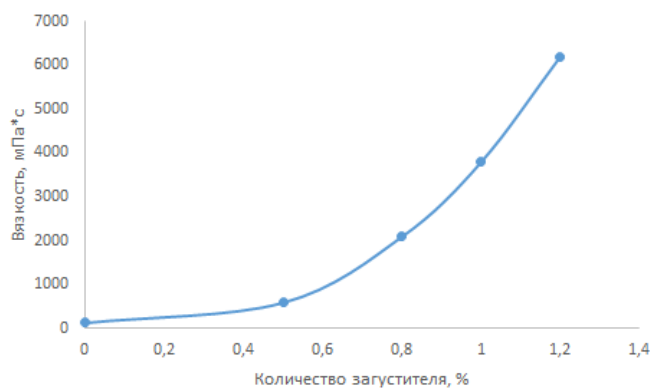


Рис. 2 Влияние количества акрилового загустителя на вязкость дисперсии постоянной липкости (мономерный состав: БА, ММА, АК)

Таким образом регулирование реологических свойств клеевых композиций позволяет использовать дисперсию с одним и тем же мономерным составом в производстве различных клеевых материалов.

Реология в воздушно-капельной передаче инфекций

Rheology in air-droplet transfer of infections

Рожков А.Н.

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

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

rozhkov@ipmnet.ru

Воздушно-капельный путь передачи инфекции является основным не только для актуального в настоящий момент коронавируса, но и для многих других инфекционных заболеваний, таких, как ангина, дифтерия, корь, краснуха, ветряная оспа, и др. При этих заболеваниях возбудители попадают в воздух с каплями слюны или лёгочной слизи при кашле, чихании, разговоре. Ротовая жидкость (или смешанная слюна) состоит из секретов слюнных желез (основной компонент) и множества микродобавок, присутствующих в ротовой полости и дыхательной системе. Секреты придают ротовой жидкости упругость, в результате чего гидродинамическое поведение ротовой жидкости становится существенно неньютоновским (рис. 1).

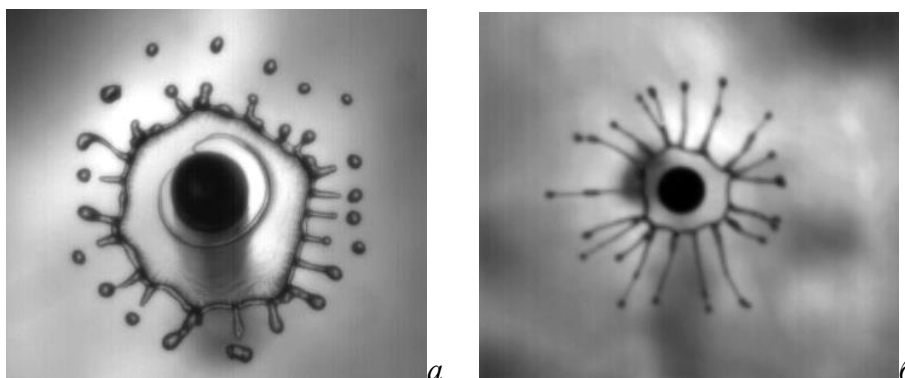


Рис. 1. Наблюдения сверху за разрушение капель жидкостей при падении на дискообразное препятствие диаметром 4 мм (выглядит как черный круг в центре кадра). а - всплеск капли воды диаметром 2.8 мм при падении с высоты 27 см. б - всплеск аналогичной капли раствора высокомолекулярного полиэтиленоксида 100 млн⁻¹. Высота падения капли 65 см.

Среди прочего реологические особенности ротовой жидкости активно влияют на механизмы передачи инфекции воздушно-капельным путем, так как упругость подавляет процессы фрагментации и, следовательно, уменьшается формирование наиболее опасных мелких капель при дыхании, кашле, чихании. В данной работе ротовая жидкость исследовалась как с точки зрения участника процесса передачи инфекции, так и как модель для изучения реологии упруговязких жидкостей. В основе метода – видеозапись растяжения капли тестируемой жидкости между ножками пинцета и последующего самопроизвольного утончения сформированной капиллярной нити жидкости. Процесс управляется конкуренцией сил инерции, упругости, капиллярности. Путем анализа видеозаписи удается

проследить вклад каждого фактора и в рамках реологического уравнения состояния (модели) Олдройда/Максвелла определить численные значения всех констант модели. Полученные реологические характеристики ротовой жидкости позволят теоретически моделировать процессы формирования капель ротовой жидкости при чихании, кашле, разговоре, а также процессы столкновения капель с защитными масками, фильтрами и другими препятствиями.

Важные следствия вытекают из выполненной работы. Во-первых, определен/оценен полный набор численных значений реологических характеристик ротовой жидкости, а, именно, модуля упругости G и времени релаксации θ . (Предыдущие измерения касались в основном только времени релаксации.) Установление физических характеристик ротовой жидкости позволяет выбрать среди возможных растворов полимеров такие, реология которых совпадает с реологией реальной ротовой жидкости. Использование выбранных модельных полимерных жидкостей позволяет экспериментально воспроизводить в лаборатории гидродинамические процессы, протекающие с реальной ротовой жидкостью.

Во-вторых, набор G и θ «замыкает» реологические уравнения состояний Олдройда–Били или Максвелла с верхней конвективной производной, которые описывают быстрые растяжения упруговязких жидкостей. Именно такие процессы протекают в ротовой жидкости в ходе выброса капель при кашле, чихании, разговоре. Дальнейшая судьба капель, а именно их взаимодействие (в т.ч. коалесценция и разбрызгивание) с материалом защитных масок, фильтров и других препятствий, также может быть описана с использованием данных моделей. В частности, найденные физические данные помогут предсказать, что будет с каплями в окружающем пространстве, т.е. упадут ли капли на пол, консолидируются ли в защитных средствах, либо разрушатся до уровня аэрозоля и станут удобными объектами для переноса патогенных агентов воздушными конвективными потоками? Описание взаимодействия упруговязких капель с препятствиями может оказаться полезным при разработке новых средств защиты от инфекций.

Наконец, на примере ротовой жидкости показана возможность проведения реологических тестов биологических упруговязких жидкостей при помощи простейших (фактически бытовых) инструментов – линейки, смартфона и пинцета. Прогресс в бытовой электронике приблизил данный класс техники к возможностям профессиональных научных приборов. Продемонстрирована процедура определения реологических характеристик жидкостей на основе обработки видеоизображений и численного анализа получаемых зависимостей. В целом, алгоритм выполнения представляемого реологического теста чрезвычайно прост и доступен любому исследователю. Фактически тест заменяет реологические испытания, проводимые с использованием относительно дорогостоящего прибора CaBER1. Методика применима для исследований реологических свойств

биологических жидкостей, при растяжении капель которых заметно формирование утончающейся капиллярной нити.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117021310375-7 и при поддержке гранта РФФИ 20-04-60128 Вирусы.

Реологические свойства и фазовые переходы растворов производных целлюлозы

Rheological properties and phase transitions of cellulose derivatives solutions

Русинова Е.В., Вишневков С.А.

Уральский федеральный университет

620000 Екатеринбург, проспект Ленина, 51

elena.rusinova@urfu.ru

Молекулы производных целлюлозы имеют жесткую спиральную конформацию и способны формировать жидкие кристаллы холестерического типа в концентрированных растворах. Растворы жесткоцепных полимеров имеют особую концентрационную зависимость вязкости, которая описывается кривой с резким максимумом. Максимум на кривой соответствует началу образования анизотропной фазы. Это обнаружено для растворов ПБГ в ДМФА, растворов ПБГ в *m*-крезоле, растворов полиалкилглутаматов.

Вязкость жидкости связана с энтальпией активации процесса вязкого течения ΔH уравнением Аррениуса – Френкеля – Эйринга: $\eta = A \cdot \exp(\Delta H/RT)$, из которого следует, что появление максимума на концентрационной зависимости вязкости может быть связано с резким изменением энтальпии активации вязкого течения. Данные о концентрационной зависимости величины ΔH для растворов жесткоцепных полимеров в изотропной и анизотропной областях малочисленны.

В работе исследованы реологические свойства и жидкокристаллические фазовые переходы для растворов метилгидроксиэтилцеллюлозы в воде, гидроксипропилцеллюлозы в этаноле и диметилсульфоксиде, цианэтилцеллюлозы в диметилацетамиде, этилцеллюлозы в диметилацетамиде и этаноле.

Характеристики полимеров: гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) «Acros Organics» (Бельгия) с $M_w = 1 \cdot 10^5$ и молярным замещением 3,2; этилцеллюлоза (ЭЦ) «Acros Organics» (Бельгия) с $M_n = 4,7 \cdot 10^4$ и степенью замещения 2,6; цианоэтилцеллюлоза (ЦЭЦ) с $M_w = 9 \cdot 10^4$ и $CS = 2,6$; метилгидроксиэтилцеллюлоза (МГЭЦ) (6000R) (Hercules Culminal (Aqulon) с $M_n = 1 \cdot 10^6$ и $CS(-OCH_3) = 1,8$, $CS(-OCH_2CH_2OH) = 0,3$. Фазовые переходы растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа OLYMPUS BX-51 и поляризационной фотоэлектрической установки. Вязкость растворов измеряли с использованием модульного реометра Haake Mars II (системы конус/плоскость C60/1° и цилиндр/цилиндр Z10). Размеры рассеивающих свет частиц в растворах эфиров целлюлозы рассчитывали методом спектра мутности. Оптическую плотность растворов определяли с помощью спектрофотометра КФК-3.

Обнаружено, что с увеличением скорости сдвига вязкость растворов уменьшается, что свидетельствует о неньютоновском характере течения, разрушении исходной структуры

раствора полимера и ориентацией макромолекул в потоке. Температурные зависимости вязкостей были использованы для расчета величины ΔH . Показано, что концентрационные зависимости энтальпии активации вязкого течения описываются кривыми с экстремумами (максимумами и минимумами), вызванными жидкокристаллическими переходами. Первоначальное увеличение энтальпии активации с увеличением концентрации полимера свидетельствует о повышении взаимодействия между макромолекулами при приближении к концентрации перехода изотропный раствор $\rightarrow$ ЖК-фаза. Область последующего уменьшения величины ΔH соответствует появлению анизотропной фазы. Это следует из сравнения зависимости ΔH с фазовыми диаграммами систем. Уменьшение ΔH вызвано изменением механизма течения: в изотропной фазе формируется поток неупорядоченных макромолекул, требующий большего напряжения сдвига, в анизотропной фазе макромолекулы образуют домены, которые сравнительно-легко ориентируются в направлении потока. Таким образом, уменьшение значения ΔH вызвано наличием ориентированных доменов в системе и послойным течением анизотропных растворов. Появление жидкокристаллических доменов в растворах приводит к снижению ΔH в 1,5-2 раза. Минимумы на кривых соответствуют формированию однофазных анизотропных систем.

Полученные результаты согласуются с данными о концентрационной зависимости размеров рассеивающих свет частиц в растворах эфиров целлюлозы, которые описываются кривыми с максимумами. Концентрации растворов с максимальным размером частиц совпадают с концентрациями перехода от изотропных растворов к анизотропным. Третья часть этих кривых характеризует однофазные анизотропные растворы. При увеличении концентрации полимера энтальпия активации вязкого потока увеличивается. Это вызвано дальнейшим усилением межцепного взаимодействия. Таким образом, концентрационная зависимость величины ΔH позволяет определить концентрационные границы двухфазной области, в которой сосуществуют изотропная и анизотропная фазы.

Влияние графеноподобных структур наноклерода на реологию эпоксидного олигомера ЭД-20

Effect of grapheme-like structures of nanocarbon on rheology of epoxy resin ED-20

*Сивцов Е.В.¹, Шумилов Ф.А.², Возняковский А.П.², Неверовская А.Ю.², Отвалко Ж.А.²,
Калинин А.В.²*

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Московский пр., 26

² ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

pjeka@yahoo.fr

Эпоксидные полимеры занимают особое место среди промышленных полимерных материалов, а придание им новых свойств остается перспективной практической задачей. Одним из наиболее доступных и эффективных способов ее решения считается модификация полимерной матрицы высокодисперсными наполнителями, среди которых наиболее широко распространены высокодисперсные углероды. Однако влияние модифицирующих добавок наноклеродов с различной морфологией частиц и химическими свойствами их поверхности на свойства полимерной матрицы сложно предсказуемы [1] и требуют детального изучения в каждом конкретном случае.

В настоящей работе исследовано влияние 2D графеновых структур на реологию неотвержденного эпоксидного олигомера (смолы ЭД-20). В роли наполнителя использовался наноклерод, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-НУ) [2], представляющий собой плоскостные частицы с латеральными размерами 0.6-1.5 нм и планарными размерами микронного порядка, так называемый few-layer graphene (FLG).

Получены кривые течения системы ЭД-20 и СВС-НУ в диапазоне скоростей сдвига ($\dot{\gamma}$) от 1 до 100 с⁻¹, при 25 и 50 °С и разных концентрациях наполнителя от 0.1 до 12.8 масс. %. Показано, что все составы демонстрируют ньютоновское поведение. Интерес представляет обнаруженная сложная зависимость вязкости от содержания СВС-НУ. При 25°С в диапазоне концентраций наполнителя от 0.1 до 6.4 масс. % (см. рис. а) вязкость находится ниже значения для чистой смолы, и лишь при дальнейшем увеличении содержания СВС-НУ становится характерной для подобных дисперсных систем. Обращает на себя внимание резкое падение вязкости уже при введении наполнителя в количестве менее 1%, а затем монотонное возрастание, начиная с 2%. Картина меняется, если температура увеличивается до 50°С (см. рис. б). В этом случае вязкость наполненной смолы всегда выше вязкости чистой ЭД-20, но ход концентрационной зависимости не монотонный, как обычно, а может быть разделен на несколько участков: возрастание при введении наполнителя в количестве всего 0.1%, плавное падение при увеличении содержания СВС-НУ до 1.6%. и лишь затем выход на типичное плавное увеличение вязкости с ростом содержания дисперсной фазы.

Наблюдаемый феномен может быть связан с привнесением в систему новых элементов, для которых сдвиговая деформация протекает легче, чем вязкое течение эпоксидной смолы. Это, очевидно, должно быть связано с особенностями многослойного графена. При интерпретации наблюдаемых явлений надо учитывать возможность эксфолиации графеноподобных структур и взаимодействие их поверхности с эпоксидной матрицей.

Поскольку аномальная зависимость вязкости от степени наполнения определяется структурой потока, то не удивительно, что это имеет отклик в свойствах отвержденных композиций. Покрытия на основе композитов с вязкостью ниже значений вязкости ненаполненной ЭД-20, показали увеличенные значения прочности при ударе и адгезии к подложке (сталь-3).

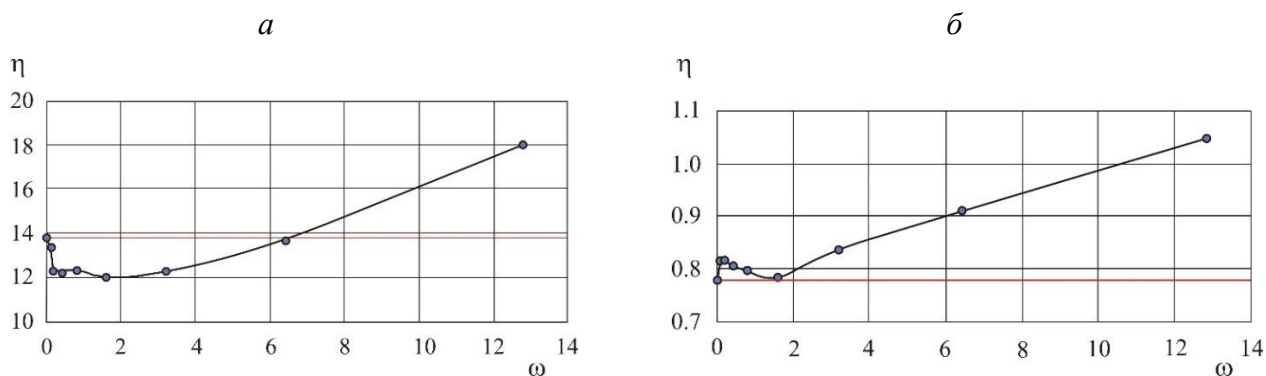


Рисунок – Зависимость вязкости η (Па·с-1) смолы от содержания в ней СВС-НУ ω (%) при температуре 25 (а) и 50°C (б). Горизонтальная линия показывает значение вязкости смолы ЭД-20 без наполнителя.

1. Шабеко, А.А. Влияние критических режимов смешения высокодисперсных наполнителей с расплавами полимерных матриц на свойства нанокомпозитов / А.А. Шабеко, В.В. Карбушев, Э.И. Френкин, А.В. Семаков // Тезисы 25ого Симпозиума по реологии. – 2010. – С. 215–216. – 5-10 сентября
2. Шугалей, И.В. Перспективы использования графеноподобного материала, полученного карбонизацией крахмала, для создания комбинированных микробных препаратов / И.В. Шугалей, И.И. Новикова, И.В. Бойкова, А.Ю. Неверовская, А.А. Возняковский, А.П. Возняковский // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. – 2018. – №. 21. – С. 200–208.

**Использование гидроксида алюминия как порообразователя при
получении вспененных полимерных материалов с закрытой ячеистой
структурой**

**Aluminum hydroxide as blowing agent for obtaining foamed polymer materials with closed
cellular morphology**

Сидорова А.О., Менделеев Д.И., Герасин В.А.

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

kiroryu@yandex.ru, dmen@ips.ac.ru

Пористые вспененные материалы на основе карбоцепных полимеров (ПЭ, СКЭПТ, ЭВА, ПУ, ПС, ПВХ) широко используются в строительстве (уплотнители, оболочки проводных коммуникаций), внутренней отделке помещений (тепло- и звукоизоляционные материалы, плитуса), а также применяются при изготовлении различных изделий, в том числе для обустройства детских комнат (мягкие маты, поролоновые игрушки и т.д.). В силу высокой удельной поверхности и токсичности продуктов разложения (особенно ПВХ, ПС и ПУ) [1] такие материалы представляют высокую пожарную опасность; так, например, пожару в ТЦ «Зимняя Вишня» 25-26.03.2018 способствовало нахождение под источником возгорания в зоне детских развлечений ямы с поролоновыми кубиками из ПУ.

При производстве вспененных полимерных материалов обычно используют неорганические карбонаты (натрия, аммония) или органические порообразователи с газовым числом $\sim 200\text{--}250\text{ см}^3/\text{г}$ и температурой разложения до 200°C [2]. Одним из наиболее распространенных органических порообразователей является азодикарбонамид (ЧХЗ-21, Porofor ADC), однако при его разложении выделяется формамид, остающийся в закрытых порах материала и нежелательный при контактах материала с детьми при его эксплуатации; в ряде стран его применение ограничено или запрещено [3].

Нами рассмотрена возможность использования в качестве порообразователя гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, частично разлагающегося при $180\text{--}250^\circ\text{C}$ с образованием бёмита (AlOOH) и паров воды, с эффективным газовым числом $\sim 270\text{--}300\text{ см}^3/\text{г}$ [4]; дальнейшее их эндотермическое разложение при температуре горения позволяет снизить горючесть и пожароопасность полученного материала. Более высокие температуры вспенивания ($200\text{--}250^\circ\text{C}$) ограничивают перечень возможных полимеров (исключаются ПВХ, ПС и ТПУ).

На основании типовых рецептов для вспененных композиций [5] (ЭВА или ПЭ каучук, $\sim 30\%$ карбоната кальция, порообразователь, перекись дикумила) и определенного нами состава коммерчески доступных образцов вспененных материалов (мягкий мат, тапочки, изоляционные материалы на основе ЭВА или ПЭ каучука, содержащие $10\text{--}30\%$ карбоната кальция и небольшие количества гипса) безпрессовым методом получены

пенопласты, в которых часть карбоната кальция заменена на гидроксид алюминия и гипс, плотностью 0,35–0,45 г/см³ и модулем упругости на сжатие 2,0–3,0 МПа.

Установлено, что образование устойчивой ячеистой структуры закрытого типа происходит при содержании в материале 0,15–0,4% перекиси дикумила и 3% гипса (в качестве структурообразователя) при температурах от 170 до 250°C в течение 5–9 мин. Оптимальная скорость разложения гидроксида алюминия наблюдается при температурах 225–250°C, однако при этом происходит нежелательное изменение цвета материала за счет разложения винилацетатных групп ЭВА (в отсутствие наполнителей термостабильного до 250–270°C).

Полученный материал имеет повышенную стойкость к горению по ГОСТ 28157-2018 по сравнению с коммерчески доступными образцов изделий из вспененных материалов.

Таблица 1 — Рецептура композита на основе ЭВА и минеральных наполнителей.

Назначение	Компоненты	Содержание, мас. %
Полимерная основа	ЭВА (Сэвилен 12206-007)	64,7
Наполнитель	Карбонат кальция (Микрокарб-90)	19,9
Структурообразователь	Гипс (высокопрочный, тип Г-16)	3
Сшивающий агент	Перекись дикумила	0,4
Порообразователь	Гидроксид алюминия (Фрамиал)	12



Рис. 1. Образцы материала по рецептуре из табл. 1, вспененные в течение 5 мин при 170°C

1. Щеглов П.П., Иванников В.Л. Пожароопасность полимерных материалов. М.: Стройиздат, 1992. — 110 с.
2. Брацыхин Е.А., Миндлин С.С., Стрельцов К.Н. Переработка пластических масс в изделия. М.: Химия, 1966 — 400 с.
3. Arrêté du 1er août 2012 portant suspension de la mise sur le marché de jouets en mousse «tapis-puzzles» contenant du formamide // Journal officiel "Lois et Décrets", № 0181, 05.08.2012, URL: <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000026258509/> (дата обращения 17.06.2021)
4. Candela L., Perlmutter D.D. Pore structures and kinetics of the thermal decomposition of Al(OH)₃ // AIChE Journal. 1986. Т. 32. № 9. С. 1532–1545
5. Rosa V.B., Zattera A.J., Poletto M. Evaluation of different mechanical recycling methods of EVA foam waste // Journal of Elastomers & Plastics, 2021, DOI: 10.1177/0095244321990400

**Реологический подход в разработке нового способа получения
высококачественных негорючих ПНБИ волокон**
**Rheological approach in development of a novel method of obtaining qualitative
incombustible PNBI fibers**

Скворцов И.Ю.¹, Варфоломеева Л.А.¹, Кузин М.С.¹, Зувев К.В.¹, Пономарев И.И.²

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр. 29*

²*ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28*

amber5@yandex.ru

Материалы из полинафтоиленбензимидазола (ПНБИ) обладают рекордной температурой сохранения функциональных свойств, высоким кислородным индексом, а также они чрезвычайно устойчивы к ультрафиолетовому излучению, обладая высокой климатической стабильностью. Традиционный способ получения волокон через синтез полимера в полифосфорной кислоте (ПФК) и последующее мокрое формование продуцировали большое количество кислотных стоков, а сама технология в 90-е годы была забыта.

В последние годы в ИНЭОС РАН освоен альтернативный процесс синтеза полимера через стадию получения полимера-прекурсора – полиаминонафтоиленимида-о (ПАНИ-О) в органическом растворителе – N-метил пирролидоне (НМП), что требовало разработки метода получения волокна из неохарактеризованного полимера с заранее неизвестными свойствами.

В отличие от растворов ПНБИ в ПФК, ПАНИ-О в НМП является «живым» раствором, существенно изменяющим свои свойства при хранении за счет комплекса реакций полимеризации и внутримолекулярной циклизации. Методами ротационной реометрии исследована кинетика изменения свойств в зависимости от температуры и определены условия длительного хранения синтезированных растворов, а также отработаны методы кондиционирования растворов до параметров, необходимых для формования волокна.

Изучение вязкоупругих свойств растворов наряду с экспериментами по их одноосному растяжению показало, что получение волокон возможно преимущественно мокрым и сухо-мокрым способами. Для этого исследовано влияние состава и основных характеристик прядильных растворов и многокомпонентных осадителей на кинетику диффузии низкомолекулярных компонентов в каплю и ее морфологию в ходе коагуляции раствора. Показано, что определяющими параметрами процесса осаждения являются вязкоупругие свойства полимерного раствора и диффузионная активность коагулянта. Под диффузионной активностью подразумевается не только скорость коагуляции, но и наличие/отсутствие макродефектов формирующегося волокна, которая с этой точки зрения оптимальна для трехкомпонентной смеси НМП-вода-этанол.

С целью разработки технологически приемлемого процесса исследовано влияние добавок нерастворителей – воды и этанола на реологические свойства растворов и кинетику их осаждения. Показано, что дозированное введение нерастворителей в раствор способствует существенному росту вязкоупругости системы вплоть до начала фазового распада. Для моделирования процесса мокрого формирования волокон из данных растворов была проведена серия экспериментов на капле растворов в условиях диффузионного контакта с коагулянтами. Снижение активности растворителя путем добавления в раствор осадителей способствует ускорению коагуляционного фронта. при одновременном снижении количества образующихся макродефектов. Совокупность этих показателей позволила впервые разработать оригинальные принципы модификации прядильных растворов для мокрого формирования в водную или этанольную осадительную ванну с целью получения термостойкого ПНБИ волокна.

Совокупность правильно подобранных условий синтеза и «созревания» полимера в растворе, реологических свойств раствора, модифицированного этанолом, и правильно выбранный осадитель позволили получить волокна ПАНИ-О, как прекурсоров ПНБИ, с прочностью 350 МПа и относительным удлинением ~20%, которые были трансформированы при термической обработке в высокопрочные ПНБИ волокна. Для этого было детально исследовано термическое поведение ПАНИ-О прекурсора методами ДСК и термодилатометрии при нагреве до 400°C. Максимальный экзотермический тепловой эффект наблюдается в области температур 320-370°C и обусловлен протеканием процессов циклизации прекурсора и перехода макромолекул к упорядоченной лестничной структуре. Разработаны режимы полного завершения этих процессов путем либо медленного (< 5°C/мин) нагрева прекурсорного волокна, либо его изотермической выдержки при 370-400°C. Это подтверждено и методом высокотемпературной дилатометрии в условиях нагрева до 400°C при различном натяжении. Показано, что наибольшее удлинение прекурсорного волокна происходит в области температур 300-400°C и, в зависимости от заданной нагрузки, может составлять до 40%. Структурные исследования показали, что ПАНИ-О и ПНБИ являются аморфными полимерами, хотя высокое самоудлинение при нагреве может свидетельствовать об ориентации жестких макромолекул по типу мезоморфного упорядочения. Как результат, после термообработки в оптимальном режиме натяжения было получено негорючее ПНБИ волокно с кислородным индексом более 73, прочностью ~500 МПа, относительным удлинением ~5% и модулем упругости ~12 ГПа.

Работа выполнена при поддержке Российским Научным Фондом (проект №17-79-30108).

Реологические свойства биокмползитов на основе кератина и сополимера этилена и винилацетата

Rheological properties of biocomposites based on keratine and copolymer of ethylene with vinylacetate

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

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, Москва, ул. Косыгина 4,
evprut@chph.ras.ru*

В связи с экологическими проблемами и ограниченностью нефтяных запасов разработка экологически безопасных полимерных материалов является весьма актуальной проблемой. Повышенные требования к полимерным материалам и расширение областей их применения создают перспективные предпосылки создания биокмпозиционных материалов.

Свойства наполненных полимерных биокмползитов зависят от состава биокмползита, морфологии, содержания наполнителя, межфазной границы между матрицей и наполнителем.

Куриные перья, миллионы тонн которых выбрасываются ежегодно как биологические отходы, представляют собой новый источник недорогого сырья, которое можно использовать для производства биоразлагаемых полимерных материалов. Куриные перья состоят главным образом из кератина, который представляет собой семейство фибриллярных белков. Абсолютное количество кератина, производимое в мире, составляет более 5 млн. т/г. В последние годы было проведено значительное число исследований по разработке биокмползитов на основе кератина и термопластичных матриц.

В настоящей работе с целью улучшения межфазного взаимодействия были исследованы реологические свойства на основе кератина и сэвилена (сополимер этилена и винилацетата), который имеет низкую плотность и обладает повышенной адгезией к различным материалам.

Реологические измерения проводили в режиме постоянной нагрузки при 190°C на капиллярном микровискозиметре. Были получены зависимости эффективной сдвиговой вязкости η в диапазоне напряжений сдвига τ от 10^3 до 10^5 Па для исходного полимера и биокмползитов при течении через капилляр с отношением $L/D = 16$. Дополнительные эксперименты показали, что в этом случае входовой поправкой можно пренебречь. Результаты экспериментов усредняли по 3 измерениям и обрабатывали по общепринятой методике. Погрешность измерений не превышала 5%.

Дисперсный состав является одной из важнейших характеристик измельченных материалов, определяющей физико-химические свойства, технологические качества и область их практического использования. Поэтому дисперсный состав кератина был

определен ранее двумя способами: методами вибрационного просева и лазерной дифракции. Было показано, что распределение частиц кератина по размерам имеет полимодальный характер и ассиметричную форму.

Вязкость расплавов полимера и его биокмпозитов монотонно убывает с увеличением напряжения сдвига, что характерно для неньютоновского течения. При этом наклон линейных зависимостей практически не изменяется при введении 10 и 20 мас.% кератина и уменьшается при его содержании 30 и 40 мас.%. С увеличением напряжения сдвига наблюдается резкое падение кривых $\lg \eta - \lg t$. При этом с ростом содержания кератина наблюдается большее отклонение от ньютоновского течения. Можно предположить, что реологическое поведение существенно зависит от агломерации частиц наполнителя.

С увеличением содержания кератина эффективная сдвиговая вязкость биокмпозитов линейно возрастает. Найдено, что при небольшом содержании наполнителя вязкость композита не зависит от дисперсности кератина. В тоже время с увеличением содержания наполнителя наблюдается зависимость вязкости от дисперсности.

Таким образом, показано, что реологические свойства практически не зависят от природы матрицы при небольшом содержании кератина.

**Вопросы получения целлюлозы из однолетних культур (льна и конопли):
сырье, переработка, реализация продукции. Опыт российского
производителя (Холдинговая компания "ЛенОм")**

**Preparation of cellulose from one-year plants (flax and hemp): raw materials, processing,
production**

Смыслов А.Г.

ООО «ЛенОм»

Омская обл, г. Калачинск, ул. Черепова 79-А

Info@linumorganic.ru

Традиционным источником сырья для получения целлюлозы является древесная масса. Но стремительное сокращение лесов наряду с долгим циклом их восстановления, усложнением доступа к сырьевой базе, образованием большого количества неликвидных отходов химической варки древесины, формируют нетривиальную задачу поиска альтернативных источников целлюлозы наряду с применением современных методов её производства.

Одними из наиболее перспективных источников целлюлозы являются однолетние лубяные культуры, традиционно возделываемые в северных регионах нашей страны и являющиеся практически безальтернативными культурами для с/х нечерноземных районов – сорта льна-долгунца и технической конопли.

Группа компаний «ЛенОм» занимается выращиванием и переработкой льна с 2004 года и функционирует по принципу производства «от поля до конечной продукции». В 2011 году специалистами нашей компании была впервые в РФ апробирована технология получения льняной целлюлозы в промышленных объемах. Проектная мощность предприятия составляет 1100 тонн/год с технической возможностью увеличения объемов производства. Полученный опыт позволил сформировать основные принципы и технологические регламенты выращивания, первичной переработки и глубокой переработки льна. Были определены основные физико-механические показатели исходного сырья, а также корреляции между содержанием природных спутников целлюлозы в сырье и эффективностью процессов жидкостной обработки волокна, а также физико-механическими показателями получаемой целлюлозы. Строгое соблюдение технологии выращивания, принципа севооборота, наличие лабораторного контроля на ключевых этапах технологических процессов позволяет получать целевой продукт с заданными характеристиками.

С 2011 по 2020 гг. совместно с научными и коммерческими организациями было разработано порядка 20 перспективных продуктов на основе льняной целлюлозы. Среди них хирургическая вата, нетканые полотна различной плотности и технологии производства,

тонкодисперсный сорбент (фракция порядка 100 мкм) и т.д., которые заняли свою нишу на отечественном рынке. Профильными специалистами подтверждена возможность высокотемпературного пиролиза полотен на основе выпускаемой целлюлозы, а также перспективность её дальнейшей химической переработки, в том числе для формирования непрерывных гидратцеллюлозных волокон различного назначения.

Производственные мощности, опыт переработки, применение принципа «от поля до конечной продукции», наличие мощностей для расширения, а также сотрудничество с ведущими научными профильными учреждениями, позволяют рассматривать производственные площадки Холдинга в качестве базовых для дальнейшего развития глубокой переработки однолетних растений различного типа, а также организации промышленного выпуска перспективных продуктов на основе целлюлозы этих однолетних культур.

Реология в процессах СВС

Rheology at SHS processes

Столин А.М., Бажин П.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова

Российской Академии наук

amstolin@ism.ac.ru

В металлургии традиционные методы переработки металлов и сплавов в изделия включают в себя весьма длительные стадии нагрева, охлаждения и фазовых превращений материала в форме, которые в основном определяют общую производительность и энергоемкость технологического процесса. Один из фундаментальных принципов литейных технологий звучал: «Если форму заполнить расплавом не удастся, то все остальное теряет смысл». При накоплении опыта производства изделий стала совершенно очевидной возможность отхода от этого традиционного принципа и в практической деятельности, и в теории формования изделий из новых металлокерамических и керамических материалов. В результате, как альтернатива методам традиционной технологии, в начале 1980-х годов стремительно начала развиваться металлургия тиксотропных материалов, находящихся в твердожидком состоянии с использованием жидкофазных процессов.

Одновременно в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) интенсивно развиваются твердофазные методы прямого получения изделий из современных металлокерамических и керамических материалов, сочетающие процессы горения и высокотемпературного сдвигового деформирования при воздействии на продукты горения внешним давлением. Научную основу новых технических решений составляет информация о реологических явлениях (тиксотропия, сверханомалия вязкости, сверхпластичность и др.), принудительно или самопроизвольно протекающих в интервале затвердевания материала в результате целенаправленных тепловых и статических (или динамических) механических воздействий на твердую среду. В этой области возникает ряд технологических задач, решением которых занимаются сотрудники созданной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) лаборатории пластического деформирования материалов. В 1982 году академик Александр Григорьевич Мерджанов неожиданно предложил одному из авторов доклада (А.М.С.) заниматься разработкой процесса СВС-экструзии. Идея этого метода состояла в сочетании процессов горения и сдвигового деформирования для получения длинномерных изделий из тугоплавких материалов в одну технологическую стадию на одной установке. А.Г. Мерджанов подчеркнул, что именно эти исследования принесут богатый урожай практических и научных результатов и откроют передо мной и моей маленькой группой

молодых ученых более широкие возможности. Для меня это означало изменить область своих научных интересов: я занимался фундаментальными исследованиями в области реологии и неизотермических процессов в химии и механике полимеров. Именно по этой теме я защитил докторскую диссертацию в 1982 году. Хотя расстаться с моими прежними занятиями было не просто, в итоге я принял предложение Александра Григорьевича и оказался прав: полученные мною ранее знания механики и реологии стали ключевыми при разработке новых технологических процессов получения изделий из порошковых тугоплавких соединений. Тогда я еще не мог предвидеть, что новая работа потребует долгого времени (почти 40 лет) и терпения. Сегодня такие занятия, не дающие мгновенной выгоды, не пользуются спросом.

В результате интенсивной творческой деятельности сотрудников лаборатории пластического деформирования разработаны новые методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), сочетающие процессы горения и высокотемпературного сдвигового деформирования при воздействии на продукты синтеза внешним давлением: СВС-экструзия, СВС-измельчение, СВС-штамповка и свободное СВС-сжатие. Эти методы относятся к технологиям прямого получения изделий (термин А. Г. Мержанова), т.к. позволяют получать материалы и изделия напрямую, минуя стадию получения порошков конечного продукта. В 1992 г. авторы из ИСМАН (А.М. Столин, Л.М. Бучацкий) совмещение СВС с процессами сдвигового деформирования назвали реосинтезом (от греческого "rheo" - течь). Прикладная актуальность этих методов определяется прежде всего тем, что они позволяют получать за десятки секунд компактные композиционные материалы на основе тугоплавких неорганических соединений и изделия из этих материалов. Академик А. Г. Мержанов, основатель технологии СВС, хорошо понимал научное значение и прикладные возможности решения этого направления исследований. Он писал в 1991 году: «Мечтой исследователей в области СВС остается прямой синтез изделий в виде продуктов горения». Без мечты большие дела не делаются.

Специфика реосинтеза состоит в том, что для формования изделий используются твердофазные процессы. Новые технологические процессы получения изделий являются разновидностью *in situ*-процессов, поскольку они позволяют получать компактные композиционные материалы на основе тугоплавких неорганических соединений и изделия из этих материалов в одну технологическую стадию в одной установке, не разделяя эти процессы в пространстве и времени. Разработанные нами впервые технологические процессы до сих пор не реализованы другими авторами, как в России, так и за рубежом.

Динамика капиллярного распада струй полимерных растворов**Dynamics of capillary decay of jets formed with polymer solutions***Субботин А.В.**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр. 29*subbotin@ips.ac.ru

Рассмотрена динамика капиллярного распада струй разбавленных растворов палочкообразных и полугибких полимеров. Выявлено и исследовано несколько режимов, возникающих при развитии капиллярной неустойчивости жидкого мостика. Известно, что при утонении струи палочкообразные полимеры ориентируются вдоль оси растяжения [1], тогда как гибкие макромолекулы претерпевают переход клубок-растянутый клубок [2]. Установлено, что как только радиус струи становится меньше полной длины цепи, ультратонкая струя становится нестабильной по отношению к образованию кольцевых капель растворителя. Показано, что в случае палочкообразных полимеров капли образуются путем преодоления потенциального барьера, тогда как в растворах полугибких полимеров образование капель происходит без энергетического барьера, поэтому в результате легко возникает структура «бусинки на нитке». Изучена кинетика роста капель.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 20-19-00194.

1. M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford Univ. Press, New York, 1986.
2. P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979.

Течение неньютоновской жидкости в сходящемся Т-образном микроканале

Non-Newtonian fluid flow through converging T-junction microchannel

Тазюков Ф.Х., Кутузова Э.Р.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Российская Федерация, Республика Татарстан, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68.*

Elvira.kutuzova@list.ru

Лабораторные устройства на чипе (lab-on-a-chip) включают различные микрофлюидные компоненты на микрочипе, чтобы облегчить полный анализ биоматериалов и химических реакций. В таких системах используются сходящиеся каналы для смешивания рабочих сред. В частности, применяются Т-образные каналы, где входные части могут быть расположены перпендикулярно или под углом по отношению к выходному каналу. Смесители малых масштабов играют важную роль в системах микрофлюидного анализа и могут быть использованы для предварительного смешивания реагентов с образцом для химического или биологического анализа. Микромиксеры условно можно разделить на активные и пассивные. Каждый из этих видов имеет свои достоинства и недостатки.

В данной работе рассматривается течение двух жидкостей во входной части Т-образного пассивного микромиксера. Моделирование течения неньютоновской упруговязкой жидкости во входной части микромиксера проводилось с использованием реологического конститутивного соотношения FENE-P, которое предсказывает следующие свойства: аномалия вязкости, конечное время релаксации напряжений, зависимость продольной вязкости от скорости продольного деформирования.

Течение жидкости описывается уравнениями движения и сплошности:

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

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

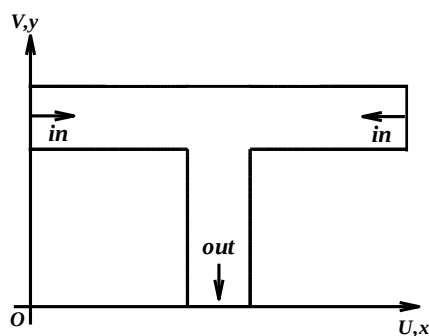
где $\vec{v}$ - вектор скорости; ρ - плотность жидкости; $\tilde{\tau}$ - девиатор напряжения; p - давление; ∇ - оператор дифференцирования.

С помощью введения новых масштабов величин, уравнения могут быть записаны в безразмерном виде и содержат следующие параметры: число Вейссенберга We , число Рейнольдса Re , степень распутывания макромолекулы L^2 , коэффициент ретардации β . Характерный поперечный размер равен 0.001 м.

При моделировании течения приняты следующие значения и соотношения величин: $We=0.01, 1$; $Re=0.01$; $L^2=10, 100$; $\beta=1/10$, $U_2=2U_1$. Решение получено методом контрольных объемов (МКО) в программном комплексе OpenFoam.

На рисунке представлен Т-образный элемент входного устройства микромиксера с

указанием направления входных потоков.



Схематичное представление T-образного микроканала

В статье представлены линии тока, изобары, изолинии разности главных напряжений, первой разности нормальных напряжений, а также распределения основных характеристик по центральным сечениям входного и выходного канала и вблизи стенок канала для неньютоновской и ньютоновской жидкостей. Показано, что степень распутывания макромолекулы взаимно влияет на характер течения.

Получено, что для ньютоновской жидкости линии раздела входных потоков смещается на $1/3$ ширины выходной части канала в сторону потока с меньшей скоростью, в то время как для неньютоновской жидкости точка стагнации вблизи верхней стенки смещается в сторону потока, движущегося с большей скоростью, а затем от этой точки линия раздела потоков плавно смещается в сторону входного потока с меньшей скоростью, и в выходном канале ее положение фиксируется на расстоянии $1/3$ ширины выходной части канала.

Свойства звездообразных полимеров на основе неполных нитратов циклодекстрина

Properties of star-shaped polymers based on partial cyclodextrin nitrates

Тарасов А.Е.¹, Романова Л.Б.¹, Перепелицина Е.О.¹, Бадамишина Э.Р.¹

¹ *Институт проблем химической физики РАН,*

142432, Черноголовка, Проспект академика Семенова, 1

atarasov@icp.ac.ru

Звездообразные полимеры относятся к разветвленным полимерам имеющим структуру, состоящую из нескольких (как минимум трех) линейных цепей, соединенных с центральным ядром. Форма звездообразных полимеров определяет их свойства, такие как их компактная структура и уникальные реологические свойства, делают их многообещающими инструментами для использования в биомедицинских приложениях, нанoeлектронике, в качестве термопластов и т.д.

Циклодекстрины – циклические олигомеры глюкозы, содержащие 6, 7 или 8 глюкопиранозных звеньев (α -, β - и γ -циклодекстрин, соответственно). Циклодекстрины широко используются в различных отраслях хозяйства как индивидуальные соединения и часто выступают в роли компонента перспективных материалов создаваемых в настоящее время. Неполный нитрат β -циклодекстрина (НЦД) представляет собой полифункциональную молекулу, в которой часть гидроксильных групп замещена на нитратные. Благодаря возможности контролировать степень нитрования и получать соединения с заданным количеством гидроксильных групп, НЦД может выступать полифункциональным ядром звездообразных полимеров, с помощью которого можно контролировать количество лучей. В литературе отсутствуют сведения о синтезе звездообразных полимеров на основе НЦД и описание их свойств, поэтому создание и охарактеризация подобных соединений является актуальной задачей.

Цель работы – синтез звездообразных полимеров на основе НЦД и замещенных оксетанов, содержащих эксплозофорные группы и исследование структуры и свойств полученных соединений.

Разработан метод синтеза звездообразных полимеров на основе НЦД и замещенных оксетанов, имеющих в своем составе эксплозофорные группы. Было исследовано влияние соотношения мономер/НЦД на характеристики образующегося в ходе катионной полимеризации звездообразного полимера. Для катионной полимеризации замещенных оксетанов под действием эфира трифтористого бора было установлено, что гидроксилсодержащие соединения являются передатчиком цепи, и в их присутствии передача цепи является основной реакцией, ограничивающей роста цепи. Молекулярная масса образующегося олигомера определяется отношением концентраций мономера и гидроксил

содержащего вещества. Особенностью НЦД является то, что он не растворим в 1,2-дихлорэтано, поэтому прямая зависимость молекулярной массы синтезируемого полимера от соотношения мономер/ОН в случае использования НЦД требовала дополнительной проверки. В ходе работы было показано, что с увеличением конверсии мономера НЦД постепенно растворяется в 1,2-дихлорэтано.

Были исследованы термические и реологические свойства синтезированных полимеров. Звездообразный полимер на основе частично нитрованного β -циклодекстрина имеет две температуры стеклования, а также температуру плавления кристаллов, образованных из блоков замещенного оксетана.

Работа выполнена при поддержке министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с Институтом органической химии им Н.Д. Зелинского РАН No 075-15-2020-803).

Ленгмюровские пленки фуллерена C₆₀ и его смесей с амфифильными полимерами

Langmuir layers of fullerene C₆₀ and its mixtures with amphiphilic polymers

Тимошен К.А., Носков Б.А., Быков А.Г.

Санкт-Петербургский Государственный Университет

198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

pazniizh@gmail.com

Применение дилатационной поверхностной реологии и оптической микроскопии в сочетании с более традиционными методами поверхностной тензиометрии, эллипсометрии и атомно-силовой микроскопии показывает, что свойства смешанных слоев фуллерена C₆₀ с поли (винилпирролидоном) (PVP) и поли (N-изопропилакриламидом) (PNIPAM) определяются полимером при низких поверхностных давлениях (ниже максимального значения для чистого монослоя полимера) и фуллереном при более высоких поверхностных давлениях. В частности, зависимости динамической поверхностной упругости от поверхностного давления для смешанных слоев имеют два локальных максимума, соответствующих полимеру и фуллерену. Эти результаты показывают, что слой состоит из двух отдельных фаз при низких поверхностных давлениях. Хотя коллапс слоев фуллерена начинается при поверхностном давлении намного меньше 70 мН/м, некоторые участки слоев выдерживают поверхностное давление вплоть до этого значения. Высокая стабильность нанесённого слоя фуллерена и его сильная адгезия к воде могут быть объяснены гидроксильрованием молекул фуллерена при их длительном контакте с водой. Нанесенный слой фуллерена неоднороден и состоит в основном из агрегатов размером 40–60 нм в плоскости X-Y. Локальное выгибание слоя этих агрегатов при высоких поверхностных давлениях (> 30 мН / м) приводит к полосчатым структурам, которые типичны для коллапса монослоев наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект N 18-29-19100мк)

Контролируемый синтез нового сополимера акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата

Controlled synthesis of acrylonitrile-ethyl-2-cianoacrylate copolymer

Томс Р.В.^{1,2}, Гервальд А.Ю.¹, Прокопов Н.И.¹, Плуталова А.В.³, Черникова Е.В.^{2,3}

¹ МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр. Вернадского, 86

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский просп., 29

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

toms@mirea.ru

Полимерные композиты на основе углеродного волокна вызывают интерес во всем мире в разных областях промышленности благодаря своей превосходной удельной прочности, жесткости и легкости. Прекурсорами углеродного волокна в подавляющем большинстве случаев служат сополимеры акрилонитрила (ПАН-прекурсоры). Традиционно в качестве прекурсоров используют двойные, а также тройные сополимеры АН. По своей роли сомономеров в прекурсоре условно делят на два типа: (1) ускоряющие циклизацию нитрильных групп (расширяющие температурный диапазон процесса циклизации); и (2) увеличивающие гибкость цепи, т.е. способствующие улучшению формования волокон прекурсоров (белового волокна). В результате накоплен большой экспериментальный опыт по изучению сополимеризации АН с мономерами разной природы (акриловая кислота и ее эфиры, метакриловая кислота и ее эфиры, акриламид, итаконовая кислота и ее производные, винилацетат, стирол и другие) в разных средах: в блоке, растворе, суспензии, эмульсии и в осадительной полимеризации.

Однако в научной и патентной литературе отсутствуют результаты исследования сополимеров АН с таким классом мономеров как алкил-2-цианоакрилаты. В молекулярной структуре этих мономеров при кратной С=С связи содержатся эфирная группа с алкильным заместителем (метил-, этил-, изопропил-, н-бутил-, 2-октил-, аллил-, метоксиэтил-, этоксиэтил- и фенилэтил-) и нитрильная группа. Можно ожидать, что введение такого сомономера позволит повлиять на процессы термоокислительной стабилизации – расширить температурный интервал циклизации при сохранении высокой степени сопряжения в образующейся лестничной структуре.

Алкил-2-цианоакрилаты – это широко известные вещества, используемые как цианоакрилатные клеи. Эта применение обусловлено легкостью полимеризации цианоакрилатов по анионному механизму в присутствии даже слабых нуклеофилов (вода, спирты и другие) за счет наличия двух акцепторных заместителей при кратной С=С связи.

Однако этот путь легко подавляется в присутствии ряда кислот. В результате полимеризация происходит по радикальному механизму по $C=C$ связи.

В докладе будут обсуждаться основные закономерности классической и контролируемой радикальной сополимеризации акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата, а также способы регулирования распределения звеньев в цепи путем введения более активного мономера (этил-2-цианоакрилата) в полимеризационную среду с заданной скоростью.

В докладе будут представлены данные о термическом поведении и склонности к деполимеризации синтезированных сополимеров в зависимости от состава и микроструктуры цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-17004-мк) и Российского научного фонда (проект № 17-79-30108-П).

**Определение технологических параметров намотки армированных
пластиков на основе эпоксиполиэфирсульфоновых смесей с помощью
реологических и реокинетических исследований.**

**Technological parameters winding determination of reinforced plastics based on epoxy
polyethersulfone mixtures using rheological and rheokinetic studies.**

Третьяков И.В., Вяткина М.А., Солодилов В.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва,*

ilya-t94@mail.ru

Эпоксидные связующие широко применяются для создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) из-за их высокой технологичности и хорошей адгезии к волокнам. Однако, они обладают рядом недостатков, один из которых состоит в том, что после отверждения они обладают высокой хрупкостью и, как следствие, низкой трещиностойкостью. Наиболее эффективный способ увеличения трещиностойкости — это модифицирование термореактивных связующих жесткоцепными термопластами (полисульфон, полиэфирсульфон, полиимид и др.). Эти модификаторы в процессе отверждения полимерной смеси способны образовывать фазы, препятствующие распространению трещин. Недостаток такого модифицирования — повышение вязкости полимерных смесей по мере роста концентрации растворяемого модификатора.

Ранее нами было показано, как изменяется вязкость для систем эпоксидный олигомер-полисульфон, определены технологические параметры намотки армированных пластиков, показано увеличение трещиностойкости матриц и армированных пластиков за счет образования гетерогенных структур. Модифицирование эпоксидных олигомеров ПЭС также приводит к увеличению трещиностойкости матриц и армированных пластиков на их основе. Однако, вследствие особенностей образования гетерогенных структур в процессе отверждения смесей необходимо проведение реологических и реокинетических исследований для определения технологических параметров процессов изготовления армированных пластиков.

Цель исследования состоит в определении технологических параметров мокрой намотки с помощью реологических и реокенентических исследований эпоксиполиэфирсульфоновых связующих.

При приготовлении полимерных смесей в эпоксидную смолу ЭД-20 (Россия) добавляли ПЭС (Германия) при температуре 100 °С при непрерывном перемешивании до полного растворения модификатора. Содержание ПЭС в ЭД-20 составляло 0, 5, 10, 15, 20 мас.% от массы эпоксидного олигомера. При изучении кинетики отверждения в полимерную смесь добавляли 10 мас.% ТЭАТ от массы эпоксидного олигомера.

Измерения проводили на приборе ReoTest 2.1 на системе конус – плоскость. Вязкость измеряли при температурах от 25 до 120 °С в широком диапазоне скорости сдвига (от 30 до 243 с⁻¹). Жизнеспособность полимерных смесей определяли как момент быстрого роста вязкости. Измерения проводились при 80, 100 и 120 °С со скоростью сдвига 100 с⁻¹.

Показано, что эпоксиполиэфирсульфоновые связующие имеют псевдопластичный характер течения. Введение ПЭС в ЭД-20 значительно увеличивает вязкость полимерной смеси. Например, при росте концентрации ПЭС в ЭД-20 вязкость увеличивается примерно на два порядка – с 0,25 Па·с для ЭД-20 до 12,58 Па·с при добавлении 20 мас.% ПЭС при T= 80 °С и $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$. Показано, что вязкость эпоксиполиэфирсульфоновых смесей значительно зависит от температуры. Так, для смеси с содержанием полиэфирсульфона 20 мас.% разогрев с 80 до 120 °С понизил вязкость с 12,57 Па·с до 0,85 Па·с.

Добавление ПЭС в эпоксидную смолу снижает жизнеспособность полимерных смесей. При ведении 20 мас.% ПЭС в ЭД-20 жизнеспособность связующего уменьшилась в 1,6 раз при T = 80 °С: с 315 мин. для ЭД-20 до 193 мин. для ЭД-20+20 мас. % ПЭС. Повышение температуры еще сильнее снижает время гелеобразования.

Исходя из ограничений в технологической схеме намотки (вязкость связующего должна быть менее 6 Па·с) были выбраны температурно-временные технологические параметры формирования изделия (таблица 1).

Таблица 1. - Температурно-временные технологические параметры намотки колец угле- и стеклопластиков.

	Традиционная технология намотки для терморектопластов		Технология намотки предусматривающая дополнительные нагрев связующего		
	0	5	10	15	20
Концентрация модификатора С, мас. %					
Температура формования Т, °С	40	80	100	100	100
Жизнеспособность связующего, мин.	>315	170	105	79	87

Определенные технологические параметры позволили получить намоткой угле- и стеклопластики с низкой пористостью (1-7 об %) и высоким (63-73 об.%) содержанием волокон.

**Реологические свойства расплавов дисперсно-наполненных
композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего
стеклянные микрошарики**

**Rheological properties of melts of dispersed-filled composite materials based on polyethylene
containing glass microspheres**

Фам К.З., Суриков П.В.

РТУ МИРЭА Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1

surikov@mitht.ru

Полимерные материалы, содержащие в своем составе дисперсии добавок различного назначения, в настоящее время являются основой для производства широкого спектра изделий, в том числе технического назначения. В данной работе рассмотрены вопросы прогнозирования реологических свойств расплавов дисперсно-наполненных композиционных материалов на основе термопластов.

В качестве матрицы был выбран полиэтилен низкого давления литьевой промышленной марки, в качестве дисперсного наполнителя стеклянные микрошарики со средним размером 30 мкм. Композиции, с содержанием наполнителя в пределах от 0,05 до 0,5 об.д., получали смешением в лабораторном смесителе периодического действия. Реологические свойства расплавов композиций оценивали на капиллярном вискозиметре с применением набора капилляров. Для оценки вязкоупругих свойств расплавы полученных смесей подвергали деформации растяжения в термостатируемой ванне при постоянном усилии растяжения.

Поскольку расплав матрицы композиционного материала является псевдопластичной жидкостью, то задачу разделения влияния на величину эффективной вязкости объемной доли наполнителя и условий течения удалось решить, приняв в качестве определяющего параметра напряжение сдвига. Показано, что для изученных средненаполненных систем зависимость величины эффективной вязкости от объемной доли наполнителя хорошо описывается в рамках простой однопараметрической модели Аррениуса.

Аналогичную зависимость продемонстрировала величина продольной вязкости, полученная по результатам измерения растяжения расплавов. Исследование релаксационного процесса сокращения размеров образца хорошо аппроксимируется моделью Кольрауша, что указывает на необходимость для описания комплекса вязкоупругих свойств учитывать наличие спектра времен релаксации.

Применение таких простых моделей для описания реологических свойств вполне оправдано при проектировании и оптимизации процессов переработки дисперсно-наполненных композиционных материалов.

Реологические свойства растворов смешанных мицелл цвиттерионного ПАВ и со-ПАВ с регулируемым зарядом

Rheological properties of solutions of mixed micelles of zwitterionic surfactant and co-surfactant with controlled charge

Хао У.¹, Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Цвиттерионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) в водном растворе могут агрегировать друг с другом с образованием длинных червеобразных мицелл. Эти мицеллы переплетаются друг с другом, образуя сетчатую структуру, которая может придавать значительные вязкоупругие свойства растворам. Несмотря на то, что в целом ПАВ заряжен нейтрально, существует электростатическое взаимодействие между гидрофильными группами, что сильно отличает их от неионных ПАВ. Когда в раствор добавляют вспомогательное ПАВ, его молекулы будут встраиваться в мицеллы, меняя их длину и форму, что приведет к изменению реологических свойств раствора. Большая часть исследований посвящена влиянию анионного вспомогательного ПАВ, которое приводит объединению мицелл в более длинные за счет экранирования диполь-дипольного отталкивания между головками цвиттерионного ПАВ. В нашей работе изучено влияние вспомогательного ПАВ, имеющего положительный или нейтральный заряд.

Растворы смешанных мицелл ПАВ были изучены при разном соотношении и заряде вспомогательного ПАВ. Это исследование сосредоточено на влиянии содержания вспомогательного ПАВ на реологические свойства цвиттерионного ПАВ. Следует отметить, что вспомогательное ПАВ ведет себя как катионное ПАВ в кислотном растворе, и как неионное ПАВ в щелочной среде.

По мере увеличения доли вспомогательного ПАВ в кислой среде, где гидрофильная часть заряжена положительно, наблюдали слабое изменение реологических свойств растворов до соотношения со-ПАВ/ПАВ 1/10, а далее обнаружено резкое уменьшение вязкости и времени релаксации. Мы предположили, что на поверхности возникает дополнительное электростатическое отталкивание. Увеличение среднего расстояния между головками больше способствует формированию полусферических концов червеобразных мицелл. Поэтому средняя длина червеобразных мицелл уменьшается, что приводит к уменьшению вязкости раствора при нулевом сдвиге и конечного времени релаксации. С увеличением доли вспомогательного ПАВ электростатическое отталкивание постепенно увеличивается, пока червеобразные мицеллы не становятся короче расстояния между мицеллами и система переходит в разбавленный режим. Это приводит к разрушению сетки.

По мере увеличения доли вспомогательного ПАВ в щелочной среде, где головные группы не заряжены, наблюдаем увеличение модуля накоплений на плато, т.е. увеличение

количества зацеплений в сетке, и при этом резкое уменьшение времени релаксации и вязкости, т.е. ускорение релаксационных процессов в системе. Мы предположили, что незаряженные молекулы ПАВ увеличивают расстояние между цвиттерионными головными группами в мицеллах, поэтому диполь-дипольное отталкивание ослабляет. Это способствует образованию более плотно упакованной цилиндрической части мицелл и уменьшению количества полусферических концов. Так как вязкость не увеличивается, а уменьшается, мы предположили, что образуются разветвленные мицеллы, в которых в точках ветвления головки ПАВ должны располагаться очень близко. Разветвление мицелл выгодно, так как уменьшается количество концов цепей. В сетке разветвленных мицелл релаксационные процессы ускоряются за счет скольжения точек ветвления относительно основной цепи. Таким образом образование разветвленных мицелл согласуется с изменением реологических свойства растворов. Более того при относительно большом количестве неионного ПАВ наблюдается фазовое расслоение, что мы объясняем образование сверхразветвленной сетки, которая занимает меньший объем за счет уменьшения расстояния между ветвлениями в сетке, т.е. уменьшения размеров элементарной ячейки в сетке. Такой мицеллярный гель обладает низкой ньютоновской вязкостью близкой вязкости воды.

В результате выполнения работы обнаружены изменения реологических свойства растворов червеобразных мицелл цвиттерионных ПАВ при варьировании количества вспомогательного ПАВ с регулируемым зарядом. Показана роль заряда данного ПАВ на реологические свойства смешанных растворов и предложено объяснение полученных данных, исходя из предположения о ключевой роли электростатического взаимодействия на поверхности мицелл цвиттерионных ПАВ на форму и длину червеобразных мицелл.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-03-00879а.

К вопросу о механизме вязкого течения полимеров

On the mechanism of polymers viscous flow

Хрусталева А.Н., Соколова Л.В.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, пр. Вернадского, 78

lywn@yandex.ru

Принято считать, что механизм вязкого течения полимеров, которые не находятся в блочном состоянии, заключается в перемещении цепей друг относительно друга благодаря перемещению отдельных сегментов. Однако во время синтеза полимеров формируется их наноорганизация, которая имеет термодинамическую природу. Структура наноорганизации включает содержание и размер упорядоченных образований, их возможное расположение в объеме полимера, плотность упаковки проходных цепей в неупорядоченной части, что в целом определяет степень ее упорядоченности.

Температурные зависимости вязкости гомологов атактического полистирола в координатах уравнения Аррениуса обнаруживают скачкообразное изменение в области 125–130 и 145–150°C (ПС-1, $M_n = 10^4$), в области 165–170 и 200–205°C (ПС-2, $M_n = 2.2 \cdot 10^5$) и 185–190°C (ПС-3, $M_n = 8 \cdot 10^5$). Эти изменения объясняются проявлением ρ_0' - и ρ_1' -фазовых переходов в ПС-1, ρ_1' - и ρ_2' - в ПС-2 и ρ_2' -перехода в ПС-3. Энергия активации вязкого течения ПС-1 понизилась при этом от 64 до 50 и до 46 кДж/моль соответственно и от 65 до 40 кДж/моль с проявлением ρ_1' -перехода в ПС-2, а также от 140 до 40 кДж/моль в случае ПС-3. О существенном изменении структуры наноорганизации этих гомологов свидетельствуют данные РСА в больших углах, полученные при нагревании их в свободном состоянии.

Фазовые переходы определяют и сложный характер температурных зависимостей динамической вязкости *цис*-1,4-полиизопрена (ПИ), *цис*-1,4-полибутадиена (СКД), бутилкаучука (БК) и полиизобутилена (ПИБ) (рис. 1а). Резкое уменьшение энергии актива-

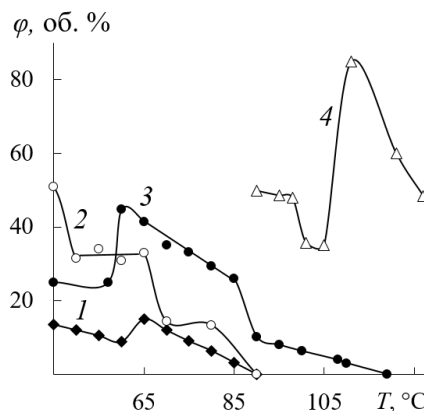
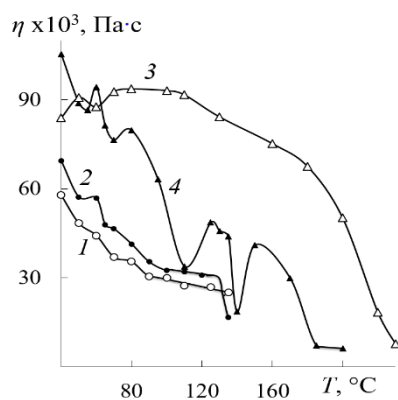


Рис. 1. Температурные зависимости динамической вязкости СКД (1), ПИ (2), ПИБ (3) и БК (4) (а) и объемного содержания нанообразований в СКД (1), ПИ (2, 3) и ПИБ (4) (б).

Пенетранты: – сера (1, 2) и дифенилгуанидин (3, 4).

ции вязкого течения ПИ и СКД обусловлено полным распадом их наноорганизации в области 90°C согласно данным диффузионного метода (рис. 1б). Применение в качестве пенетранта – дифенилгуанидина, неиндифферентного к структуре наноорганизации ПИ, (обусловил уменьшение его вязкости) позволило зарегистрировать увеличение объемного содержания нанообразований с проявлением ρ_4' -фазового перехода в ПИ, ρ_6' -перехода в СКД и особенно ρ_5' - и ρ_6' -переходов в ПИБ. Температура фазовых переходов связаны с T_c полимеров соотношением независимо от их химического строения: $T_i' = \{[1.2 + 0.2 (i-2)] \pm 0.05\} T_c$, где i - порядковый номер фазового перехода.

Таким образом, наноорганизация полимеров не разрушается вплоть до температуры фазового перехода, обусловленного распадом наноорганизации (ρ_n -перехода), а лишь перестраивается. Соответственно высокие значения вязкости полимеров – проявление не столько структурных характеристик макромолекул, сколько степени упорядоченности наноорганизации. Уменьшение вязкости полимеров с ростом температуры объясняется увеличением размера нанообразований при одновременном увеличении свободного объема в неупорядоченной части наноорганизации. Это наиболее четко проявляется при небольшой деформации (небольшом напряжении). Небольшая энергия активации вязкого течения диеновых каучуков выше температуры ρ_n -фазового перехода свидетельствует о том, что течение их в этом случае – следствие перемещения сегментов.

Контролируемый синтез сополимеров акрилонитрила для механотропного формования и формования из расплава

Controlled synthesis of acrylonitrile copolymers for mechanotropic and melt spinning

Черникова Е.В.^{1,2}, Томс Р.В.³, Гервальд А.Ю.³, Прокопов Н.И.³, Плуталова А.В.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский просп., 29*

³*МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр. Вернадского, 86
chernikova_elena@mail.ru*

В последние десятилетия углеродные волокна находят широкое применение для создания полимерных композиционных материалов разного назначения. Одним из наиболее перспективных источников для получения углеродных волокон являются сополимеры акрилонитрила (АН). Углеродное волокно на основе ПАН является продуктом многостадийного процесса, включающего стадии синтеза полимера, формования волокна и его низко- и высокотемпературную обработку. Характеристики конечного продукта в значительной степени зависят от способа и условий проведения каждой стадии. Например, качественный и количественный состав сополимеров, распределение сомономеров по цепи, ширина ММР и композиционная неоднородность, которые задаются в ходе синтеза, влияют на свойства сополимеров АН на стадиях формования и термообработки.

Требования к сополимерам зависят от выбора способа формования и условий термоокислительной стабилизации. В докладе будут рассмотрены сополимеры для механотропного формования и сополимеры для формования из расплава, а также термическое поведение синтезированных сополимеров.

К сополимерам первого типа относятся бинарные и тройные сополимеры АН с M_n более 50×10^3 . Такие сополимеры могут включать звенья как гибких мономеров, выполняющих функцию внутреннего пластификатора, и одновременно инертных для циклизации – алкилакрилатов, так и мономеров, ускоряющих циклизацию – виниловых карбоновых кислот и амидов.

К сополимерам второго типа относятся сополимеры АН с более низкой ММ и узким ММР, содержащие более 10 мол.% сомономеров, нарушающих кристаллическую структуру ПАН. Эти мономеры включают как алкилакрилаты, так и винилимидазол.

В докладе будет проанализировано влияние природы сомомера, его количества, распределения звеньев, ММ и ММР, а также композиционной неоднородности сополимеров на свойства сополимеров АН. Будут рассмотрены бинарные и тройные сополимеры АН с

акриловой кислотой и акриламидом с алкилакрилатами, различающимися длиной алкильного заместителя, а также бинарные сополимеры с винилимидазолом и цианоалкилакрилатом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-17004-мк) и Российского научного фонда (проект № 17-79-30108-П).

Использование разных видов деформации при оценке свойств мякиша хлебобулочных изделий

The use of different kinds of deformation at bakery products properties evaluation

Черных В.Я.

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

polybiotest@rambler.ru

В современных условиях развития хлебопекарной промышленности изготовитель перед отправкой продукции в торговую сеть должен иметь полное представление об изменении структурно-механических характеристик мякиша хлебобулочных изделий в процессе хранения у потребителя.

Такие структурно-механические характеристики как твердость и эластичность мякиша являются прямыми показателями степени свежести или черствости хлебобулочных изделий, которые должны соответствовать срокам хранения, указанным в ТУ или ГОСТах. Структурно-механические характеристики мякиша могут определяться сенсорными методами с использованием осязания или инструментальными методами с использованием приборов пенетрометров или текстуроанализаторов [1].

Сенсорный органолептический метод оценки показателей качества готовых изделий в большей степени востребован на стадии отработки новой технологии и рецептуры изделий и проведения сравнительной оценки качества хлебобулочных изделий, разных изготовителей, например, на уровне национальной системы мониторинга качества – что в настоящее время осуществляется на платформе Роскачества.

Наибольшая оперативность и точность оценки показателей текстуры мякиша хлебобулочных изделий, а самое главное динамики их изменения в процессе хранения может быть обеспечена только с помощью инструментальных методов контроля.

Поэтому, целью настоящей работы является комплексное исследование структурно-механических свойств мякиша хлебобулочных изделий с разной продолжительностью хранения и разработка показателей для оценки степени свежести или черствости изделий.

Для оценки реологического поведения мякиша хлебобулочных изделий в процессе хранения использовались различные виды деформационного воздействия на подготовленные пробы мякиша и режимы их реализации, а также различные виды инденторов.

На основании проведенных исследований влияния продолжительности хранения батонов нарезных из муки пшеничной хлебопекарной высшего сорта, массой 0,4кг в течение 5сут. разработан способ подготовки пробы мякиша, представляющий собой цилиндр с размерами: диаметр 36мм и высота 20мм, а также установлена динамика усилия нагружения на инденторе при сжатии пробы мякиша в режимах обратимой деформации (при отсутствии

и наличии стадии релаксации возникающего механического напряжения) и необратимой деформации, характерные кривые которых приведены на рис.1.

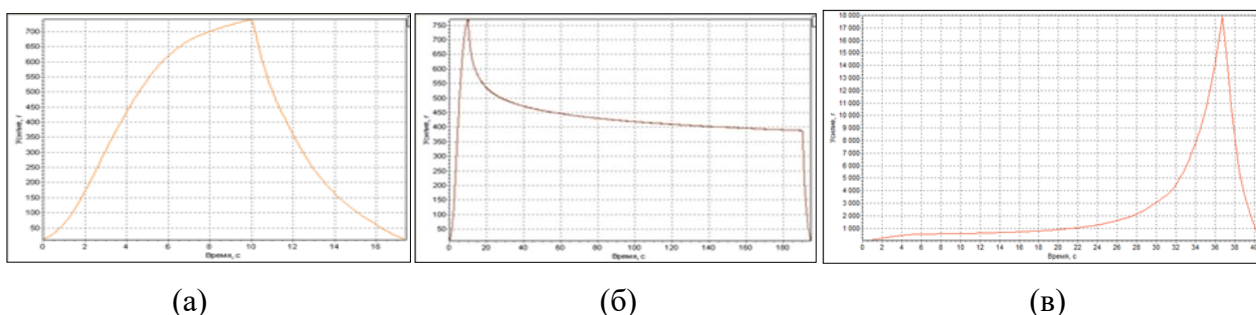


Рисунок 1 Динамика усилия нагружения на инденторе «Поршень Ø49» при сжатии мякиша на 25% от высоты пробы (обратимая деформация) - без стадии релаксации (а) и со стадией релаксации напряжения (б) и динамика усилия нагружения на инденторе «Цилиндр Ø36» при сжатии мякиша на 75% от высоты пробы (необратимая деформация) - (в)

Математическая обработка семейства диаграмм сжатия мякиша после хранения батонов нарезных через 10, 34, 58, 82, 106 и 130 часов хранения после выпечки позволила установить динамику показателей твердости, индекса твердости, прочности, модуля упругости, скорости релаксации напряжения и скорости черствения мякиша, а также количества энергии затрачиваемой при пластической деформации мякиша и количества энергии упругой деформации при восстановлении структуры мякиша после снятия нагрузки.

Таким образом, проведенные исследования с использованием различных видов деформации мякиша позволили разработать его реологический профиль, который включает целый комплекс показателей текстуры для оценки степени свежести или черствости хлебобулочных изделий в процессе хранения. Реологический профиль мякиша может использоваться как паспорт на данный вид изделия для управления хлебопекарными свойствами сырья и режимами работы технологического оборудования, с целью стабилизации потребительских показателей качества готовой продукции.

*Работа выполнена в рамках НИР ФГАНУ НИИХП по заданию Минобрнауки по теме:
№0593-2019-0005.*

1. Черных В.Я., Кононенко В.В., Максимов А.С. Влияние продолжительности хранения хлебобулочных изделий на показатели твердости и эластичности мякиша. Хлебопечение России, №2, 2020г, с.19-27.

Получение керамических полых стержней методом СВС-экструзии за счет использования вязкоупругих свойств продуктов синтеза

Production of ceramic hollow rods by SHS-extrusion by using the viscoelastic properties of synthesis products

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

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова

Российской академии наук, 142432, г. Черноголовка,

ул. Академика Осипяна, д.8

chij@ism.ac.ru

Настоящая работа направлена на решение проблемы, связанной с прямым получением методом СВС-экструзии в одну технологическую стадию компактных СВС-огнеупорных материалов и изделий на основе алюмомагниевого шпинели, модифицированной тугоплавкими частицами диборида титана.

В данной работе для прямого получения керамических огнеупорных материалов и изделий использовался метод СВС-экструзии, сочетающий процесс горения с последующим высокотемпературным сдвиговым деформированием продуктов синтеза. Перспективность использования этого метода обусловлена возможностью за десятки секунд проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формировать изделие заданного размера и формы в одну технологическую стадию, в том числе огнеупорные тигли и чехлы для высокотемпературных термопар. Новизна данной работы основывается на использовании эффекта «разбухания струи» и заключается в исследовании данного эффекта для получения компактных керамических огнеупорных СВС-материалов в условиях СВС-экструзии. Данный эффект хорошо известен в технологической практике переработки полимеров и основывается на наличии у материала вязкоупругих свойств. Однако для СВС-материалов ранее такой эффект описан не был.

В настоящей работе методом СВС-экструзии были получены огнеупорные керамические полые стержни на основе алюмомагниевого шпинели и диборида титана длиной до 100 мм и внешним диаметром 5, 6 и 7 мм. Изучены зависимости влияния технологических (давление прессования, время задержки, скорость движения плунжера пресса) и конструктивных (угол конической части матрицы, диаметр выходного отверстия, длина формирующего пояска) параметров на длину и качество получаемых изделий, на размеры структурных составляющих, фазовый состав, а также зависимость влияния массы исходной заготовки на внешний и внутренний диаметр получаемых изделий.

Показано, что при получении огнеупорных керамических полых стержней методом СВС-экструзии ключевыми параметрами являются скорость деформирования, время задержки перед приложением давления, а также длина формирующего пояска матрицы.

Показано, что полученные стержни имеют равномерное распределение фазовых и структурных составляющих по всей длине изделия.

СВС-экструзия открывает принципиально новый подход к организации технологических процессов получения компактных огнеупорных керамических материалов и изделий, что создает благоприятные условия для их широкого внедрения в металлургии. Организация процесса прямого получения таких изделий одну технологическую стадию методом СВС-экструзии позволит существенно сократить временные и экономические затраты на их производство.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-73-00235).

Проникновение ДНК в монослой гидрофобизированного полиэлектролита по данным поверхностной реологии

Penetration of DNA into the hydrophobic polyelectrolyte monolayer according to surface rheology

Чирков Н.С.¹, Михайлов А.В.¹, Власов П.С.¹, Носков Б.А.¹

¹*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,*

198504, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26

jinnhut@gmail.com

Несмотря на растущий интерес к двумерным наноструктурам из двухцепочечных молекул ДНК, образование таких структур на межфазной границе практически неизучено. Лишь недавно было обнаружено, что на поверхности растворов смеси ДНК с гидрофобизированными катионными полиэлектролитами образуется двумерная сетка из нитевидных агрегатов. Отсутствие на межфазной границе сфероидальных агрегатов ДНК/полиэлектролит, характерных для объёмной фазы, позволило предположить, что процесс образования фибриллярных агрегатов ДНК/полиэлектролит локализован в поверхностном слое.

В данной работе исследовано проникновение ДНК в нанесённый монослой гидрофобизированного катионного полиэлектролита – хлорида полидиаллилгексилметиламмония (ПДАГМАХ). Применение нескольких экспериментальных методов: поверхностной реологии, эллипсометрии, атомно-силовой микроскопии и ИК-спектроскопии поглощения-отражения, – позволяет выявить основные стадии образования смешанного адсорбционного слоя, сопровождающиеся немонотонными изменениями динамических поверхностных свойств. При начальном поверхностном давлении плёнки полиэлектролита, соответствующем области квазиплато на изотерме сжатия, наблюдается длительный индукционный период, исчезающий при уменьшении начального поверхностного давления. Это различие объясняется стерическими затруднениями, возникающими при взаимодействии ДНК с плотно упакованным монослоем полиэлектролита. Несмотря на отличия в механизме взаимодействия, микроморфология смешанной плёнки ДНК/ПДАГМАХ не зависит от начального поверхностного давления плёнки полиэлектролита. Полученные результаты дают новую информацию о процессе образования ДНК-содержащих наноструктур на межфазной границе, что может быть востребовано при разработке систем доставки генов и электронных устройств.

*Данная работа была поддержана грантом
Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00039).*

Нанотрубки галлуазита как сшивки в мицеллярной сетке

Halloysite Nanotubes as Crosslinks in Micellar Network

Шишханова К.Б., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские Горы, 1

kamilotik99@mail.ru

Червеобразные мицеллы ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водной среде получают из сферических мицелл путем добавления низкомолекулярной соли. Из литературы известно, что длинные червеобразные мицеллы, переплетаясь, могут образовывать трёхмерную сетку в растворе, придавая ему вязкоупругие свойства, которые характеризуются такими параметрами, как модулем упругости, вязкостью при нулевой скорости сдвига, временем релаксации и другими. Данные характеристики варьируются в зависимости от концентрации соли, ПАВ, pH среды, температуры. Поэтому червеобразные мицеллы широко используют как загустители с управляемыми свойствами в нефтедобыче, косметике, бытовой химии. Существует задача увеличения вязкоупругих свойств для расширения областей применения мицелл. В данной работе предлагается сшивать мицеллы природными нанотрубками галлуазита. Глина галлуазит - это легкодоступный нетоксичный материал, который представляет собой трубки наноразмеров. За счет того, что внутренняя и внешняя поверхности галлуазита различны, а соответственно и их физические свойства, их применяют в качестве наноконтейнеров с пролонгированным выходом. Таким образом, добавление нанотрубок в раствор червеобразных мицелл ПАВ может привнести в систему новые необычные свойства, а также улучшить вязкоупругие, являясь дополнительными сшивками между мицеллами.

Целью данной работы было создание объединённых систем червеобразных мицелл катионного ПАВ и нанотрубок галлуазита и изучение их свойств. Показано, что нанотрубки образуют устойчивые суспензии с мицеллами ПАВ и увеличивают вязкоупругие свойства сеток на порядки. Изучены изменения свойств и структуры совместных систем. Впервые было показано, что, варьируя заряд на поверхности нанотрубок, можно управлять силой взаимодействия в системе и менять ее свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 17-13-01535).

Реокинетические и морфологические особенности реакционного формирования ПКМ на основе ударопрочного сверхвысокомолекулярного ПММА. Модельные и прикладные аспекты.

Rheokinetic and morphological features of reaction forming PCM, based on impact-resistant superhigh-molecular weight PMMA: model and applied aspects

Шумский В.Ф., Гетманчук И.П., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

На основании экспериментальных данных по реологии дисперсий гидрофобного аэросила (A_m) в низкомолекулярной углеводородной среде рассмотрена возможность использования для таких дисперсий «мицеллярного» механизма формирования объемной структуры. Предложена модель такой структуры до, в процессе и после сдвигового деформирования, позволяющая интерпретировать экспериментальные данные по реологии дисперсных систем. Показано, что при реакционном формировании композиции ПММА–ПУ– A_m условия сдвигового деформирования системы соответствуют таковым, при которых возможна самоорганизация и фиксация коагуляционной реопексной структуры нанонаполнителя в бинарной матрице ПММА–ПУ в момент достижения ею очень высоких значений вязкости (гель-точки), когда диффузионные процессы практически будут заморожены. Предсказаны две концентрационные области аэросила A_m (до и после порога перколяции), где можно ожидать усиления механических характеристик ударопрочного ПММА. Проанализированы экспериментальные данные, касающиеся проблемы создания ударопрочного ПММА. Мы представляем эти данные в новом видении – с точки зрения самоорганизации под влиянием сдвигового поля, рассматривая систему ПММА–ПУ– A_m как полимерный композит, в котором матрицей является подвергаемый модифицированию ПММА, а дисперсной фазой – смесь ПУ с A_m (так называемый “органо-неорганический бинарный наполнитель”). Положительный результат – удалось получить ударопрочный ПММА с ударной вязкостью 24 кДж/м².

Течение псевдопластичной жидкости в канале с сужением и расширением

Shear-thinning fluid flow in a channel with contraction and expansion

Рощин Д.Е., Патлажан С.А.

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,

119991, Москва, ул. Косыгина 4

Рассматривается течение псевдопластичной жидкости в канале с сужением и расширением. Известно, что при низких числах Рейнольдса на выходе из зоны сужения формируются небольшие симметричные вихри (рис. 1а), размер которых возрастает при увеличении числа Рейнольдса (рис. 1б). При достижении критического числа Рейнольдса Re_{cr} течение становится асимметричным с образованием вихрей разного размера (рис. 1в). Такой переход называется бифуркацией. Нами исследовалось влияние динамического изменения вязкости псевдопластичной среды на особенности бифуркационных переходов.

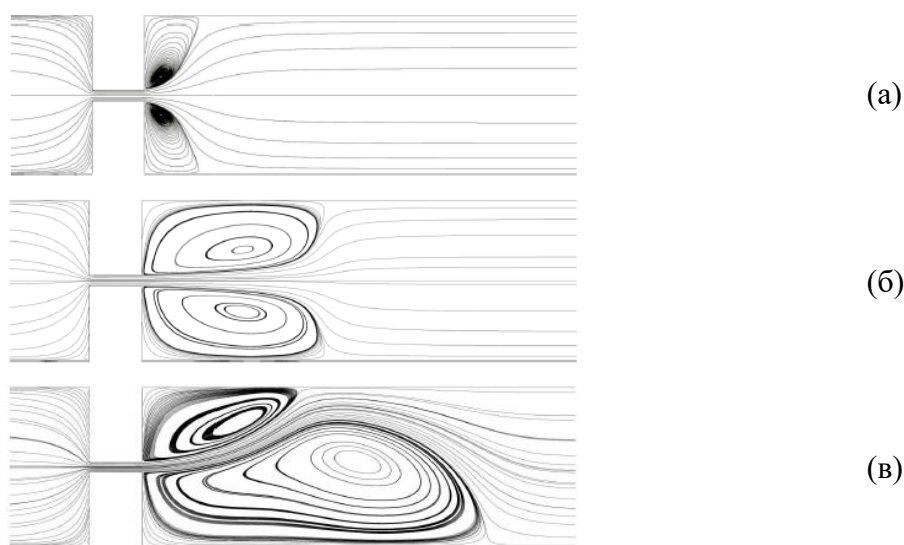


Рис. 1. Линии тока при течении псевдопластичной жидкости через канал с сужением расширением для различных относительных чисел Рейнольдса -

$$\frac{Re}{Re_{cr}} = 0.54 \text{ (а)}, 1 \text{ (б)}, 1.27 \text{ (в)}.$$

Течение такой среды исследовалось численно на базе вычислительной платформы OpenFoam. Изменение вязкости псевдопластичной среды моделировалось при помощи модели Каро-Ясуда: $\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})(1 + (\lambda\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}$, где $\dot{\gamma}$ скорость сдвига, а параметры η_{∞} , η_0 , λ и a соответствуют вязкой кривой, описывающей 0.2% водного раствора ксантановой камеди. Показатель степени n , определяющий угол наклона кривой вязкости, варьировался от 0 до 1. Число Рейнольдса определяли как $Re = uw\rho/\eta(\bar{\gamma})$, где $\eta(\bar{\gamma})$ – вязкость жидкости при $\bar{\gamma} = 2u/w$.

Бифуркационные диаграммы (зависимости размеров вихрей от числа Рейнольдса) для разных показателей степени n приведены на рис. 2. Видно, что при уменьшении n критическое число Рейнольдса Re_{cr} , после которого течение становится асимметричным, а размер вихрей перестает быть одинаковым, уменьшается. Такое поведение критического

числа Рейнольдса Re_{cr} говорит о том, что течение псевдопластичных сред менее устойчиво по сравнению с течением ньютоновских жидкостей.

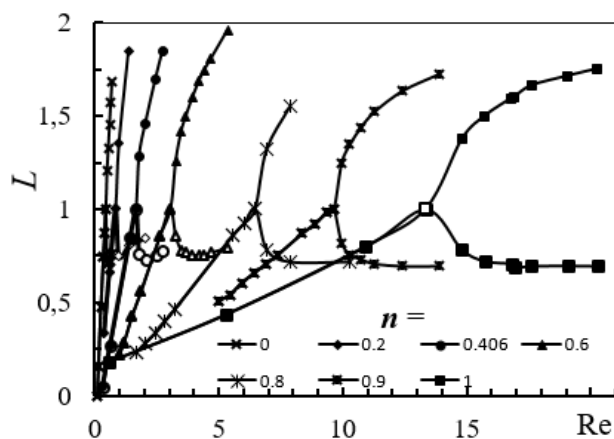


Рис. 2. Бифуркационные диаграммы для различных показателей степени n .

Исследовано также влияние длины узкой части канала и относительного сужения (отношения диаметра широкой и узкой частей канала) на величину критического числа Рейнольдса Re_{cr} . Показано, что увеличение длины узкой части канала приводит лишь к увеличению размера вихрей в точке бифуркации, в то время как изменение относительного сужения уменьшается как величина критического числа Рейнольдса, так и размер вихрей в точке бифуркации. Влияние относительного сужения на величину Re_{cr} объясняется тем, что при уменьшении диаметра узкой части канала возрастает градиент скорости на выходе в узкую часть канала, что в свою очередь оказывает существенное влияние на падение вязкости, а вместе с этим и на устойчивость течения.

Также изучена зависимость гидродинамического сопротивления псевдопластичных жидкостей от числа Рейнольдса для различных геометрических параметров канала. Обнаружено, что данная зависимость имеет экстремум, положение которого близко к значению критического числа Рейнольдса. Данный факт дает возможность измерять величину Re_{cr} в зависимости от геометрических параметров фильеры и характеристик псевдопластичных сред. Погрешность этого метода измерений составляет 20 %, однако виду его сравнительной простоты, такая точность является оправданной.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты № 18-29-17072-мк и 18-53-15013) и субсидиями на выполнение государственных заданий ФИЦ ХФ РАН (тема № 0082-2019-0005).



ООО «НПК Научприбор»

Комплексное оснащение аналитических лабораторий и классов специального назначения. Поставка металлодетекторов и магнитометров.

Компания является официальным партнером:

- Netzsch Gerätebau GmbH (Германия) - лидера в производстве аналитического оборудования.
- Vallon GmbH (Германия) – ведущего производителя металлодетекторов и геолокаторов. На базе компании действует сертифицированный сервисный центр Vallon

Наши заказчики: Академия наук, университеты, НИИ, Государственные учреждения.

Большой опыт работы в России и за рубежом.



SPC Nauchpribor Ltd

Complex equipment for analytical laboratories and special-purpose classes.

Supply of metal detectors and magnetometers.

The company is an official partner:

- Netzsch Gerätebau GmbH (Germany) - a leader in the production of analytical equipment.
- Vallon GmbH (Germany) - a leading manufacturer of metal detectors and geolocators. A certified Vallon service center operates on the basis of the company

Our customers: Academy of Sciences, universities, research institutes, government agencies.

Extensive work experience in Russia and abroad



Тел: +7499-650-54-59, npk.nauchpribor@gmail.com, www.nauchpribor.com



Фильера – комплектующее изделие, входящее в состав оборудования для формования химических нитей и волокон. Отрасль промышленного производства химических волокон динамично развивается, на рынке образуются новые предприятия. В отличие от предприятий химволокон предыдущих лет, которые являлись промышленными гигантами, среди новых довольно много небольших предприятий, еще не наработавших своего опыта в эксплуатации весьма «капризного» оборудования. Часто приобретенное оборудование комплектуется некоторым количеством фильер, но позже появляется необходимость в обновлении парка фильер: либо фильеры вырабатывают свой ресурс и необходим полный аналог имеющимся, либо необходимы фильеры другой модификации.

Из многолетнего опыта работы с предприятиями химических волокон, очевидно, что для формования каждого нового вида волокна требуется своя, оригинальная фильера. При этом разработка и изготовление этой новой фильеры зачастую требует принципиально новых инженерных решений.

Фильера для формования химических нитей и волокон внешне довольно простое изделие. Однако, с учетом ее функционального назначения, режимов эксплуатации и технологии изготовления, это изделие становится весьма нетривиальным. Специалисты, имеющие дело с фильерой, должны глубоко понимать особенности этого изделия на всех этапах «жизненного цикла» фильеры.

Конструкция и качество фильеры оказывают решающее влияние на структуру и качество получаемого волокна, а значит и на экономическую эффективность самого химического производства нитей и волокон. Каждый из технических параметров фильеры имеет глубокую смысловую связь с процессом получения волокна.

В ходе эксплуатации фильера подвергается регулярной очистке (регенерации). В это время фильера подвергается жесткому внешнему воздействию: высокие температуры обжига фильер, агрессивные среды промывки, а также случайные механические, ударные нагрузки. То есть в сфере применения фильера одновременно и «тонкий инструмент», и «прочное» изделие.

Функциональная значимость фильеры в тонком физико-химическом процессе формования и жесткие условия эксплуатации определяют высокие технические требования к ее параметрам.

Основными техническими параметрами фильеры являются количество капилляров и схема их расположения (схема перфорации), диаметр и высота капилляра, форма продольного профиля формирующего отверстия, точность и повторяемость размеров

отверстия, шероховатость поверхности капилляра и заходного отверстия, шероховатость выходной поверхности, микродефекты рабочих поверхностей. Именно эти параметры, а чаще их сочетание влияют на качество формируемого волокна, на стабильность процесса формования.

С точки зрения машиностроения фильеры являются высокоточным изделием. Для них характерны малые исполнительные размеры элементов конструкции (диаметры капилляров для различных классов фильер от 20 мкм до 1200мкм) и высокая точность капилляра (предельные отклонения по диаметру капилляра от 1 до 6 мкм).

Огромное разнообразие технологий формования химических нитей и волокон, различных ассортиментов волоконной продукции требует такого же разнообразия фильер. Динамика развития отрасли химических волокон, разработка новых технологических процессов диктует новые требования изготовителю фильер, а также требует разработки совершенно новых установок формования.

ООО «ФТМ» находится в состоянии постоянного обновления ассортимента выпускаемых фильер, освоения новой продукции, в том числе разработки и изготовления узлов, агрегатов и полноценных установок для формования волокон.

Уникальные технологии, используемые при производстве фильер, вполне применимы и для непрофильной продукции, там, где, как правило, нужны высокоточные каналы для истечения различных сред – жидких с малой и большой вязкостью, газообразных. В современных условиях это придает лучшую устойчивость, стабильность производству, а также способствует собственному развитию предприятия.

ООО «ФТМ» приглашает к сотрудничеству всех заинтересованных лиц и специалистов в сфере формования волокна.

Контактная информация

121357, Россия, г. Москва, ул. Вере́йская, д.29, стр. 42

ИНН 7731444043, КПП 773101001,

e-mail: vafadar@mail.ru,

тел. 8-926-389-75-88

Генеральный директор Гусейнов Вафадар Исаевич

СПИСОК АВТОРОВ

А

Arinstein A.	14	Власов П.С.	133, 195
Аверичев О.А.	20	Возняковский А.П.	162
Аверкиев С.В.	83	Волков А.В.	48
Аверкин Д.В.	144	Вольфсон С.И.	127
Адамян А.Н.	144	Воронько Н.Г.	50
Азанов М.В.	22	Вшивков С.А.	52, 160
Андрианова Я.В.	24	Вяткина М.А.	182
Анисимова С.В.	27, 96, 155		

Анохина Т.С. 48

Антонов С.В. 39

Аринина М.П. 29, 76

Артыкова Д.М.-К. 31

Ахметов А.Т. 33

Б

Бабичева Т.С. 36

Бадамшина Э.Р. 149, 177

Бажин П.М. 20, 37, 87, 172, 193

Бартенева А.Г. 122

Безруков Н.П. 39

Белоусов С.И. 94

Боброва Т.А. 103

Борисов И.Л. 48

Быков А.Г. 141, 179

Быкова Н.Ю. 41

В

Vasilyev G. 18

Vikhansky A. 16

Вагнер С.А. 142

Варфоломеева Л.А. 44, 166

Василевский В.В. 48

Веселов И.В. 54

Виноградов М.И. 46, 76, 105, 139

Г

Гамлицкий Ю.А. 54, 56

Гегель Н.О. 58

Герасименко П.С. 60, 92

Герасин В.А. 71, 164

Гервальд А.Ю. 180, 189

Гетманчук И.П. 197

Говоров В.А. 62, 63

Голова Л.К. 22, 46, 105, 139

Горбунова И.Ю. 65

Гостев А.И. 66

Григорьев Б.С. 68

Грищук А.А. 149

Гуменный И.В. 70

Гусева М.А. 71

Д

Денисова Ю.И. 29

Деркач С.Р. 50, 85

Дьяченко Л.Р. 22

Е, Ж

Elyukhina I. 16

Евтушенко А.М. 72

Елисеев А.А. 68

Ерлан Г.Е. 74

Ермагамбетова А.Д.	74	Кузин М.С.	44, 60, 92, 115, 166
Әбеу Н.	138	Кузнецов Н.М.	94
Жолобов В.В.	124	Кузнецова О.П.	168
		Кузьмина С.Н.	96
З		Куличихин В.Г.	31, 78
Zussman E.	18	Курбатов В.Г.	98
Замятин А.А.	107	Курганов А.А.	100
Запорников В.А.	76	Курочкина В.С.	36
Зверев Ф.С.	124	Кутузова Э.Р.	175
Зуев К.В.	78, 166	Кучина Ю.А.	50
И		Л	
Иванов В.С.	80	Левин Д.М.	83
Игнатова Т.Д.	197	Левицкая А.В.	27
Ильин С.О.	82	Ленченкова Л.Е.	33
Исаков Н.А.	141	Лобан О.И.	101
		Локонов А.Н.	62
К		М	
Калинин А.В.	162	Майданова Н.В.	103
Калита А.Г.	120	Макаров И.С.	22, 46, 76, 105, 139
Канатьева А.Ю.	100	Маклакова А.А.	44
Карабанов И.С.	66	Маковецкий А.А.	107
Карабельская О.А.	83	Максимов А.С.	110
Кербер М.Л.	65	Малкин А.Я.	92, 112
Колотова Д.С.	50, 85	Менделеев Д.И.	164
Константинов А.С.	87, 193	Мешков И.Б.	116
Королев А.А.	100	Миляева О.Ю.	113, 141
Костюк А.В.	39	Миронова М.В.	115, 116
Косянчук Л.Ф.	197	Митюков А.В.	62, 89, 118
Котомин С.В.	89, 134	Михайлов А.В.	133, 141, 195
Кочерга А.Б.	54	Михайлов П.А.	78, 120
Крамарев Д.В.	90	Молчанов В.С.	185, 196
Крашенинникова И.Г.	72	Мудрук В.И.	56
Крючков И.А.	65	Мусабеков К.Б.	31, 74
Кудрявцев Я.В.	29		

Н

Неверовская А.Ю.	162
Некрасова Н.В.	122
Несын Г.В.	124
Никифоров А.А.	127
Новосадов В.С.	128, 131
Носков Б.А.	113, 133, 179, 195

О

Обидин И.М.	134
Олихова Ю.В.	101
Онучин Д.В.	65
Осипова Н.И.	136
Оспанова Ж.Б.	138
Отвалко Ж.А.	162

П

Павликова С.М.	155
Пальчикова Е.Э.	139
Панаева М.А.	141
Патлажан С.А.	142, 198
Пахомов П.М.	24, 144
Перепелицина Е.О.	177
Петрова Т.В.	147
Плуталова А.В.	136, 180, 189
Подвальная Ю.В.	115, 149
Полежаев А.В.	147
Полунин С.В.	65
Пономарев И.И.	44, 151, 166
Попова Т.П.	100
Прокопов Н.И.	180, 189
Пронин Д.С.	152
Прут Э.В.	168
Пугачёва Т.А.	98

Р

Разина Т.Ф.	154
Рафикова А.Р.	113
Ринберг Р.	127
Рогожин А.Е.	155
Рожков А.Н.	157
Романенко Ю.Н.	103
Романова Л.Б.	177
Рощин Д.Е.	142, 198
Русинова Е.В.	52, 160
Ряховский Д.В.	107

С

Simon S.	85
Сивцов Е.В.	66, 162
Сидорова А.О.	164
Скворцов И.Ю.	44, 60, 92, 115, 166
Смирнова Н.М.	39
Смыковская Р.С.	168
Смыслов А.Г.	170
Соколова Л.В.	152, 187
Солодилов В.И.	147, 182
Спиридонова Е.В.	27
Столин А.М.	20, 37, 87, 172, 193
Столин П.А.	37
Субботин А.В.	92, 174
Суриков П.В.	184

Т

Тажибаева С.М.	74
Тазюков Ф.Х.	175
Тарасов А.Е.	115, 149, 177
Телин А.Г.	33
Тимошен К.А.	179

Томс Р.В.	136, 180, 189
Третьяков И.В.	182
Тюсюпова Б.Б.	74

Ф

Фам К.З.	184
Фахреева А.В.	33
Филиппова О.Е.	185, 196
Френкин Э.И.	116

Х

Хао У.	185
Харламов В.Н.	58
Хижняк С.Д.	24, 144
Хлебникова О.А.	122
Хрусталеv А.Н.	187

Ч

Чвалун С.Н.	94
Черникова Е.В.	136, 180, 189
Черных В.Я.	41, 191
Чижииков А.П.	193
Чирков Н.С.	133, 195

Ш

Шамбилова Г.К.	139
Шабеко А.А.	116
Шиповская А.Б.	36, 58
Ширяева В.Е.	100
Шишханова К.Б.	196
Шклярук Б.Ф.	71
Шумилов Ф.А.	162
Шумский В.Ф.	197